

DIE PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN GRUNDLAGEN DER BIOLOGIE

MIT EINER EINFÜHRUNG IN DIE GRUNDBEGRIFFE
DER HÖHEREN MATHEMATIK

VON

DR. PHIL. E. EICHWALD UND **DR. PHIL. A. FODOR**
EHMALIGER ASSISTENT ERSTER ASSISTENT
AM PHYSIOLOGISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT HALLE A. S.

MIT 119 ABBILDUNGEN UND 2 TAFELN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1919

ISBN-13: 978-3-642-89308-7 e-ISBN-13: 978-3-642-91164-4
DOI: 10.1007/978-3-642-91164-4

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1919 by Julius Springer, Berlin.

Geleitwort.

Die biologische Forschung hat sich von der rein beschreibenden Form von Lebensvorgängen aller Art immer mehr dem tief schürfenden Versuche zugewandt. Die Fragestellungen verließen mehr und mehr allgemeine Probleme. Sie wurden immer einfacher und schärfer umgrenzt. Vorstellungen des Chemikers, des Physikers und des physikalischen Chemikers ragen überall tief in die ganze Stellungnahme des modernen Biologen zu den Geschehnissen in den Zellen hinein. Wir suchen die gewaltige Fülle von chemischen und physikalischen Vorgängen, die kreuz und quer durcheinander laufen, zu entwirren. Machtvoll strebt die Forschung vorwärts. Das Rüstzeug des Chemikers, des Physikers und des physikalischen Chemikers ist erforderlich, um mit vollem Erfolg an den laufenden Forschungen der Biologen teilzunehmen oder ihren Ergebnissen mit Verständnis zu folgen. Für die chemischen Grundlagen fällt es nicht schwer, die geeigneten Führer in der Literatur zu finden. Eine Reihe guter Lehrbücher der physiologischen Chemie stehen zur Verfügung. Bedeutend schwieriger ist es vor allem für den Studierenden, die ebenso wichtigen, exakten Grundlagen jener Gesetze der Physik und der physikalischen Chemie zu sammeln, die zur klaren Erfassung bestimmter Zellvorgänge unentbehrlich sind. Sie sind zerstreut. Vor allem ist gerade hier ein guter Führer notwendig, damit die Anwendungsweisen der einzelnen Gesetze klar erkannt werden. Das vorliegende Buch wird in diesem Sinne großen Nutzen stiften. Zugleich wird es die wichtige Aufgabe erfüllen, diejenigen zu warnen, die da glauben, die Vorbildung der Biologen und im besonderen der Mediziner kürzen zu können! Jede Seite des folgenden Buches zeigt, wie tief derjenige in die Grundlagen der Chemie und Physik einzudringen hat, der der biologischen Wissenschaft mit Erfolg folgen will.

Halle a. S., den 25. Februar 1919.

Emil Abderhalden.

Vorwort.

Der von uns gefaßte Entschluß, ein Buch über die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie, und zwar mit einer Einführung in die Begriffe der höheren Mathematik herauszugeben, wurzelt vornehmlich im folgenden Beweggrund: Es ist ein Verständnis physikalisch-chemischer Vorgänge ohne Vorkenntnisse in der Infinitesimalrechnung kaum denkbar, da bestimmte Teilgebiete dieser Disziplin, wie z. B. die Thermodynamik oder die Reaktionskinetik ohne mathematische Behandlung, oder selbst unter Zuhilfenahme der uns von der niederen Analysis gebotenen Mitteln, auf ein populärwissenschaftliches Niveau herabsinken würden. Andererseits geben wir uns über den sehr begrenzten Wert einer knappen Anleitung, wie sie dieses Buch bringt, wohl Rechenschaft. Wir sind uns der Tatsache genau bewußt, daß sie höchstens zwei Zwecke erfüllen kann: erstens eine Auffrischung bereits früher erworbener Kenntnisse in der Differential- und Integralrechnung, zweitens einen Hinweis auf jene Gebiete dieser letzteren Wissenszweige, die in diesem Buche Anwendung gefunden haben. Wir geben uns jedoch keinen Illusionen hin und möchten hier betonen, daß eine genaue Beherrschung der Infinitesimalrechnung ohne gleichzeitige Möglichkeit vielfältiger Übungen ebensowenig zu erreichen ist, wie etwa die der Klaviertechnik vom bloßen Zuhören und Zusehen. Unsere Aufgabe bestand somit lediglich darin, die erste Anregung zu geben, wir müssen es jedoch dem Leser überlassen, seine ersten Bestrebungen zu verwirklichen und zum Selbstunterricht Zuflucht zu nehmen. Zu diesem Zwecke dürfte das Buch von Nernst-Schönfliess (Mathemat. Behandlung der Naturwissenschaften) gute Dienste leisten, ebenso die Einführungen der Sammlung Göschen, wo auch sehr wertvolle Aufgabensammlungen in der Differential- und Integralrechnung erschienen sind. Für jene Leser, denen das Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von E. Abderhalden, zugänglich ist, möge der IX. Band dieses Werkes empfohlen werden, wo sie eine von uns selbst geschriebene Einführung in die mathematische Behandlung biologischer Probleme vorfinden.

In den vier Hauptabschnitten dieses Buches wollten wir sodann den Gesichtskreis des Lesers in den breiten Zusammenhängen theoretisch-naturwissenschaftlicher Fragen mit den Problemen der Biologie erweitern. Wie sollte jemand den Kernfragen in der Kolloidchemie — für den Biologen eins der wichtigsten Teilgebiete der modernen Chemie — mit vollem Verständnis entgegengetreten, wenn er die Molekulartheorie nicht kennt, die wiederum ohne Kenntnis der Theorie der Gase, der Avogadro'schen Lehre, der Gesetze der verdünnten Lösungen usw. nicht begreifbar ist? Gerade um diese großen Assoziationen des wissenschaftlichen Denkens darzustellen, haben wir die von uns gegebene Darstellung für notwendig gefunden, und damit denken wir uns auch die Existenzberechtigung eines neuen Buches auf diesem Gebiete von

diesem Standpunkte aus gerechtfertigt. Es war uns nicht darum zu tun, eine Biochemie der Zellen oder Gewebe zu schreiben, sondern vorzüglich jene naturwissenschaftlichen Probleme zu beleuchten, die für die Erklärung physikalisch-chemischer Prozesse in lebenden Organen eine Grundlage bieten. Daß wir, sofern es der Raum gestattete, auf die Lebensvorgänge selbst hingewiesen haben, wird man in Anbetracht des verfolgten Zieles selbstverständlich finden.

Ebenso ist es begreiflich, daß wir auf eine erschöpfende Behandlung der Methoden kein Gewicht gelegt haben und zumeist nur in jenen wenigen Fällen zur Beschreibung einer Methode geschritten sind, in welchen die bekannten Lehrbücher der allgemeinen und physikalischen Chemie Lücken aufweisen. So fanden wir es z. B. überflüssig, die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung usw. näher auseinanderzusetzen, da sie in den Einleitungen der meisten Lehrbücher der allgemeinen Chemie aufzufinden sind.

So möge denn dieses Buch als anregende Einführung dienen zunächst dem Biologen, der eine exakte Behandlung seines Wissensgebietes anstrebt, dem Chemiker, der sich mit biochemischen Fragen befaßt und allen denjenigen, die diesem in Entwicklung begriffenen Gebiet ein Interesse entgegenbringen!

Herrn Prof. Sörensen, Kopenhagen, danken wir bestens für die entgegenkommende Überlassung seiner Tabelle der Wasserstoffionenmessung.

Unserem Verleger, Herrn Julius Springer, sei für das außerordentlich rasche und exakte Fertigstellen dieses Buches unter den herrschenden schwierigen Verhältnissen auf das beste gedankt.

Halle a. S., Februar 1919.

E. Eichwald.

A. Fodor.

Inhalt.

	Seite
Einleitung von Egon Eichwald	1
I. Die Methoden der Biologie	1
Chemische Methoden	3
Physikalische Methoden	4
Mathematische Methoden	5
Die physikalische Chemie	5
Atomistische und thermodynamische Betrachtungen	6
Die Modelle	7
II. Einführung in die mathematischen Grundbegriffe	10
1. Funktionentheorie und analytische Geometrie	10
Der Funktionsbegriff	10
Variable und Konstante	10
Die analytische Geometrie	12
Die Gerade	14
Die naturwissenschaftliche Bedeutung linearer Funktionen	17
Der Kreis	18
Die Parabel	19
Die Ellipse	20
Die Hyperbel	22
Koordinatentransformationen	23
Die Asymptotengleichung der gleichseitigen Hyperbel	24
Einteilung der Funktionen	25
Die ganzen rationalen Funktionen	26
Rationale gebrochene Funktionen. Partialbruchzerlegung	27
Irrationale und transzendente Funktionen	29
Grenzwerte. Die Basis der natürlichen Logarithmen	30
2. Differentialrechnung	32
Der Differentialquotient	34
Einige Sätze über Differentialquotienten	35
Differentialquotient von x^n	37
Differentiation der gebrochenen rationalen Funktionen	40
Differentialquotient des Produktes und Quotienten	40
Differentiation irrationaler Funktionen	42
Differentiation transzendenter Funktionen	44
Die Exponentialfunktion	46
Differentiation der trigonometrischen Funktionen	47
Das Tangentenproblem. Maxima und Minima	48
Der zweite Differentialquotient	52
Beschleunigung. Konkavität, Konvexität und Wendepunkte von Kurven	53
Die abgeleiteten Funktionen und das Differential	55
Partielle und totale Differentiale	56
Die Reihe von Mac Laurin	59
3. Integralrechnung	61
Die Integrationskonstante	62
Integration einer Summe oder Differenz der ganzen rationalen Funktionen	65
Integration durch Substitution	67
Die Zerlegungsmethode	69
Die partielle Integration	70
Geometrische Bedeutung des Integrals	71

	Seite
Bestimmte Integrale	73
Das Integral als Summe	75
Die Integration eines vollständigen Differentials	77
I. Zustand der Materie von A. Fodor	79
1. Der gasförmige Zustand	79
Das Gesetz von Boyle	80
Das Gesetz von Gay-Lussac	80
Zustandsgleichung der Gase	81
Begriff des idealen Gases	82
Kondensationserscheinungen	84
Kinetische Theorie	87
Das Gesetz von Avogadro	88
Einführung der Gaskonstante	90
Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase	91
Spezifische Wärme der Gase	91
Weitere Ergebnisse der kinetischen Theorie	93
Ermittlung der Avogadroschen Zahl N	95
Die Zustandsgleichung von van der Waals	96
Die Eigenschaften des kritischen Punktes und die analytische Herleitung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände	99
2. Der flüssige Zustand	101
Die Verdampfung	102
Die Verdampfungswärme	106
Die Oberflächenspannung	109
Viskosität. (Innere Reibung der Flüssigkeiten)	114
3. Die Krystallstruktur	115
Grundgesetze der Krystallographie	117
Theorie der Raumgitter	119
Die Symmetrieklassen	120
Das reguläre System	120
Das tetragonale System	123
Das hexagonale System	124
Das rhombische System	125
Das monosymmetrische System	125
Das asymmetrische System	126
Weiteres über Raumgitter	126
Die optischen Eigenschaften der Krystalle	132
Chemische Zusammensetzung und Krystallform	136
4. Der feste Zustand	138
Das Schmelzen und Erstarren	139
5. Der disperse Zustand.	144
Einleitung.	144
Gasgemische	149
Flüssigkeitsgemische	150
Dampfspannung flüssiger Gemische und die fraktionierte Destillation	151
Feste Gemische	153
Der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von Gemischen	154
6. Die verdünnten Lösungen	156
Der osmotische Druck	156
Pfeffers Befunde	157
Theorien des osmotischen Druckes	157
Ergebnisse von Pfeffers Versuchen	158
Die Gesetze von Raoult	158
Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Dampfdruck- erniedrigung, ferner die Beziehung letzterer zu der Gefrierpunktdepres- sion und der Siedepunkterhöhung	159
Das Gesetz von van t'Hoff	161
Diffusion eines gelösten Stoffes	162
Osmotischer Druck und Assoziation bzw. Dissoziation	164
Das Massenwirkungsgesetz	166

	Seite
Die Ionentheorie	172
Die Gesetze von Faraday	172
Die Überföhrungszahl	173
Die Leitfähigkeit.	175
Die elektrolytische Dissoziation	176
Die allgemeinen Eigenschaften der Ionen.	177
Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytische Dissoziation	179
Die Stärke der Säuren und Basen	181
Die Dissoziationskonstante des Wassers und die hydrolytische Dissoziation	183
Stufenweise Hydrolyse	187
Beeinflussung schwacher Säuren und Basen durch die Gegenwart ihrer Dissoziationsprodukte.	189
Regulatoren (Puffer)	190
Indikatoren	194
Methoden zur Bestimmung der wahren Azidität	197
Die amphoteren Elektrolyte.	198
Methode zur Messung der Affinitätskonstanten der Säuren und Basen	202
2. Die Erscheinungen an Grenzflächen	207
Die Adsorption	208
Beeinflussung der Oberflächenspannung durch gelöste Stoffe	210
Adsorption in Lösungen	212
Das Absorptionsgesetz	214
Das Verteilungsgesetz	215
Die Adsorptionsisotherme	216
Potentialdifferenz an der Grenze zweier Phasen	223
Das Lösungspotential der Adsorbentien.	224
Das Adsorptionspotential	225
Elektrokinetische Vorgänge	226
Die Elektroendosmose	227
Kataphorese	227
8. Die kolloiden Systeme	230
Theorien der Dispersion. Die Entstehung kolloider Systeme	232
Energetische Dispersionstheorien	236
Theorie von Noyes-Nernst	239
Die Bedeutung der Korngröße für die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Stoffes	240
Peptisation	242
Gallerten	243
Die Hydrattheorie	247
Einteilung der kolloiden-Lösungen nach der Formart der dispergierten Phase	250
Die Größenordnung kolloider Teilchen	251
Die optischen Eigenschaften kolloider Lösungen	252
Die Lichtabsorption kolloider Lösungen	255
Viskosität der kolloiden Lösungen	256
Die Oberflächenspannung kolloider Lösungen	259
Adsorptionserscheinungen	259
Die Beständigkeit der Sole	262
Eiweißkörper	268
Quellung	273
Die Brownsche Bewegung	276
Messung der Brownschen Bewegung	280
Gesetze der Brownschen Bewegung	280
Die Gleichung von Einstein und Smoluchowski	282
II. Atomtheorie und Strukturlehre von Egon Eichwald	286
1. Chemische Elemente und Atome	286
Das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen	286
Die Regel von Avogadro	287
Das Dulong-Petitsche Gesetz	288
Das periodische System der Elemente	290
Neuere Formen der periodischen System	292

	Seite
Die Isomorphie	294
Die Elektronentheorie	294
Die Umwandlung der Elemente	295
2. Die Strukturlehre	297
Metamerie und Isomerie	298
Die dualistische und die unitarische Theorie	298
Die Typentheorie und die Valenzhypothese	300
Die mehrfachen Bindungen und die Benzoltheorie	301
Die Strukturformeln	304
Das asymmetrische Kohlenstoffatom	305
Racemate und Konglomerate	307
Die Spaltung von Racemkörpern	308
Die Konfiguration und die Waldensche Umkehrung	312
Neuere Gesichtspunkte	314
Probleme der anorganischen Chemie	315
Die Theorie der wechselnden Valenzen und die Verbindungen erster Ordnung	317
Die Nebervalenzen und die Verbindungen zweiter Ordnung	317
Die Koordinationslehre	319
Das Kohlenstoffatom	321
3. Die Eigenschaften der Stoffe in ihrer Abhängigkeit vom Bau des Moleküls	322
Dichte und Molekularvolumen	324
Molekularrefraktion	327
Die spezifische Wärme	332
Drehung der Polarisations ebene	333
Die Farbe	335
Konstitution und physiologische Wirkung	338
III. Die Kinetik der chemischen Reaktionen von A. Fodor	341
1. Reaktionen im homogenen System	340
Die Reaktion erster Ordnung	340
Die Reaktion zweiter Ordnung	343
Gleichgewichtsreaktion erster Ordnung	344
Gleichgewichtsreaktion zweiter Ordnung	346
Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur	347
Katalysatoren und Fermente	350
Katalytische Reaktionen im homogenen System	354
Autokatalyse. Negative Katalyse	356
2. Reaktionen im heterogenen System	357
Katalytische Vorgänge im heterogenen System	357
Das makroheterogene System von Nernst-Brunner	359
Die Katalyse der Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Platin im makroheterogenen und mikroheterogenen System	360
3. Die Fermentvorgänge	362
Spezifität der Fermentwirkungen	363
Kolloidnatur der Fermente	365
Kinetik der Fermentwirkung	368
Invertin	370
Polypeptidasen	371
Abhängigkeit der Fermente von der Wasserstoffionenkonzentration	375
Schlußfolgerungen	377
IV. Die Lehre von der Energie von Egon Eichwald	380
1. Der erste Wärmesatz	380
Die Geschichte der Thermodynamik	381
Der erste Wärmesatz	382
Das mechanische Wärmeäquivalent	384
Die Thermochemie	385
Konstante Wärmesummen	387
Die Thermochemie der Elektrolyte	388
Wärmetönung und Temperatur	389

	Seite
Die Energetik der Organismen	391
Der respiratorische Koeffizient	392
Die Atmung	394
Die Energetik des Muskels	397
Rhythmische Prozesse	401
Die Auslösung	404
2. Der zweite Wärmesatz	405
Die maximale Arbeit	406
Die reversiblen Prozesse	408
Der Carnotsche Kreisprozeß	409
Die adiabatische Ausdehnung	410
Die allgemeine Carnotsche Ableitung	411
Die Zusammenfassung der beiden Hauptsätze	413
Die Verdampfungswärme	413
Der Schmelzpunkt des Eises	415
Die Entropie	416
Die Verdampfungswärme, abgeleitet mit Hilfe der Entropie	419
Die Vermehrung der Entropie	420
Entropie und Wahrscheinlichkeit	422
Die absolute Temperatur	424
3. Anwendungen der Thermodynamik	425
Isotherme Destillation	425
Osmose	427
Molekulare Gefrierpunktniedrigung	428
Das Gibbs'-Thomsonsche Gesetz	430
Phasenregel	431
Mehrfache Punkte und vollständige Gleichgewichte	434
Die maximale Arbeit unvollständiger Reaktionen	435
Das Gesetz der Massenwirkung, abgeleitet nach van t'Hoff	435
Die Reaktionsisochore	438
Das Prinzip von Le Chatelier	439
Quantitative Anwendungen der Reaktionsisochore	440
Das Maß der Affinität	443
Die Berechnung der maximalen Arbeit	444
Das Nernstsche Theorem	446
Die experimentelle Messung der Affinität	447
Berechnung der Affinität in kondensierten Systemen	448
Gasreaktionen	450
Die chemischen Konstanten	451
Die Näherungsformel und ihre Verwendung	452
Die Dissoziation des Wasserdampfes	454
Heterogene Systeme	455
Die biologische Bedeutung der freien Energie	456
4. Elektrochemie	459
Die thermodynamische Theorie	460
Die Nernstsche Theorie	464
Die Einzelpotentiale	468
Die bioelektrischen Ströme	475
Die Membrantheorie	478
Die Nernstsche Erregungstheorie	482
Die Akkomodation	485
Haut- und Drüsenströme	486
5. Die Photochemie	487
Die Bedeutung der Lichtfarbe	488
Aktinometer	489
Elektrische Aktionometer	490
Photochemische Reaktionen biologisch wichtiger Stoffe	490
Photodynamische Erscheinungen	493
Chemische und optische Sensibilisierung	494
Das Chlorophyll	496
Die Extinktion	498
Kinetik photochemischer Reaktionen	499

Einleitung.

I. Die Methoden der Biologie.

Auf allen Gebieten der Naturwissenschaften finden wir im Verlauf der letzten Jahrzehnte ein ständig wachsendes Interesse an philosophischer Begründung. Damit in engem Zusammenhang steht aber, daß man sich mehr und mehr Klarheit zu schaffen sucht über die hauptsächlichsten Methoden, die bei der naturwissenschaftlichen Forschung verwendet werden, über ihre Tragweite und vor allem über ihre Verwendungsfähigkeit auf den einzelnen Spezialgebieten.

Eine solche methodologische Untersuchung dürfte aber für keine Einzelwissenschaft in dem Maße notwendig sein, wie für die Biologie. Bereits eine oberflächliche Betrachtung zeigt, daß hier in der Tat die verschiedenartigsten Denk- und Forschungsmethoden noch unvermittelt nebeneinander stehen. In Chemie und Physik dagegen finden wir, so große Unterschiede auch über die grundlegenden Theorien mitunter vorkommen mögen, überall die gleiche Art, chemische und physikalische Fragen anzugreifen. Diese Sonderstellung der Biologie ist offenbar bedingt durch die außerordentliche Mannigfaltigkeit und Komplikation der an der lebendigen Substanz festzustellenden Erscheinungen, eine Mannigfaltigkeit, die die verschiedenartigsten Ausgangspunkte der Betrachtung zuläßt. Und da wir zugeben müssen, daß es einseitig wäre, eine dieser Methoden als die einzig berechnigte hinzustellen, so ist es notwendig, bevor wir die Verwendung einer bestimmten Methode, der physikalisch-chemischen beschreiben, in einem orientierenden Überblick wenigstens die wichtigsten der überhaupt zur Anwendung kommenden zu erörtern und die Eigenart der physikalisch-chemischen Methode dadurch schärfer hervorzuheben.

Wenn wir nun ein biologisches Phänomen zu untersuchen haben, z. B. die Erregung eines Nerven, so sind uns hierfür zwei im Prinzip verschiedene Wege gegeben. Einmal können wir von dem relativ hochstehenden Begriff der Erregung ausgehen und untersuchen, welches die Bedingungen der Erregung sind, wann eine Erhöhung und wann eine Abschwächung stattfindet, wie sich ihre verschiedenen Arten miteinander kombinieren und anderes mehr. Hierbei bleiben wir vollständig auf dem Boden der reinen Biologie, aber nur dadurch erreichen wir diese biologische Form der Betrachtung, daß wir ein biologisches Phänomen zugrunde legen, ohne dieses seinerseits auf einfachere Tatsachen zurückzuführen. Und obwohl nun freilich ein ähnliches Verfahren auch in anderen Wissenschaften eingeschlagen wird, so läßt sich nicht leugnen, daß hier die strengste Form der naturwissenschaftlichen Erklärung, die Zurückführung auf die einfachen Phänomene der Physik und Chemie, nicht erreicht, ja nicht einmal versucht wird.

Der hier geschilderte Verlauf der biologischen Forschung wird vor allem von der sog. „allgemeinen Physiologie“ im Sinne Verwornt ein-

geschlagen. Die Erscheinungen des Lebendigen werden gleichsam durch sich selbst erklärt oder zum wenigsten durch irgendein biologisches Urphänomen verständlich gemacht, das seinerseits als solches hingenommen wird. Methodisch gänzlich davon verschieden ist eine andere Richtung der biologischen Untersuchung, die lieber auf das spezifisch Biologische verzichtet, als daß sie die Forderung strengster Wissenschaftlichkeit, alles Geschehen physikalisch und chemisch zu begründen, aufgibt. Dabei ist aber zu beachten, daß diese zweite Methode zwar als solche im grundsätzlichen Gegensatz zu der erst-erwähnten steht, daß aber trotzdem ein und derselbe Forscher sich ganz nach Belieben bald der einen, bald der anderen Methode zu bedienen vermag, je nachdem welche von ihnen er für das gerade zu behandelnde Problem für die beste hält.

Wir sagten nun, daß die strengere Methode jene zweite ist, die alles biologische Geschehen auf physikalische und chemische Weise begründen will, und wir sagten ferner, daß hierbei das spezifisch Biologische verlorengeht. In der Tat ist es noch in keinem einzigen Fall gelungen, das „Lebendige“ durch physikalische und chemische Erscheinungen irgendwie auch nur von ferne zu erreichen, und das Ziel der Biologie scheint so in ewig unerreichbare Ferne zu entschweben. Es ist notwendig, diese Tatsache rückhaltlos zuzugestehen, da wir nur so die nötige Klarheit über die zu bewältigende Aufgabe erlangen können. Aber es ist gleichzeitig nötig, zu begreifen, daß auch auf anderen naturwissenschaftlichen Gebieten das „Spezifische“ einer Erscheinung niemals durch die kausale Erklärung zu erfassen ist. Selbst dann, wenn wir imstande sind, eine in allen Einzelheiten befriedigende Beschreibung der Bewegungen des Äthers abzugeben, wird dies trotzdem uns noch nicht ermöglichen, den sinnlichen Eindruck des Lichtes, der Farbe, des metallischen Glanzes usw. abzuleiten. Irgendwo müssen wir in unseren Formeln einen Anfang machen mit ihrer sinnlichen Interpretierung. So selbstverständlich dieses auf chemischem und physikalischem Gebiete sein mag, so wenig wird beachtet, daß auf biologischem Gebiet, dem Problem des Lebens gegenüber, die Sachlage im großen und ganzen die gleiche ist. Es mag uns sehr wohl gelingen, alle Erscheinungen des Lebens schließlich durch physikalische und chemische Gesetzmäßigkeiten aufzuklären, stets wird uns das eigentlich Lebendige bei unserer Erklärung verlorengehen. Immer bleiben es nur physikalische und chemische Vorgänge, die wir untersucht haben, und je mehr wir imstande sind, in der lebendigen Materie derartige chemische und physikalische Vorgänge aufzudecken, in um so rätselhaftere Ferne scheint sich das „Lebendige“ zurückzuziehen.

Diese Sachlage hindert aber nicht, daß wir nach Möglichkeit die Anwendung physikalischer und chemischer Gesetzmäßigkeiten auf den Gesamtkomplex der in der lebendigen Substanz sich abspielenden Phänomene durchzuführen versuchen. Ja, selbst eine Auffassung des Lebens, wie sie die „Lebenskraft“ bietet, bei der also das entscheidende Merkmal des Lebens in einer spezifischen Kraft gesehen wird, selbst die Lebenskraft würde einer solchen Aufgabe keineswegs hindernd in den Weg treten, da sie nicht als unvereinbar mit den Kräften der anorganischen Natur gedacht wird, sondern als sie dominierend, lenkend, zusammenfassend. (Man denke z. B. an die Reinkeschen Dominanten.) In dem Maße freilich, wie diese zweite Methode vorwärtsschreitet, wird die Zuversicht größer, auch noch weitere Aufklärung auf diesem Wege zu erlangen, so daß schließlich doch die physikalische und chemische Methodik sich schwer mit der Lebenskraft vereinen läßt. Auf eine genaue

Analyse dieser nicht ganz leichten Fragen, die uns tief ins Gebiet der Erkenntnistheorie hineinführen würde, wollen wir hier, als für unsere Zwecke entbehrlich, verzichten, und wir wenden uns nunmehr sofort einer näheren Betrachtung der einzelnen Methoden der biologischen Forschung zu, wie sie durch die Hilfsmittel der Chemie und der Physik an die Hand gegeben werden.

Chemische Methoden.

Allein historisch ist schon interessant, daß die Befruchtung zwischen der Biologie auf der einen Seite, der Chemie und Physik auf der anderen Seite eine gegenseitige gewesen ist. Nicht nur, daß die Biologie reiche Aufklärung durch diese Wissenschaften gewonnen hat, sondern auch umgekehrt: Sowohl Physik wie Chemie haben bei der Verfolgung biologischer Fragen neue Erscheinungen kennengelernt, sind vor neue Probleme gestellt worden. Es genügt, auf die Entdeckung der galvanischen Elektrizität hinzuweisen, sowie auf chemischem Gebiet auf die katalytischen Reaktionen, deren Kenntnis historisch und sachlich aus den Gärungsvorgängen entsprungen ist. Auch die Entdeckung des Energieprinzips ist hier zu nennen, die biologischen Betrachtungen zu verdanken ist. Bis in die neueste Zeit ist diese gegenseitige Förderung zu beobachten.

Die reine Chemie ist nun hauptsächlich nach zweierlei Richtungen hin für die Biologie von Bedeutung geworden, je nachdem, ob man sein Augenmerk auf die Zusammensetzung eines im Organismus vorkommenden Körpers oder auf die Umwandlungen, deren er fähig ist, richtet. Das erste Problem ist ein ausgesprochen chemisches und nur insofern biologisch gefärbt, als es die unumgängliche Voraussetzung bildet für das Verständnis der lebenden Substanz. Bekanntlich ist der entscheidende Wendepunkt in der Geschichte der modernen Chemie an diese Aufklärung der Zusammensetzung und Konstitution der organischen Stoffe geknüpft, insbesondere an die Synthese des Harnstoffs durch Wöhler im Jahre 1828. Die ganzen Stoffwechselfragen, die Atmungslehre und eine Fülle anderer Probleme sind mehr oder weniger selbstverständliche Anwendungen dieser Erfolge der chemischen Analyse und Synthese auf die lebende Substanz.

Viel selbständiger steht dagegen die Biologie der Chemie gegenüber auf jenem Gebiete, das man als die physiologische Chemie zu bezeichnen pflegt. Die Fragen der Zusammensetzung und Konstitution sind hier die notwendigen Voraussetzungen der Forschung. Erst wenn diese hinreichend geklärt sind, kann mit Erfolg das weitere Problem gestellt werden, wie sich die einzelnen Stoffe innerhalb der Organismen umsetzen. Auch hier hat naturgemäß die reine Chemie den Weg zu zeigen, wie die Reaktionen sich in den Zellen abspielen, aber es hat sich gerade im Verlauf der letzten Jahrzehnte ergeben, daß wir hier im Grunde genommen vor einer neuen Wissenschaft stehen, zu der vorläufig nur dürftige Anfänge geschaffen sind. Denn die Reaktionen der organischen Stoffe finden innerhalb der Zellen in einer wesentlich anderen Weise statt, als wie sie der organische Chemiker im Reagensglase auszuführen pflegt. Es ist deshalb die bedeutsamste Aufgabe der physiologischen Chemie, die vielfach verschlungenen Wege aufzuklären, die die chemischen Reaktionen innerhalb der Organismen einschlagen. Im Gegensatz zu den Reagensglasversuchen vollziehen sich die Reaktionen im Organismus unter erheblich milderen Bedingungen. Ätzende Stoffe, stark wasserentziehende oder außerordentlich reaktionsfähige Stoffe, wie Säurechloride, sind von selbst als Vermittler chemischer Synthesen im Organismus ausgeschlossen, während natur-

gemäß gerade solche Stoffe im Laboratorium eine Rolle spielen. Auch die Temperaturbedingungen müssen andere sein, da unter physiologischen Bedingungen nur eine sehr geringe Temperaturbreite in Frage kommt, im Laboratorium hingegen vornehmlich die höheren Temperaturen infolge ihrer reaktionsbeschleunigenden Wirkung Verwendung finden.

Aber nicht nur die Reaktionen als solche müssen aufgeklärt werden, sondern ebenso wichtig ist es für den Physiologen, den Ort ihres Verlaufes festzustellen, ob z. B. ein Oxydationsvorgang innerhalb des Blutes stattfindet oder in anderen Geweben des Körpers. Vollständig wird dabei der Verlauf einer Reaktion erst dann geklärt sein, wenn wir nicht nur ihre Bedingungen im Körper verfolgen können, sondern wenn wir gleichzeitig imstande sind, die Reaktion auch außerhalb des Körpers in der gleichen Weise, also nicht mit unseren gewaltsamen Laboratoriumsmethoden, sich vollziehen zu lassen, eine Aufgabe, die, an sich schon ungeheuer, noch ins Unabsehbare gesteigert wird durch die Erkenntnis, daß in den verschiedenen Organismen diese Vorgänge in verschiedener Weise ablaufen und überdies durch pathologische Veränderungen in erheblich andere Bahnen gedrängt werden können.

Da es uns hier nur darum zu tun ist, einen Überblick über die methodischen Hilfsmittel der modernen Biologie zu gewinnen, so möge dieser Hinweis auf die von der Chemie gelieferten Hilfsmittel und auf die Eigentümlichkeit der Probleme der physiologischen Chemie genügen.

Physikalische Methoden.

Entsprechend ihrer früheren Entwicklung ist die Physik erheblich eher als die Chemie für die Biologie von Bedeutung geworden. Zumal der Stand der grundlegenden Disziplin der Physik, der Mechanik, ist von jeher bestimmend gewesen für den Stand der physiologischen Erkenntnis. Die zweckmäßige Bauart des Knochengerüsts sowie der einzelnen Knochen wird nur verständlich durch statisch-mechanische Betrachtungen. Der Kreislauf des Blutes setzt die Kenntnis der Hydrostatik voraus, die Struktur des Auges erfordert ein weitgehendes Verständnis der geometrischen Optik, und eine halbwegs befriedigende Erklärung der am Nerv und Muskel zu beobachtenden Erscheinungen ist nur mit Hilfe der galvanischen Ströme möglich.

Auch hier liegt die eigentlich biologische resp. physiologische Aufgabe darin, festzustellen, welche Energien zur Erklärung eines bestimmten Phänomens in Frage kommen und wie die verschiedenen Energien innerhalb des Organismus ineinander spielen. Wir sahen schon, wie eng gerade hier die Grenzen unserer Erkenntnis gezogen sind. In einigen Fragen freilich vermögen wir uns eine nahezu vollständige Rechenschaft der treibenden Kräfte zu geben, z. B. bei dem Kreislauf des Blutes. Diese Erscheinungen scheiden deshalb für unser Empfinden aus dem Komplex des „Lebendigen“ aus und der lebende Körper verhält sich ihnen gegenüber passiv, wie ein Gefäß, in dem sich die Gesetze der toten Natur abspielen, in dem genannten Beispiel wie ein kompliziertes System elastischer Röhren, durch das eine Flüssigkeit hindurchgepreßt wird¹⁾. Bei anderen Fragen hingegen sind wir nicht einmal in der Lage, die Energien anzugeben, die den Erscheinungen zugrunde liegen oder wir haben nur mehr oder weniger wahrscheinliche Vermutungen darüber, z. B. bei den Erregungsprozessen der Nerven und bei den Zuckungen der Muskeln. Gerade diese Probleme sind aber für den Biologen besonders ver-

¹⁾ Auf die Mitarbeit der Nerven sei hier nicht weiter eingegangen.

lockend, da entsprechend unseren obigen Betrachtungen gerade hinter ihnen sich das Geheimnis des Lebens zu verbergen scheint, und so sind sie denn auch stets der Gegenstand der eifrigsten und mühsamsten Forschungen gewesen, allerdings auch das Gebiet der zahlreichsten und widerspruchsvollsten Hypothesen.

Mathematische Methoden.

In dem Maße, wie nun die physikalische Betrachtung in die Physiologie hineindringt, wird es notwendig, mathematische Methoden zu Hilfe zu nehmen. Mathematische Behandlung eines Problems wird ja stets das höchste und endgültige Ziel sein, das wir erstreben können. Denn nur bei einer mathematischen Behandlung sind wir sicher, daß wir alle in Betracht kommenden Faktoren hinreichend gewürdigt und mit dem Anteil, der ihnen zukommt, in Rechnung gesetzt haben. Die rein qualitative Betrachtung würde vielfach zu erheblichen Ungenauigkeiten und selbst zu Irrtümern führen. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Frage, welche Kräfte es sind, die innerhalb der Pflanze die Säfte emportreiben, bis empor in die Spitzen südamerikanischer Baumesriesen. Einer qualitativen Überlegung bieten sich hier ohne weiteres zahlreiche Antworten dar, z. B. die Capillarität und der Wurzeldruck.

Eine quantitative Überlegung jedoch ergibt, daß keine dieser Kräfte imstande ist, die in Frage stehende Wirkung restlos zu erklären, so daß man vorläufig gezwungen ist, auf Kräfte der lebenden Substanz zurückzugreifen, d. h. zunächst auf eine befriedigende kausale Erklärung zu verzichten.

Die physikalische Chemie.

Die Aufklärungen, die die Biologie durch die reine Chemie und reine Physik bisher erfahren hat, sind trotz der mannigfaltigen Lücken außerordentliche gewesen. Gerade auf biologischem Gebiete muß sich aber ein prinzipieller Mangel dieser einseitig chemischen oder physikalischen Methodik geltend machen. Physik und Chemie sind ja als Abstraktionen ein und desselben Geschehens aufzufassen. In der Wirklichkeit ist beides eng miteinander verbunden, ja, zahlreiche Erscheinungen sind überhaupt nicht durch rein chemische oder rein physikalische Betrachtungen verständlich zu machen, sondern erfordern eine wissenschaftliche Methode, die eine Zwischenstufe zwischen der rein chemischen und der rein physikalischen einnimmt und die man deshalb die physikalisch-chemische nennt. Zu den Problemen der physikalischen Chemie gehören dabei Aufgaben, die sich teils enger an rein chemische, teils an rein physikalische anschmiegen. Zu den ersteren gehören jene, die sich mit den Reaktionen der Stoffe befassen, aber nicht damit zufrieden sind, die chemischen Umsetzungen, die dabei stattfinden, aufzudecken, sondern ihr Hauptinteresse auf die physikalischen Bedingungen richten, unter denen die Reaktionen verlaufen: auf den Einfluß der Massen der reagierenden Stoffe, ihre Verteilung, die herrschende Temperatur, die Belichtung und anderes mehr. Mehr physikalisch gerichtet dagegen sind jene Aufgaben, die sich mit den Eigenschaften der Körper befassen und ihre Beziehungen zu der chemischen Konstitution zu erkennen suchen. Hier geht letzten Endes das Ziel dahin, allgemeine Formeln aufzustellen, in denen die chemischen Besonderheiten nur noch als individuelle Konstanten auftreten.

Naturgemäß ist die Stellung der physikalischen Chemie eine andere gegenüber der Physik als gegenüber der Chemie, so sehr auch beide gemeinschaft-

lich an ihrem Ausbau beteiligt sind. Die Physik gewinnt durch die physikalisch-chemische Betrachtung den Zusammenhang ihrer Gesetze mit den besonderen Eigenschaften des Stoffes. Ihre allgemeinen Formeln werden dadurch individualisiert und auf Körper von bestimmtem chemischem Bau angewendet, z. B. der Brechungsindex eines Stoffes berechnet und dadurch die Konstante des Brechungsgesetzes für einen bestimmten Stoff festgestellt. Viel tiefer dagegen wird die Chemie durch die physikalisch-chemische Methode berührt. Entsprechend der Tatsache, daß wir alles Naturgeschehen als ein wechselseitiges Spiel von Kräften oder Energien auffassen, muß auch bei dem chemischen Geschehen eine solche Auflösung in die wirkenden Kräfte als Ziel vorschweben, und diese Auflösung, diese gleichsam physikalische Zergliederung der chemischen Reaktionen ist es, die von der physikalischen Chemie versucht wird. Die physikalische Chemie wird dadurch für die Chemie eine begründende Wissenschaft, die den ganzen Bau der Chemie zu stützen und die Besonderheiten in allgemeine Gesetze zusammenzufassen hat. Dementsprechend bezeichnet man sie auch als Allgemeine oder Theoretische Chemie. In diesem Sinne umfaßt sie dann auch das gesamte Problem der Materie, ihren Aufbau aus Atomen, die Beziehungen zwischen ihren Aggregatzuständen, ihre Verteilung in verschiedenen Medien, wie sie das Problem der Kolloidchemie ist usw.

Atomistische und thermodynamische Betrachtung.

Es ist nun unsere Absicht, in den nachfolgenden Blättern die wichtigsten jener Theorien der physikalischen Chemie zur Darstellung zu bringen, die bisher für das Verständnis biologischer Erscheinungen von Bedeutung geworden sind oder aller Voraussicht nach Bedeutung gewinnen werden. Daß die physikalische Chemie ganz allgemein von dem größten Wert für biologische und physiologische Probleme werden mußte, ergibt sich als notwendige Folge unserer obigen Auseinandersetzungen. Gerade weil in der Biologie die abstrahierende Trennung des physikalischen und chemischen Geschehens noch erheblich schwerer durchführbar ist, als auf anderen Gebieten der Naturwissenschaften, gerade weil hier die Aufgabe, das „Lebendige“ zu erklären, eine möglichst umfassende und einheitliche Darstellung der Wirklichkeit erfordert, gerade deshalb muß für eine Wissenschaft, wie die physikalische Chemie, hier das geeignete Feld der Anwendung sein.

Einige Beispiele mögen dieses näher erläutern. Wir nehmen an, daß wir irgendeinen im Organismus sich abspielenden chemischen Vorgang zu untersuchen haben, etwa die Verdauung eines Eiweißkörpers. Chemisch wissen wir darüber, daß die Verdauung in einer hydrolytischen Aufspaltung besteht, zu dem Zweck, den Eiweißkörper leicht löslich und für die Darmwand passierbar zu machen. Damit stehen wir aber in biologischer Hinsicht erst am Anfangspunkt unserer Betrachtungen. Wie schnell findet die Verdauung statt? Wie muß dabei die Verteilung des Eiweißstoffes sein? Welche Rolle spielt das umgebende Medium, sein Gehalt an bestimmten Ionen, seine Viscosität? Welche Fermente sind dabei tätig? Und wiederum, nach welchen Gesetzen findet die Tätigkeit dieser Fermente statt? Alle diese Fragen sind nun in Angriff zu nehmen mit Hilfe der Methoden der physikalischen Chemie, da nur mit ihrer Hilfe die zahllosen Faktoren sich berücksichtigen lassen, die bei dem chemisch recht einfachen Vorgang der Verdauung von Bedeutung sind.

Eine andere wichtige Gruppe von Problemen geht aus vom energetischen Standpunkt. Welches sind die energetischen Umsetzungen, die mit einer im Organismus sich abspielenden Reaktion verbunden sind? Welche Energien müssen zugeführt werden? Welche werden abgegeben? Hier verbinden sich mit den Fragen des Stoffwechsels die ebenso wichtigen Fragen des Energiewechsels. Ja, es entsteht die noch zentralere Aufgabe, den gesamten Organismus als solchen energetisch zu betrachten und seine Arbeitsweise thermodynamisch verstehen zu lernen.

Diese beiden Beispiele mögen zur Erläuterung der Rolle der physikalischen Chemie für die Biologie genügen, um so mehr, als wir später dauernd Anwendungen der behandelten Fragen auf die Biologie kennen lernen werden. Beide Beispiele sind aber noch in anderer Hinsicht lehrreich, da sie nämlich die entscheidenden Gegensätze der Methoden innerhalb der physikalischen Chemie zur Darstellung bringen. Einmal nämlich geht man aus von der Struktur der Materie. Es würde hier zu weit führen, diese Fragen einer erkenntnistheoretischen Betrachtung zu unterwerfen. Später werden wir die Gründe darlegen, die heute mehr denn je zu einer atomistischen Hypothese zwingen, also voraussetzen, daß die Materie aus kleinsten Teilchen aufgebaut ist. Zwischen diesen kleinsten Teilchen spielen nun Attraktions- und Repulsionskräfte, und so kommen größere Gruppen von Materie zustande. Die Grundlage der Erklärung aber liegt in den Atomen und den von ihnen ausgehenden Kräften. Von ihnen aus suchen wir die chemischen Reaktionen zu verstehen, von ihnen aus die Erscheinungen der Kolloidchemie, der Iontheorie, der Reaktionskinetik, der Radioaktivität, der Brownschen Bewegung.

Indessen gibt es noch eine andere, wesentlich davon verschiedene Methode der Betrachtung: die thermodynamische. Hier sind es nicht die Atome, von denen wir ausgehen, sondern die Gesamterscheinungen liefern uns einige wenige allgemeine Gesetze, deren Gültigkeit alle besonderen Vorgänge der Natur umfaßt. Indem wir also diese allgemeinen Sätze, die Energiesätze von Robert Mayer, von Carnot und von Nernst auf die besonderen Probleme anwenden, gelangen wir zu Gesetzmäßigkeiten, die große Teilgebiete einheitlich zusammenfassen. Gegenüber der atomistischen Methode hat dabei die thermodynamische den erheblichen Vorteil, frei von Hypothesen zu sein und eine Sicherheit ihrer Ergebnisse zu gewähren, wie sie größer auf naturwissenschaftlichem Gebiete überhaupt nicht gedacht werden kann. Besonders die Thermochemie und Elektrochemie haben aus der Thermodynamik gewaltige Vorteile gezogen. Ihre große Zuverlässigkeit muß die Thermodynamik freilich dadurch erkaufen, daß sie auf die Anschaulichkeit, wie sie der Atomistik eigen ist, verzichtet. Die Ergebnisse folgen aus den Energieprinzipien auf deduzierend mathematischem Wege, und man erhält schließlich mathematische Formeln, deren Exaktheit außer Zweifel steht, deren innerer Sinn aber nur mühsam oder gar nicht zu durchschauen ist. Umgekehrt liefert die Atomistik klare und anschauliche Bilder der Vorgänge, ist aber ständig der Gefahr ausgesetzt, wichtige Faktoren zu übersehen oder gar Kräfte in Ansatz zu bringen, die in Wirklichkeit für das zu untersuchende Phänomen von keinerlei Bedeutung sind.

Die Modelle.

Beide Methoden sind darauf angewiesen, in gemeinsamer Arbeit die wissenschaftlichen Fragen zu beantworten.

In ihrer Anwendung auf die Biologie ist aber noch eine andere methodische Frage von vielfachem Interesse: die der sog. Modelle. Auch auf rein physikalischem Gebiete spielt die Verwendung von Modellen eine bedeutsame Rolle. Es genügt uns nämlich nicht, wenn uns ein Zusammenhang irgendwelcher Erscheinungen gegeben ist, diesen Zusammenhang als solchen zu erkennen, sondern darüber hinaus haben wir noch das Bestreben, diesen Zusammenhang zu „erklären“, d. h. ihn auf anschauliche, bekannte Vorgänge zurückzuführen. Als solche dienen uns in erster Linie mechanische Vorgänge, da diese, Druck und Stoß, am klarsten von uns erkannt werden. Daher rührt auf physikalischem Gebiete die Neigung, nicht mechanische Erscheinungen durch mechanische Analogien zu erklären, eine Aufgabe, die mit besonderer Energie in Angriff genommen wurde in der elektro-magnetischen Theorie des Lichtes. Hier sind es die Maxwell - Hertz'schen Gleichungen, die man durch mechanische Bilder, durch Bewegungen des Äthers zu erklären versuchte, bisher freilich vergebens, so daß in der neueren Physik diese Gleichungen als selbständiger Ausgangspunkt genommen werden. Auch in der Thermodynamik hat man zu mechanischen Bildern seine Zuflucht genommen, um tiefer in den Sinn des zweiten Wärmesatzes einzudringen, worüber wir später wenigstens einiges zu bringen gedenken.

Derartige Modelle werden stets dann am Platze sein, wenn wir es mit einem komplizierten Phänomen zu tun haben, für das wir uns zwar eine theoretische Vorstellung bilden können, bei dem wir jedoch nicht imstande sind, diese Theorie durch den Versuch zu erhärten. Dies ist aber die Sachlage, die gerade auf biologischem Gebiete sehr häufig sich einstellt. Denn gerade hier ist es vielfach nicht möglich, einen Versuch unter „physiologischen“ Bedingungen auszuführen, d. h. so, daß die Kräfte, die im lebenden Organismus tätig sind, klar im Experiment in Erscheinung treten, und zwar deshalb nicht, weil einmal die entscheidenden Kräfte an sich dem Experiment nicht zugänglich sind und zweitens, weil sie durch so viel Nebenwirkungen durchkreuzt werden, daß an ein eindeutiges experimentelles Herausschälen der entscheidenden Beziehung nicht zu denken ist.

In solchen Fällen hilft man sich mit der Konstruktion eines Modells, indem man experimentell ähnliche Beziehungen herzustellen sucht. Ein Beispiel, das wir später noch eingehender erörtern werden, bietet die Theorie der Muskelzuckung. Verschiedene Gründe haben dazu geführt, Quellung der Muskelsubstanz unter dem Einfluß von Säuren als das Wesen der Zuckung anzusehen, und da es nun erhebliche Mühe macht, zu derartigen Quellungsversuchen wirkliche Muskelfasern zu verwenden, so benutzt man quellungsfähige Saiten, die man in verdünnte Säuren von beliebiger Konzentration hineinlegt. An diesen lassen sich dann ohne weiteres eine Reihe der an den Muskeln beobachteten Vorgänge nachbilden. Auch beim Studium der elektrischen Eigenschaften von Nerv und Muskel bedient man sich gern der Modelle, indem man Konzentrationsketten herstellt, deren Verhalten sich bis in die Einzelheiten mit dem Verhalten von Nerv und Muskel deckt.

Dies sind Beispiele von physikalisch-biologischen Modellen. Fast noch ausgedehnter ist das Anwendungsgebiet chemischer Modelle. Besonders in der Lehre von den Fermenten haben sich zahlreiche Forscher damit abgegeben, die rätselhafte Wirkung der Fermente, die für das Verständnis der chemischen Umsetzungen im Organismus von so grundlegender Bedeutung ist, mit Hilfe von Modellen dem Verständnis näher zu bringen. Hierzu gehören die Bestrebungen, die Vorgänge der Atmung zu begreifen, indem man

die natürlichen Oxygenasen durch Peroxyde von bekannter Zusammensetzung, wie Wasserstoffsperoxyd, ersetzt. Am schönsten aber sind die Versuche Bredigs über anorganische Fermente, die ganz unter den Begriff der „Modelle“ fallen. Es gelingt ihm, kolloide Metallösungen herzustellen, die vollkommen die Wirkung echter Fermente zeigen, und bei denen sich bei der Bekanntheit der Eigenschaften des Modells bis ins genaueste die Bedingungen und Gesetze seiner Wirksamkeit verfolgen lassen.

Wir wollen die Beispiele nicht weiter häufen, zumal wir ihnen in den Anwendungen später auf Schritt und Tritt begegnen werden. Bei der Schwierigkeit, das organische Geschehen zu durchschauen und dem Experiment zugänglich zu machen, wird fast der ganze Besitz der erklärenden Physiologie an Theorien durch Modelle erhärtet. Um so notwendiger ist es, sich über die Tragweite derartiger Modelle klar zu werden. Vor allem wird man sich vor einer Überschätzung hüten müssen, aber es wäre ebenso falsch, allzu streng ihnen gegenüber vorzugehen und ihren hohen heuristischen Wert zu verkennen. Im einzelnen finden wir Modelle von dem verschiedenartigsten Wahrheitswerte. Am einfachsten und unzweideutigsten ist ihre Beurteilung in jenen Fällen, in denen zwei oder mehrere gänzlich voneinander verschiedene Modelle für die gleiche Erscheinung gebildet wurden. Einen solchen Fall treffen wir an in der Theorie der Muskelzuckung, wo neben der bereits erwähnten Quellungstheorie noch u. a. eine Theorie existiert, die auf der Oberflächenspannung der Muskelfibrillen beruht. Solange hier beide Theorien nebeneinander bestehen können, wird die Wahrscheinlichkeit der einen oder der anderen keine allzu große sein. Aber auch dann, wenn nur ein Modell zur Erklärung geschaffen wurde, sind noch die verschiedenartigsten Stufen der Wahrscheinlichkeit möglich. Die Einfachheit und Zweckmäßigkeit der Voraussetzungen, der Umfang, innerhalb dessen sich die zu erklärenden Erscheinungen daraus ableiten lassen, auch nach der quantitativen Seite hin, geben die wichtigsten Kriterien ab. Aber selbst wenn alle diese Bedingungen erfüllt sind, ist noch weiter zu bedenken, ob die gegebene Erklärung die einzig mögliche ist und ob nicht vielleicht andere, ebenso brauchbare Erklärungen zu finden sind. Gerade auf der Unmöglichkeit, diese letztere Annahme hinreichend auszuschließen, beruht es, daß uns alle Modelle in gewissem Grade unbefriedigt lassen, und daß wir nur notgedrungen, in Ermangelung eines Besseren, auf sie zurückgreifen.

Die allgemeinen Theorien, deren sich die physikalische Chemie bedient, sind die der Physik und der Chemie. Insbesondere verwendet sie in hohem Maße mathematische Methoden, ja, so sehr auch die Physik von der mathematischen Analyse abhängig ist, ihrem ganzen Wesen nach ist die physikalische Chemie noch stärker auf mathematische Behandlung angewiesen. Dies folgt aus der ganzen Natur ihrer Probleme. Innerhalb der Physik und erst recht innerhalb der Chemie ist Raum für zahlreiche quantitative Fragen. Die physikalische Chemie dagegen geht von vornherein aus auf die Beziehung zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften, d. h. sie legt von vornherein das Hauptgewicht auf das Quantitative. Aus diesem Grunde wollen wir uns zunächst mit den wichtigsten mathematischen Methoden beschäftigen, deren wir für das Studium der physikalischen Chemie bedürfen.

II. Einführung in die mathematischen Grundbegriffe.

1. Funktionentheorie und analytische Geometrie.

Der Funktionsbegriff.

Die gesamte höhere Mathematik wird im Gegensatz zur elementaren Mathematik durch zwei Grundbegriffe bestimmt: den der Funktion und den des Unendlich-Kleinen oder Infinitesimalen. Beide stehen in naher Beziehung zueinander. Historisch ist der Begriff des Infinitesimalen zuerst ausgebildet worden, aber wegen des engen Zusammenhanges des Funktionsbegriffes mit der analytischen Geometrie wollen wir zunächst die Funktionen besprechen und erst von da aus, nachdem wir uns mit den Elementen der Funktionentheorie und der analytischen Geometrie vertraut gemacht haben, zu den Begriffen der Infinitesimalrechnung übergehen.

Um was handelt es sich nun bei dem Funktionsbegriff? Und worin vor allem liegt der große Fortschritt dieses Begriffes gegenüber der elementaren Algebra, worauf beruht seine vielseitige Verwendbarkeit für die Zwecke und Aufgaben der exakten Naturwissenschaften?

Es ist da nun von Interesse, daß eine moderne philosophische Richtung, die positivistische Ernst Machs, die Kausalität durch den Begriff der Funktion ersetzen will. Nichts ist geeigneter, die Bedeutung der Funktion hervorzuheben, als die zentrale Stellung, die ihr durch diese Machsche Auffassung eingeräumt wird. Es sei z. B., um irgendein konkretes Beispiel zu nehmen, die Abhängigkeit der Länge eines Stabes von der Temperatur ins Auge gefaßt. Bei der Temperatur 0° habe der Stab die Länge $l = 1$. Bei der Temperatur 1° wird die Länge des Stabes infolge der Wärmeausdehnung größer sein. Bei der Temperatur 2° noch größer und so fort mit steigender Temperatur. Wir sagen, daß die Länge des Stabes abhängig ist von der Temperatur, sie ist eine Funktion der Temperatur. Dabei enthält der erstere Ausdruck noch die kausale Beziehung in sich, daß nämlich die Temperatur die Ursache der Wärmeausdehnung des Stabes ist. Und wenn wir auch in der naturwissenschaftlichen Betrachtung diese kausale Beziehung weiterhin gelten lassen, so ist doch der Funktionsbegriff insofern allgemeiner, als er einzig und allein besagt, daß zwischen der Temperatur und der Länge des Stabes eine mathematisch formulierbare Beziehung besteht. Welcher reale Grund für diese Beziehung vorliegt, ist der funktionellen Betrachtung zunächst gleichgültig. Es genügt ihr, daß eine quantitative Beziehung vorliegt und daß wir infolgedessen aus dem Maße der einen Größe t auf das Maß der anderen Größe l einen Schluß machen können. Man schreibt: $l = f(t)$; in Worten: l ist eine Funktion von t .

Variable und Konstanten.

Daraus ergibt sich unmittelbar, daß eine funktionale Beziehung stets umkehrbar ist. Die kausale Betrachtung erfordert bei einer solchen Umkehrung meistens eine komplizierte Umschreibung. Wir können nicht sagen, daß die Länge des Stabes auch umgekehrt die Ursache der herrschenden Temperatur ist, sondern wir müssen uns so fassen, daß die Länge als Maß gelten kann für die Temperatur. Mit Hilfe der funktionalen Ausdrucksweise bleibt dagegen die alte Beziehung unverändert: l ist eine Funktion von t und selbstverständlich auch t eine Funktion von l . Wir schreiben: $t = \varphi(l)$.

Man spricht nun von expliziten und impliziten Funktionen. In dem Ausdruck $ax^2 + by = c$ ist y eine implizite Funktion von x , d. h. es besteht zwar eine Beziehung zwischen y und x , aber diese Beziehung ist nicht so entwickelt, daß y isoliert als explizite Funktion von x vorliegt. Dies ist der Fall, wenn wir die obige Gleichung nach y auflösen. Wir erhalten also als explizite Funktion $y = \frac{c - ax^2}{b}$. Wir werden später sehen, daß es bei

zahlreichen mathematischen Operationen nicht notwendig ist, die implizite Funktion in eine explizite umzuwandeln. In Fällen, wie dem vorliegenden, ist dies wegen der Einfachheit der Beziehung von keiner Bedeutung. Wohl aber kann dies von Wichtigkeit werden, wenn die Gleichung schwieriger zu lösen ist.

Legen wir unseren weiteren Betrachtungen den Ausdruck $y = ax + b$ zugrunde. Wir haben hier zwei Arten von Größen, nämlich die Variablen y und x , und die Konstanten a und b . Bei den Variablen unterscheiden wir die unabhängige Variable x und die abhängige Variable y . Die unabhängige Variable nennen wir auch das Argument.

Durch die erwähnte Umkehrung der funktionalen Beziehung können die unabhängige und die abhängige Variable jederzeit miteinander vertauscht werden, indessen ist bei der Behandlung eines bestimmten naturwissenschaftlichen Problems meistens durch die Art der Aufgabe festgelegt, was als abhängige und was als unabhängige Variable zu betrachten ist. So ist, wenn wir den Einfluß der Temperatur auf die Länge des Stabes untersuchen wollen, die Temperatur t die unabhängige Variable, von der die Länge l abhängig ist. Liegt dagegen das Problem vor, die Temperatur aus der Länge des Stabes zu bestimmen, z. B. bei hohen Temperaturen, so wird die Länge l die unabhängige Variable, die Temperatur t die abhängige Variable sein.

Eine sehr wichtige Rolle spielen in den Funktionen die Konstanten. Bei der Behandlung einer bestimmten Frage sollen sie ein für allemal denselben Zahlenwert behalten, welche Werte auch die Variablen x und y annehmen mögen. Sie stellen entweder universelle oder individuelle Konstanten vor. Eine universelle Konstante hat durch die ganze Natur hindurch ihre Gültigkeit. Sie ist unabhängig von der Natur der Stoffe. Die Konstante der Gravitation ist eine solche universelle Konstante ebenso die Gaskonstante. Die individuellen Konstanten sind jedoch von den Substanzen abhängig und treten als Koeffizienten, Moduln usw. in den Naturgesetzen auf. Zu ihnen gehören z. B. die Ausdehnungskoeffizienten, die Elastizitätsmoduln, die Brechungsindices, die Dielektrizitätskonstanten usw. Will man andeuten, daß die Konstanten zwar innerhalb der Untersuchung einen festliegenden Wert haben, aber daß dieser Wert von Fall zu Fall verschieden sein kann, so spricht man vom Parameter einer Funktion.

Noch müssen wir hinzufügen, daß eine Funktion durchaus nicht nur zwei Variable zu enthalten braucht. Im allgemeinen läßt sich sogar sagen, daß in der Natur die Funktionen mehrerer Variablen häufiger sind als die Funktionen von zwei Variablen, wengleich wir häufig der Einfachheit der Rechnung wegen die nur wenig variablen Größen innerhalb eines bestimmten Intervalles als Konstante behandeln. So z. B. lautet das Gasgesetz (S. 82) $p \cdot v = r \cdot T$. p bedeutet hier den Druck, v das Volumen und T die Temperatur des Gases. r ist eine Konstante, und zwar eine universelle Konstante.

In der Form $v = \frac{rT}{p}$ ist das Volumen abhängig sowohl von T wie auch

von p . Es sind also zwei unabhängige Variable vorhanden. Können wir die Temperatur als konstant betrachten, so wird $rT = \text{konst.}$ und $v = \frac{\text{konst.}}{p}$ eine Funktion nur der einen Veränderlichen p .

Die analytische Geometrie.

Wir sind jetzt bereits imstande, die Bedeutung der Funktionslehre klar zu übersehen. Ebenso wie die Algebra einen gewaltigen Fortschritt getan hat durch die Einführung der Buchstaben an Stelle der Zahlensymbole, ebenso liegt eine große Erleichterung in der Verwendung des allgemeinen Funktionszeichens f , da wir mit diesem Symbol arbeiten können ohne den speziellen Ausdruck der Funktion zu kennen. Häufig ist es jedoch nötig, die benutzte Funktion irgendeiner bestimmten Funktionsklasse zuzuordnen, und aus diesem Grunde müssen wir uns in aller Kürze mit einigen der elementarsten Funktionsklassen beschäftigen.

Hier wird aber von grundlegender Bedeutung die Wechselbeziehung, in welcher die Funktionenlehre zur analytischen Geometrie steht. Geschaffen durch den französischen Philosophen Descartes, lag die ursprüngliche Anwendung der analytischen Geometrie einzig auf geometrischem Gebiet. Mit Hilfe eines Koordinatensystems wurde ein geometrisches Gebilde durch eine algebraische Gleichung dargestellt und dadurch eine größere Übersichtlichkeit über das geometrische Gebilde erzielt. So war man auch schwierigen geometrischen Problemen gewachsen, bei denen die Anschauung allein versagte.

Durch eine solche Gleichung ist aber nicht nur ein geometrisches Gebilde, sondern, wie wir sahen, auch eine Funktion definiert, und so können wir umgekehrt jeder Funktion ein geometrisches Gebilde zuordnen und uns dadurch ein anschauliches Bild von den Eigenschaften der vorliegenden Funktion verschaffen.

Entscheidend für die analytisch-geometrische Methode ist die Einführung eines Koordinatensystems. Wir betrachten zunächst ein rechtwinkliges und ebenes Koordinatensystem (Abb. 1).

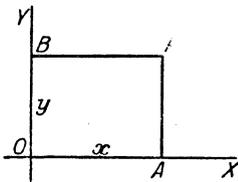


Abb. 1.

Es besteht aus zwei Geraden, die sich in rechtem Winkel im Punkte O schneiden. Die von links nach rechts verlaufende Achse nennen wir die Abszisse, die von unten nach oben verlaufende die Ordinate. Das Prinzip der analytischen Geometrie besteht jetzt darin, daß wir jeden Punkt in der Ebene definieren durch die Abschnitte

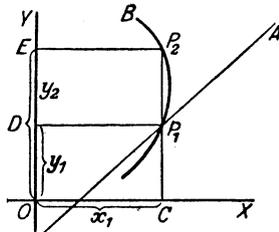


Abb. 2.

$OA = x$ und $OB = y$, die durch die Parallelen zu den Koordinaten durch P auf der X - und Y -Achse gebildet werden. Durch x und y ist P eindeutig festgelegt.

Ist nun weiterhin eine bestimmte Kurve in der Ebene gegeben, so gehört zu jedem Wert von x eines Kurvenpunktes ein ganz bestimmter Wert von y . So gehört zu dem Punkte P_1 der Geraden A mit der Abszisse $OC = x_1$ die Ordinate $OD = y_1$. Daß aber bei komplizierteren Kurven zu einem bestimmten x -Wert auch zwei oder mehrere y -Werte gehören können, sehen wir an der Kurve B . Bei dieser Kurve gehört zu x_1 außer P_1 noch der Punkt P_2 mit der Ordinate $OE = y_2$.

Augenscheinlich ist die dadurch entstehende Beziehung zwischen y und x ganz derselben Natur, wie wir sie oben bei der Beziehung zwischen der Funk-

tion $f(x)$ und ihrem Argument x entwickelt hatten. Und indem wir nun diese Analogie weiter fortführen, betrachten wir die Ordinate y als Funktion der Abszisse x , so daß uns der Verlauf der Ordinate y bei wachsender oder sinkender Abszisse x unmittelbar ein Bild des Verlaufes der Funktion $y = f(x)$ anzeigt.

In der folgenden Darstellung werden wir deshalb nach Belieben von diesem Parallelismus zwischen Funktionentheorie und analytischer Geometrie Gebrauch machen. Falls wir eine Funktion uns veranschaulichen wollen, so werden wir sie nach den Prinzipien der analytischen Geometrie zeichnen. Und falls es uns zweckmäßig scheint, irgendwelche Eigenschaften einer Kurve, wie z. B. ein Maximum oder Minimum festzustellen, so werden wir versuchen, ihre Gleichung zu gewinnen und dann mit dieser Gleichung verfahren wie mit jeder anderen Funktion, indem wir $y = f(x)$ setzen.

Auch Funktionen mehrerer Variablen lassen sich in die Methode der analytischen Geometrie übertragen. Nur reicht dann ein ebenes Koordinatensystem nicht mehr aus. Bei drei Variablen wählen wir ein räumliches Koordinatensystem mit drei aufeinander senkrechten Achsen. Mehr als drei Koordinaten werden wir für unsere Zwecke nicht benötigen. Es steht aber nichts im Wege, falls dies durch die Natur der Frage erfordert wird, auch mehr als drei Variable zu verwenden. Dann geschieht die analytisch-geometrische Nachbildung im mehr als dreidimensionalen Raum, den wir uns zwar nicht mehr anschaulich vorstellen können, dessen Eigenschaften wir aber in Analogie mit dem dreidimensionalen Raum und mit Hilfe der Funktionslehre algebraisch nachbilden können. In der Tat wird hiervon in zahlreichen Gebieten der mathematischen Physik Gebrauch gemacht.

Wir haben es hier zunächst mit den einfachsten Gebilden der analytischen Geometrie zu tun, die wir in ständiger Beziehung zur Funktionentheorie so weit entwickeln wollen, wie wir sie zum Verständnis der Anwendungen unumgänglich brauchen.

Dabei müssen wir aber zuvor noch auf einen Begriff hinweisen, der bei der analytischen Behandlung der Funktionen eine große Rolle spielt: der Begriff der Stetigkeit. Wenn wir eine Kurve $y = f(x)$ haben (Abb. 3), so folgt aus den Eigenschaften des Raumes, daß im allgemeinen bei einer endlichen Änderung von x auch $y = f(x)$ sich um eine endliche Größe ändert. Ist also an der Stelle $x = a$ $y = f(a)$ und schreiten wir zum Abszissenwert $x = x_1$ weiter, so wird im allgemeinen, falls $x_1 - a$ endlich ist, auch $f(x_1) - f(a)$ endlich bleiben. Ist die Funktion nun so beschaffen, daß für unendlich kleine Änderungen von x auch $f(x)$ sich nur unendlich wenig ändert, so sagen wir daß die Funktion $y = f(x)$ an der Stelle $x = a$ stetig ist. Diese Eigenschaft einer Funktion ist deshalb so wertvoll, weil bei fast allen Naturgesetzen, die in Form einer Funktion aufgestellt werden, stetige Funktionen vorliegen. Dies ist der exakte Ausdruck des „Natura non facit saltus“. Bei unstetigen Funktionen treten dagegen Sprünge auf, und einer unendlich kleinen Änderung von x kann eine endliche und selbst eine unendliche Änderung von $f(x)$ entsprechen.

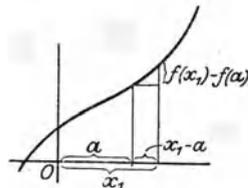


Abb. 3.

Viele Funktionen sind nur innerhalb eines bestimmten Intervalles stetig, d. h. nur für Werte von x , die zwischen zwei genau bestimmten liegen. Man sagt dann, $f(x)$ ist stetig für $a < x < b$. Andere Funktionen sind nur für einen einzigen Wert von x unstetig, im übrigen aber stetig. Hierzu gehört

z. B. die Funktion $y = \frac{1}{x-a}$. Für $x = a$ wird $y = \frac{1}{0} = \pm \infty$. Für x kleiner als a , ist y negativ und stetig. Für x größer als a dagegen ist y positiv und stetig. Die Funktion besitzt also bei $x = a$ eine Unstetigkeitsstelle (Abb. 4).

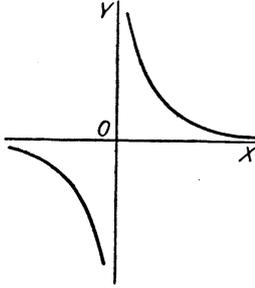


Abb. 4.

Aus zahlreichen Gründen ist es wichtig, die Unstetigkeitsstellen einer Funktion zu kennen. Manche Operationen, wie die Differentiation und die Integration, sind wesentlich davon abhängig, daß die Funktion innerhalb des betrachteten Intervalls stetig ist. Über diese sowie über andere Eigenschaften der Funktionen verschafft man sich am bequemsten ein Bild, indem man die Funktion geometrisch darstellt.

Sowohl die Summe als auch die Differenz von stetigen Funktionen sind wieder stetig. Dasselbe gilt vom Produkt. Für den Quotienten zweier endlichen und stetigen Funktionen $\frac{f(x)}{g(x)}$ gilt es aber nur mit der Einschränkung, daß $g(x)$ nicht den Wert 0 annimmt. In der Tat sahen wir ja, daß $\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{1}{x-a}$ für $x-a=0$ unstetig ist.

Die Gerade.

Wir wählen wieder ein rechtwinkliges Koordinatensystem mit dem Nullpunkt O (Abb. 5). Die von O nach rechts verlaufende Seite der Abszisse stelle die positiven x -Werte dar, die nach links verlaufende die negativen.

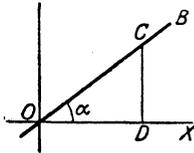


Abb. 5.

Ebenso sei die von O nach oben verlaufende Ordinate die Achse der positiven y -Werte, die nach unten verlaufende die der negativen y .

Jetzt ziehen wir die Gerade OB , die durch den Nullpunkt oder Koordinatenanfangspunkt geht und versuchen, ihre Gleichung aufzustellen. Die Gerade ist vollkommen bestimmt durch den Winkel, den sie mit der X -Achse einschließt. Allerdings bedarf es gewisser Festsetzungen über diesen Winkel, die wir sofort machen wollen. Wir denken uns den Winkel α entstanden durch eine Drehung der X -Achse in einer Richtung, die entgegengesetzt ist zu der des Uhrzeigers. Diese Drehungsrichtung bezeichnen wir allgemein als positive und haben dadurch irgendeinen Winkel in der Ebene genau definiert, selbstverständlich mit der Einschränkung, daß α auch die Werte $\alpha + 2\pi$, $\alpha + 4\pi$ usw. haben kann. Aber da die trigonometrischen Funktionen \sin , \cos , tg und cotg , auf die es uns in der analytischen Geometrie ankommt, für α und $\alpha + 2\pi$ usw. den gleichen Wert haben, so ist diese Einschränkung von keiner Bedeutung.

Wir fällen jetzt von irgendeinem Punkt der Geraden OB , nämlich von C aus das Lot auf die X -Achse. Dann ist $OD = x$ und $CD = y$. Es wird also $\operatorname{tg} \alpha = \frac{y}{x}$. Da hier $\operatorname{tg} \alpha$ gegeben ist und y und x die sog. allgemeinen Koordinaten der Geraden sind, so stellt dies bereits die Gleichung der Geraden dar. Für jedes bestimmte $x = x_1$ können wir daraus das zugehörige y_1 berechnen und den Punkt der Geraden auffinden, dessen Abszisse x_1 ist. Das gleiche gilt natürlich, wenn die Ordinate y_1 gegeben und die zugehörige Abszisse x_1 gesucht wird. Setzen wir noch für $\operatorname{tg} \alpha$ den Wert a , so ergibt sich

als Gleichung der Geraden, die durch den Anfangspunkt geht:

$$a = \frac{y}{x} \quad \text{oder} \quad y = a x .$$

Lautet die Gleichung $y = 0$, so folgt daraus, daß $a = \operatorname{tg} \alpha = 0$ sein muß. $\operatorname{tg} \alpha$ ist aber gleich Null, wenn der Winkel α gleich Null ist, mit anderen Worten, die Gerade $y = 0$ ist die Abszisse selbst.

In ähnlicher Weise findet man, daß die Gleichung $x = 0$ die Ordinate OY darstellt. Es muß nämlich sein: $y = a \cdot 0$. Dies ist aber nur möglich, wenn $a = \operatorname{tg} \alpha = \infty$ ist, d. h. wenn der Winkel α selbst gleich 90° ist.

Wie wird sich nun die Gleichung der Geraden verändern, wenn sie nicht durch den Anfangspunkt, sondern durch irgendeinen anderen Punkt der Y -Achse, z. B. durch A geht? Wir nehmen wiederum einen beliebigen Punkt D an mit den allgemeinen Koordinaten x, y und versuchen wie vorhin die Tangente des Winkels α durch diese Koordinaten auszudrücken. Wir ziehen zu diesem Zwecke DE parallel der Y -Achse und AF parallel der X -Achse. Dann ist

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{DF}{AF} .$$

Es ist aber $AF = x$ und $DF = DE - FE = y - b$, wenn wir den Abschnitt AO mit b bezeichnen. Dadurch wird:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{y - b}{x}$$

oder, indem wir wieder $\operatorname{tg} \alpha = a$ setzen:

$$a = \frac{y - b}{x}$$

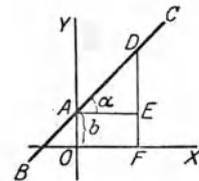


Abb. 6.

und weiterhin:

$$y = a x + b . \quad (1)$$

Dies ist die allgemeinste Form der Gleichung einer Geraden. Eine Gerade ist also vollkommen definiert, wenn ihr Richtungswinkel α und damit $a = \operatorname{tg} \alpha$ gegeben ist, sowie der Abschnitt b , den sie auf der Y -Achse bildet. Gleichzeitig sehen wir, daß, algebraisch gesprochen, die Gleichung der Geraden eine Gleichung ersten Grades ist, da sie y und x nur als erste Potenzen enthält. Es läßt sich unschwer übersehen, daß jede Gleichung ersten Grades

$$m y + n x + p = 0$$

sich durch Division mit m auf die Form (1) bringen läßt und also eine Gerade darstellt. Wir haben so einen ersten und sehr wichtigen Spezialfall der Zuordnung einer Gleichung zu einem geometrischen Gebilde erschöpfend gelöst.

Nehmen wir noch die funktionentheoretische Ausdrucksweise hinzu, so ist $y = a x + b$ eine lineare Funktion von x . Dieser Ausdruck ist offenbar so gewählt, weil diese Funktion eine gerade Linie darstellt.

Wir wollen nun sehen, was für einen Fortschritt wir durch die algebraische Darstellung der Geraden erzielt haben. Wir gehen dabei aus von der Gleichung (1), da wir jede andere Form leicht auf diese Form zurückführen können. Es sei die Gleichung einer Geraden gegeben und es sollen die Abschnitte der Geraden auf der Y - und auf der X -Achse bestimmt werden.

Für die Y -Achse ist überall $x = 0$. Wir müssen also in die allgemeine Gleichung $x_1 = 0$ einsetzen, um den dazu gehörigen Wert y_1 zu erhalten.

Dies ergibt:

$$y_1 = a x + b = b .$$

Als Zahlenbeispiel wählen wir die Gleichung:

$$4 y - 4 x + 6 = 0$$

oder, indem wir sie auf die Form (1) bringen:

$$y = x - \frac{3}{2} .$$

Dann ist der Abschnitt auf der Y -Achse $= -\frac{3}{2}$, d. h. die Gerade schneidet die Y -Achse auf ihrem negativen Zweig.

Wollen wir berechnen, in welchem Abstand vom Anfangspunkt die Gerade die X -Achse schneidet, so setzen wir $y = 0$. Bei der allgemeinen Gleichung wird dann $0 = a x + b$ oder $x = -\frac{b}{a}$.

Für das Zahlenbeispiel erhält man $0 = x - \frac{3}{2}$ oder $x = \frac{3}{2}$.

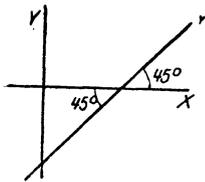


Abb. 7.

Schon aus diesem Ergebnis, daß nämlich in unserem Beispiel die Abschnitte auf der X - und Y -Achse beide den gleichen Wert $\frac{3}{2}$ haben, ersehen wir, daß der Winkel α (Abb. 7) 45° betragen muß. In der Tat ergibt sich dies ohne weiteres aus der Form $y = x - \frac{3}{2}$, wenn wir sie mit der Gleichung $y = a x + b$ vergleichen. Es ist $a = \operatorname{tg} \alpha = 1$. Der Winkel, dessen Tangente gleich 1 ist, beträgt aber 45° .

Der Schnittpunkt zweier Geraden und der Abstand zweier Punkte.

Besonders wertvoll sind die Methoden der analytischen Geometrie, wenn man geometrische Gebilde irgendwie miteinander kombinieren will. Die nötigen algebraischen Operationen sind meistens sehr leicht auszuführen, und die Übertragung des Resultates in die geometrische Anschauung macht mit Hilfe des Koordinatensystems keine Mühe.

Es seien z. B. zwei Geraden mit den Gleichungen

$$y = a_1 x + b_1 \quad \text{und} \quad y = a_2 x + b_2$$

gegeben und es soll bestimmt werden, wo ihr Schnittpunkt liegt.

Für jede der angegebenen Geraden sind y und x die allgemeinen Koordinaten, die natürlich, falls die Geraden nicht identisch sind, überall verschiedene Werte haben, außer in dem Schnittpunkt. Dort müssen die y - und x -Werte beider Geraden übereinstimmen. Die Gleichungen gelten im Schnittpunkt also gleichzeitig, und wir brauchen sie nur nach ihren beiden Unbekannten x und y aufzulösen, um die Koordinaten des Schnittpunktes zu finden.

Man erhält sofort

$$a_1 x + b_1 = a_2 x + b_2$$

oder

$$x(a_1 - a_2) = b_2 - b_1$$

und weiter

$$x = \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} .$$

Daraus ergibt sich:

$$y = a_1 \cdot \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} + b_1 = \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{a_1 - a_2} .$$

Dies sind die Koordinaten des Schnittpunktes.

Schließlich lösen wir noch die Aufgabe, den Abstand r zweier Punkte zu bestimmen, deren Koordinaten gegeben sind: P_1 mit den Koordinaten x_1 und y_1 ; P_2 mit den Koordinaten x_2 und y_2 .

Wir ziehen durch P_1 eine Parallele zur X -Achse (Abb. 8) und durch P_2 zur Y -Achse. Sie schneiden sich in A . Dann ist nach dem pythagoräischen Lehrsatz:

$$r^2 = (AP_2)^2 + (AP_1)^2.$$

Es ist aber:

$$AP_2 = y_2 - y_1 \quad \text{und} \quad AP_1 = x_2 - x_1.$$

Daraus folgt:

$$r^2 = (y_2 - y_1)^2 + (x_2 - x_1)^2$$

oder

$$r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}.$$

Dies ist die Entfernung der Punkte P_1 und P_2 mit den Koordinaten x_1, y_1 und x_2, y_2 .

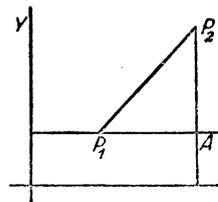


Abb. 8.

Die naturwissenschaftliche Bedeutung linearer Funktionen.

Bevor wir höhere Abhängigkeiten betrachten, wollen wir noch kurz einen Blick auf die naturwissenschaftliche Bedeutung der durch die Gerade dargestellten linearen Funktion werfen.

Nehmen wir als Beispiel wiederum die Wärmeausdehnung eines Stabes. Wenn der Stab bei der Temperatur 0° die Länge l hat, so ist seine Länge bei der Temperatur t° gegeben durch die Gleichung $l = 1 + at$. Es ist also l eine ganze lineare Funktion von t , und das Gesetz der Wärmeausdehnung eines Stabes läßt sich darstellen durch eine Gerade. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß der Zuwachs at der Länge des Stabes proportional der Temperatur ist. Ähnliches gilt allgemein für alle Naturgesetze, die durch eine Gerade darstellbar sind. Stets ist der Zuwachs der abhängigen Variablen proportional dem Zuwachs der unabhängigen Variablen. Und umgekehrt, wenn eine solche Proportionalität existiert, so ist das Naturgesetz darstellbar durch eine Gerade.

Aus der Form $l = 1 + at$ ersehen wir, daß a die Tangente des Winkels α ist, den die Gerade mit der X -Achse bildet. Naturwissenschaftlich gesprochen ist a der Ausdehnungskoeffizient des Stabes. Die Richtung der Geraden, welche die Wärmeausdehnung des Stabes darstellt, ist also auf einfache Weise durch die Tangente des Ausdehnungskoeffizienten bestimmt.

Später, wenn wir mit den Begriffen der Differentialrechnung arbeiten können, werden wir einen kürzeren Ausdruck dafür kennenlernen, daß der Zuwachs der abhängigen Variablen bei der Geraden proportional ist dem Zuwachs der unabhängigen Variablen. Für jetzt begnügen wir uns mit dieser Formulierung. Nun wollen wir noch eine Darstellung ins Auge fassen, die häufig angewendet wird, um auch geeignete nicht lineare Funktionen durch eine einfache Umwandlung als Geraden zu zeichnen.

Es sei gegeben die Funktion $pv = K$ (das Boyle-Mariottesche Gesetz [vgl. S. 80]). Hier sind p und v variabel, K ist eine Konstante. Wir bilden auf beiden Seiten die Logarithmen und erhalten, da der Logarithmus eines Produktes gleich der Summe der Logarithmen der Faktoren ist:

$$\log p + \log v = \log K.$$

Jetzt setzen wir $\log p = y$ und $\log v = x$. Für die neue Konstante $\log K$ setzen wir k ein. So erhalten wir:

$$y + x = k \quad \text{oder} \quad y = -x + k.$$

Mit anderen Worten, die Funktion $p v = K$ läßt sich durch Logarithmen in eine lineare Funktion umwandeln und graphisch darstellen durch eine Gerade.

Auch bei Funktionen von der Form $x^n y^m = K$ ist diese Umwandlung möglich. Es ergibt sich:

$$n \log x + m \log y = \log K = k_1.$$

Oder, indem wir $\log x = z$ und $\log y = u$ setzen:

$$n z + m u = k_1$$

und schließlich:

$$z = -\frac{m}{n} u + k_1.$$

In der Adsorptionstheorie werden wir später von dieser logarithmischen Darstellung Gebrauch machen.

Der Kreis.

Wie haben wir nun zu verfahren, wenn wir schwierigere Kurven durch eine Gleichung nachbilden und so in Beziehung zur Funktionentheorie setzen wollen? Offenbar müssen wir versuchen, die Koordinaten irgendeines ihrer Punkte, der keine speziellen Eigenschaften hat und deshalb als Repräsentant der ganzen Kurve gelten kann, auszudrücken durch die charakteristischen Konstanten, welche die Kurve besitzt. Beim Kreis ist diese charakteristische

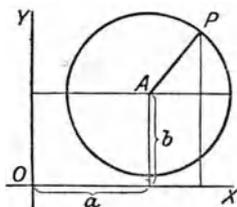


Abb. 9.

Konstante sein Radius r , sowie die Lage seines Mittelpunktes, der die Koordinaten a und b habe. Zu diesen Werten müssen wir die Koordinaten x ; y des beliebigen Punktes P des Kreises in Beziehung setzen (Abb. 9).

Wir verbinden A mit P . Dann ist $AP = r$ und der Abstand AP läßt sich nach S. 17 durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$AP^2 = (x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2.$$

Diese Gleichung erfüllt bereits alle unsere Ansprüche, da sie außer x und y nur noch die Koordinaten des Mittelpunktes a ; b und den Radius r enthält.

Liegt der Mittelpunkt des Kreises im Koordinatenanfangspunkt, so hat er die Koordinaten $x = 0$; $y = 0$ und die Gleichung des Kreises lautet dann:

$$x^2 + y^2 = r^2.$$

Auf diese einfachere Form läßt sich jede Gleichung eines Kreises durch Verschiebung des Koordinatensystems bringen, so daß sie ebenfalls als allgemeine Gleichung des Kreises gelten kann, trotzdem über die Lage ihres Mittelpunktes eine spezielle Festsetzung getroffen ist. Solche Verschiebungen des Koordinatensystems spielen in der analytischen Geometrie eine große Rolle. Ihr Zweck ist, wie in dem vorliegenden Fall, einen möglichst einfachen algebraischen Ausdruck für die vorliegende Kurve zu erhalten. Bei der Hyperbel werden wir einer anderen Art der Koordinatenverschiebung begegnen und dort

einige Bemerkungen über derartige Transformationen einflechten.. Zunächst wollen wir uns noch vergewissern, ob die Gleichung $x^2 + y^2 = r^2$ in der Tat die Eigenschaften des Kreises wiedergibt (Abb. 10).

Wir bestimmen die Schnittpunkte mit der X -Achse, indem wir $y = 0$ setzen. Es wird $x^2 = r^2$ und $x = \pm r$, d. h. die Kurve schneidet die X -Achse zweimal. Auch die Y -Achse wird zweimal im Abstand r geschnitten, denn setzen wir $x = 0$, so wird $y^2 = r^2$ und $y = \pm r$. Wollen wir für einen bestimmten Wert von x die zugehörige Ordinate berechnen, so lösen wir die Gleichung des Kreises nach y auf und erhalten: $y = \pm \sqrt{r^2 - x^2}$. Daraus ergibt sich, daß die Kurve keine x -Werte enthält, die größer sind als r . Denn wäre $x > r$, so wäre $r^2 - x^2$ eine negative Zahl und die Wurzel daraus eine imaginäre Zahl. Ein imaginärer Wert für y gibt aber geometrisch keinen Sinn und daraus folgt in Übereinstimmung mit der geometrischen Anschauung, daß der Kreis keine Punkte enthalten kann, deren x -Koordinate größer als der Radius ist. Dasselbe Resultat erhält man natürlich auch für die y -Koordinate.

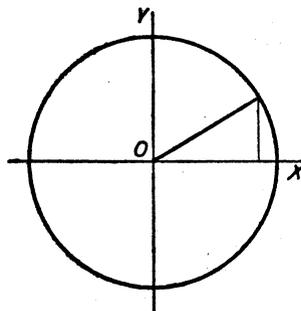


Abb. 10.

Trotzdem dieses Ergebnis selbstverständlich ist, so ist es keineswegs überflüssig, auf diese Weise die Richtigkeit einer Gleichung zu prüfen. Auch lehrt dieses Verfahren, eine Gleichung zu diskutieren, häufig Eigenschaften einer Kurve kennen, die der unmittelbaren Anschauung entgehen können.

Die Parabel.

Genau in der gleichen Weise wie beim Kreise, gewinnen wir auch bei den andern noch zu besprechenden Kurven ihre sie darstellende Gleichung. Aus der geometrischen Definition der Kurve ergeben sich uns die Mittel, die Koordinaten x ; y eines beliebigen, nicht speziellen Punktes durch ihre die Kurve definierenden Konstanten algebraisch auszudrücken.

Die Parabel ist definiert als der geometrische Ort derjenigen Punkte, die von einer gegebenen Linie, der Leitlinie, und einem gegebenem Punkte, dem Brennpunkte, gleichen Abstand haben.

Die Leitlinie oder Direktrix sei AQ . Der Brennpunkt B liege im Abstand $AB = p$ von der Leitlinie. Dieser Abstand ist die charakteristische Konstante der Parabel und wird Parameter genannt. Durch sie ist die Parabel ebenso bestimmt, wie der Kreis durch seinen Radius.

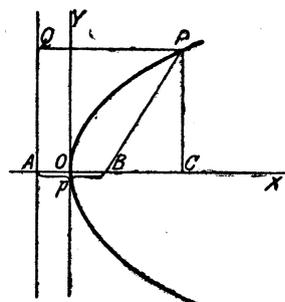


Abb. 11.

Wir wählen jetzt, um eine möglichst einfache Gleichung für die Parabel zu erhalten, den Mittelpunkt von AB als Anfangspunkt des Koordinatensystems.

Dann ist $AO = OB = \frac{p}{2}$. Die X -Achse liegt in der Richtung senkrecht zur Leitlinie, sei also OX . Aus der Definition der Parabel folgt dann, daß $QP = BP$. Diese beiden Strecken müssen wir durch die Koordinaten x ; y des Punktes P , sowie durch den Parameter p ausdrücken, um zur Parabelgleichung zu gelangen.

Er ist

$$QP = AC = AO + OC = \frac{p}{2} + x.$$

Ferner

$$BP = \sqrt{(PC)^2 + (BC)^2} = \sqrt{\left(x - \frac{p}{2}\right)^2 + y^2}; \text{ da } BC = OC - OB = x - \frac{p}{2} \text{ ist.}$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{p}{2} + x\right)^2 = y^2 + \left(x - \frac{p}{2}\right)^2.$$

Durch Ausrechnen der Potenzen erhalten wir:

$$\frac{p^2}{4} + px + x^2 = y^2 + x^2 - px + \frac{p^2}{4}$$

oder

$$2px = y^2.$$

Häufig schreibt man die Gleichung der Parabel auch in der Form

$$y = \pm \sqrt{2px}.$$

Aus dieser letzteren Form ersehen wir ohne weiteres, daß zu einem bestimmten x -Wert der Parabel zwei y -Werte gehören, deren absolute Werte gleich groß sind, die aber entgegengesetztes Vorzeichen haben. Die Parabel liegt infolgedessen symmetrisch zur X -Achse. Zur Y -Achse liegt sie jedoch nicht symmetrisch, da es für negative Werte von x überhaupt keine Werte von y gibt (die Wurzel $\sqrt{2px}$ wird imaginär). Die Parabel verläuft also ganz auf der Seite der positiven X -Achse. Im Gegensatz zu der später zu betrachtenden Hyperbel besteht sie nur aus einem Zweig. Für $x = 0$ wird auch $y = 0$; und für $x = \infty$ auch $y = \infty$. Dies ergibt, daß die Parabel durch den von uns gewählten Anfangspunkt des Koordinatensystems geht, also die Entfernung des Brennpunktes von der Leitlinie halbiert, und weiterhin, daß sie ins Unendliche verläuft.

Wir fügen noch hinzu, daß man auch in allgemeinerem Sinne von einer Parabel spricht und daß man alle Kurven so bezeichnet, deren Gleichung die Form $y^n = px^m$ hat. Dies ist die Gleichung der allgemeinen Parabel. Für gewöhnlich versteht man aber unter Parabel die oben betrachtete Kurve, die aus der allgemeinen dadurch hervorgeht, daß man $n = 2$ und $m = 1$ setzt. Es ist jedoch stets aufklärend, eine spezielle Kurve zu anderen Kurven in Beziehung zu setzen, da durch dieses Verfahren ihre Eigentümlichkeiten schärfer hervortreten und uns zugleich offenbar wird, welchen besonderen Bedingungen sie ihre einfache Gestalt verdankt.

Die Ellipse.

Eine solche Beziehung zwischen den Kurven stellt die nächste Kurve dar, die wir untersuchen wollen, nämlich die Ellipse. Wir werden finden, daß sie in einer einfachen Beziehung zum Kreise steht, der gleichsam als spezieller Fall der Ellipse gelten kann.

Nach der Definition bezeichnet man die Ellipse als den geometrischen Ort derjenigen Punkte, für welche die Summe ihrer Entfernungen von zwei festliegenden Punkten einen konstanten Wert hat.

Die festliegenden Punkte F_1 und F_2 nennt man die beiden Brennpunkte der Ellipse. Ihr Abstand sei $= 2d$. Als Anfangspunkt des Koordinatensystems

wählen wir den Mittelpunkt ihrer Verbindungslinie und als X -Achse ihre Verbindungslinie. Die Summe $r_1 + r_2$ der Entfernungen des Ellipsenpunktes P sei nach der Definition konstant $= 2a$.

Die Konstanten der Ellipse sind also der Abstand $2d$ ihrer Brennpunkte und die Summe der Entfernung ihrer Punkte von diesen Brennpunkten $2a$. Mit ihrer Hilfe bestimmen wir die Gleichung der Ellipse.

P hat die Koordinaten $x; y$. Jetzt ist:

$$r_1^2 = (PA)^2 + (F_1A)^2 = y^2 + (d+x)^2.$$

Ferner

$$r_2^2 = (PA)^2 + (AF_2)^2 = y^2 + (d-x)^2.$$

Die daraus sich ergebenden Werte von r_1 und r_2 setzen wir ein in die Gleichung $r_1 + r_2 = 2a$ und erhalten nach einigen einfachen Umformungen, die wir hier aber übergehen wollen:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2 - d^2} = 1.$$

In dieser Form enthält die Ellipse den Abstand der Brennpunkte $2d$. Wir setzen statt $a^2 - d^2$ den Wert b^2 ein und erhalten dadurch:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1. \quad (2)$$

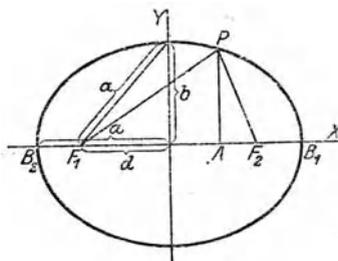


Abb. 12.

Dies ist die Gleichung der Ellipse. Um sie jedoch geometrisch zu verstehen, vor allem um uns den Sinn der neu eingeführten Konstanten $b^2 = a^2 - d^2$ begrifflich zu machen, müssen wir die Gleichung einer kurzen Diskussion unterwerfen.

Wir bestimmen zunächst die Schnittpunkte der Ellipse mit der X -Achse, indem wir $y = 0$ setzen. Dann wird $\frac{x^2}{a^2} = 1$ und $x = \pm a$. In Worten, die Ellipse schneidet die X -Achse zweimal im Abstand $+a$ und $-a$ von dem Koordinatenanfangspunkt. Man nennt a die große Achse der Ellipse.

Setzen wir $x = 0$, so erhalten wir die Schnittpunkte der Ellipse mit der Y -Achse. Es wird $\frac{y^2}{b^2} = 1$ und $y = \pm b$. Die Ellipse schneidet also die Y -Achse ebenfalls in zwei Punkten, die in der Entfernung $+b$ und $-b$ vom Koordinatenanfangspunkt liegen. Man nennt deshalb b die kleine Achse der Ellipse. In dieser geometrischen Bedeutung von b liegt der Grund, weshalb wir oben $a^2 - d^2$ durch b^2 ersetzt haben. Die Schnittpunkte der Ellipse mit ihren Achsen nennt man ihre Scheitel. Aus der Gleichung (2) ergibt sich ferner, daß die Ellipse symmetrisch sowohl zur X -Achse, als auch zur Y -Achse liegt. Denn für jeden Wert x erhält man $y = \pm b \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}}$, d. h. zwei Werte von gleicher Größe, aber entgegengesetztem Vorzeichen. Dasselbe gilt für $x = \pm a \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}}$. Daraus folgt zugleich, daß die Ellipse keine Punkte enthält, für die $x > a$ ist, da dann $\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}}$ imaginär würde und y keinen geometrischen Sinn erhielte. Ebenso enthält sie auch keine Werte $y > b$.

Wir wollen noch die Ellipse in Beziehung zum Kreise setzen. Beim Kreis ist offenbar zwischen großer und kleiner Achse kein Unterschied vorhanden.

Setzen wir also $a = b = r$, so erhalten wir aus der Gleichung der Ellipse sofort die Gleichung des Kreises:

$$\frac{x^2}{r^2} + \frac{y^2}{r^2} = 1 \quad \text{oder} \quad x^2 + y^2 = r^2.$$

Da $b^2 = a^2 - d^2$ war, so folgt weiterhin, daß $d^2 = a^2 - b^2 = 0$ wird. Geometrisch bedeutet dies, daß die Entfernung d der beiden Brennpunkte gleich Null geworden ist. Indem also die Brennpunkte der Ellipse näher und näher zusammenrücken, wird die Ellipse immer mehr einem Kreise ähnlich und geht in einen solchen über, wenn die beiden Brennpunkte in einem Punkt zusammenfallen. Dies ist dann der Mittelpunkt des Kreises.

Die Hyperbel.

Die Hyperbel ist nach ihrer Definition diejenige Kurve, deren Punkte von zwei gegebenen Punkten einen solchen Abstand haben, daß die Differenz ihrer Entfernungen konstant ist.

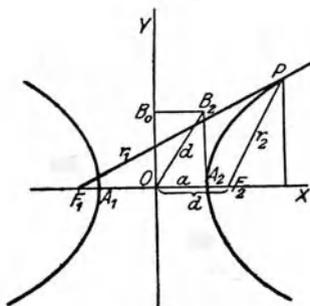


Abb. 13.

Wenn also (Abb. 13) P ein Punkt der Hyperbel ist und die gegebenen Punkte, die Brennpunkte F_1 und F_2 der Hyperbel den Abstand $2d$ haben, so muß sein:

$$PF_1 - PF_2 = r_1 - r_2 = 2a.$$

Ebenso wie bei der Ellipse wählen wir die Verbindungslinie der Brennpunkte F_1F_2 als X -Achse und ihren Mittelpunkt O als Koordinatenanfangspunkt. Auch jetzt müssen wir wiederum $PF_1 = r_1$, sowie $PF_2 = r_2$ durch die Koordinaten x ; y von P und die Hyperbelkonstanten $2a$ und $2d$ ausdrücken.

Es ergibt sich:

$$r_1^2 = (x + d)^2 + y^2.$$

sowie:

$$r_2^2 = (x - d)^2 + y^2.$$

Wenn wir dies in $r_1 - r_2 = 2a$ einsetzen, so erhalten wir bereits die Gleichung für die Hyperbel, die sich auch hier durch leichte Umformungen auf eine ähnliche Gestalt wie die Gleichung der Ellipse bringen läßt.

Es wird:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2 - d^2} = 1.$$

Betrachtet man das Dreieck F_1PF_2 , so sieht man, daß $2d > r_1 - r_2 = 2a$ sein muß, da die Differenz zweier Seiten eines Dreiecks nach einem elementaren Satze der Planimetrie kleiner ist als die dritte. Folglich ist $a^2 - d^2$ negativ. Es würde also, wenn wir wie bei der Ellipse $a^2 - d^2 = b^2$ setzen würden, b als imaginäre Größe keinen geometrischen Sinn haben. Um dies zu vermeiden, setzen wir $a^2 - d^2 = -b^2$. Dadurch wird b eine reelle Größe, der wir eine geeignete geometrische Bedeutung beilegen können. Als endgültige Gleichung der Hyperbel erhalten wir dann:

$$\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = 1.$$

Wir bestimmen wiederum ihre Schnittpunkte mit den Koordinatenachsen. Für $y = 0$ wird $x^2 = a^2$ und folglich $x = \pm a$. Die Hyperbel schneidet also

die X -Achse in den Abständen $+a$ und $-a$. Diese Schnittpunkte heißen, wie bei der Ellipse, die Scheitel der Hyperbel. Ist $x < a$, so gibt es keine zugehörigen Punkte der Hyperbel. Es wird nämlich $\frac{y^2}{b^2} = \frac{x^2}{a^2} - 1$. Für $x < a$ ist dann $\frac{x^2}{a^2} < 1$, so daß $\frac{x^2}{a^2} - 1$ negativ und folglich y imaginär wird, d. h. keine Hyperbelpunkte dem Werte $x < a$ entsprechen. Insbesondere gilt dies auch für $x = 0$. Die Hyperbel hat also keine Schnittpunkte mit der Y -Achse.

Die Strecke $A_1A_2 = 2a$ nennt man die reelle Achse der Hyperbel. Es liegt nahe, in Analogie zur Ellipse, auch $2b$ als Achse zu denken. Errichtet man in A_2 auf der X -Achse das Lot und schlägt mit der halben Entfernung d der Brennpunkte um O einen Kreis, so trifft dieser das Lot in B_2 . Dann ist $(B_2A_2)^2 = d^2 - a^2 = b^2$. Ziehen wir jetzt B_2B_0 parallel der X -Achse, so wird $OB_0 = b$. Man nennt diese Strecke die imaginäre Halbachse der Hyperbel und $2b$ ihre imaginäre Achse.

Ferner folgt aus der Gleichung der Hyperbel, daß sie symmetrisch sowohl zur X -Achse, als auch zur Y -Achse verläuft. Sie besteht also aus zwei symmetrischen Zweigen, die beide ins Unendliche verlaufen.

Koordinatentransformationen.

Wir sahen oben, daß man aus der Gleichung der Ellipse die Gleichung des Kreises erhält, indem man die Achsen einander gleich setzt. Ebenso erhält man bei Gleichsetzung der Achsen aus der allgemeinen Hyperbelgleichung die sog. gleichseitige Hyperbel. Ihre Gleichung lautet:

$$\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{a^2} = 1 \quad \text{oder} \quad x^2 - y^2 = a^2.$$

Diese Kurve ist nun von einer außerordentlich vielseitigen Anwendung bei naturwissenschaftlichen Problemen, indessen tritt ihre Bedeutung erst dann deutlich hervor, wenn wir ihr durch eine Koordinatentransformation eine andere Gestalt geben.

Wir müssen aber zuvor einige der wichtigsten Koordinatentransformationen besprechen, die wir dann in Zukunft nach Belieben da, wo es uns zweckmäßig erscheint, verwenden werden.

Zunächst kommt die Transformation durch Verschiebung des Koordinatensystems in Frage. Wir haben bereits S. 18 bei der Gleichung des Kreises davon Gebrauch gemacht.

Ist O (Abb. 14) der Anfangspunkt des ursprünglichen Systems und ist das neue Koordinatensystem daraus entstanden durch eine Parallelverschiebung um a in Richtung der X -Achse und von b in Richtung der Y -Achse, so besteht zwischen den Koordinaten $x; y$ des Punktes P im alten und seinen Koordinaten $x'; y'$ im neuen System folgende Beziehung:

$$x = a + x' \quad \text{und} \quad y = b + y'.$$

Diese Gleichungen erlauben, von einem Koordinatensystem zum andern überzugehen, indem man beim Übergang vom System O zum System O' statt x und y die angegebenen Werte in die zu transformierenden Gleichungen einsetzt.

Ebenso kann man natürlich auch von O' zu O übergehen. Dann setzt man ein:

$$x' = x - a; \quad \text{und} \quad y' = y - b.$$

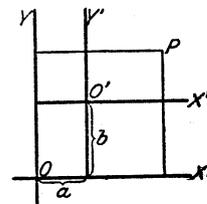


Abb. 14.

Etwas schwieriger ist eine andere wichtige Transformation, nämlich die auf ein gegen das ursprüngliche System um den Winkel α gedrehtes System. $x; y$ seien die Koordinaten in dem ursprünglichen System. $x'; y'$ in dem um den Winkel α gedrehten System mit dem gleichen Anfangspunkt O (Abb. 15). Wir ziehen PQ parallel der Y -Achse. PA parallel der Y' -Achse und ferner AB parallel der Y -Achse, sowie AC parallel der X -Achse.

Jetzt ist $\sphericalangle CPA = \alpha$, da die Schenkel beider Winkel senkrecht aufeinander stehen. Wir müssen jetzt sehen, wie wir $x; y$ zu $x'; y'$ mittels α zueinander in Beziehung setzen.

Es ist nun $OQ = x = OB - QB$.

OB läßt sich leicht durch x' und α berechnen.

Es ist:

$$\cos \alpha = \frac{OB}{OA} = \frac{OB}{x'}$$

Ferner ist im Dreieck CPA :

$$\sin \alpha = \frac{AC}{PA} = \frac{AC}{y'} = \frac{QB}{y'}$$

Da also $OB = x' \cos \alpha$ und $QB = y' \sin \alpha$, so folgt als erste Gleichung:

$$x = x' \cos \alpha - y' \sin \alpha$$

Ähnlich läßt sich $y = PQ$ berechnen.

Es ist:

$$y = PC + CQ$$

Da nun im Dreieck CAP :

$$\cos \alpha = \frac{CP}{y'}$$

und im Dreieck OAB :

$$\sin \alpha = \frac{AB}{OA} = \frac{CQ}{x'}$$

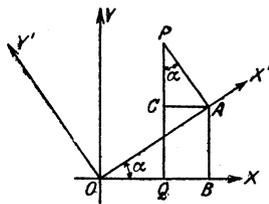


Abb. 15.

ist, so wird

$$PC = y' \cos \alpha \quad \text{und} \quad CQ = x' \sin \alpha$$

Also:

$$y = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha$$

Wir erhalten also als Transformationsgleichungen bei Drehung des Koordinatensystems:

$$x = x' \cos \alpha - y' \sin \alpha$$

$$y = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha$$

Die Asymptotengleichung der gleichseitigen Hyperbel.

Die so erhaltenen Transformationsgleichungen wenden wir an auf die gleichseitige Hyperbel: $x^2 - y^2 = a^2$ und zwar transformieren wir aus Gründen, die wir bald erläutern werden, auf ein Koordinatensystem, das gegen das ursprüngliche um -45° gedreht ist.

Es ist dann (Abb. 16) OAB ein gleichseitiges rechtwinkliges Dreieck, da $\sphericalangle BOA = \sphericalangle BAO = 45^\circ$ ist. Folglich ist $c^2 = 2a^2$ und $c = a\sqrt{2}$. Demnach wird:

$$\sin \alpha = \frac{AB}{OA} = \frac{-a}{a\sqrt{2}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \cos \alpha = \frac{OB}{OA} = \frac{a}{a\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Setzen wir diese Werte in die obigen Gleichungen ein, so erhalten wir als Transformationsformeln:

$$x = \frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad y = \frac{-x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}}.$$

Diese Werte setzen wir ein in die obige Hyperbelgleichung. Es wird:

$$\left(\frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left(\frac{-x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}}\right)^2 = a^2$$

oder

$$\frac{x'^2}{2} + x'y' + \frac{y'^2}{2} - \left(\frac{x'^2}{2} - x'y' + \frac{y'^2}{2}\right) = a^2$$

und schließlich $2x'y' = a^2$ oder unter Veränderung der Konstanten $x'y' = b^2$.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die gleichseitige Hyperbel in dieser Form dieselbe Gleichung hat, wie das Boyle-Mariottesche Gesetz: $p v = k$. Dies Gesetz wird also dargestellt durch eine gleichseitige Hyperbel. Auch die Dissoziationsgleichung des Wassers entspricht einer gleichseitigen Hyperbel. Ist $[H]$ die Konzentration der Wasserstoffionen, $[OH]$ die der Hydroxylionen, so gilt $[H][OH] = k_w = 0,64 \cdot 10^{-14}$ (vgl. S. 184). Auch hier ist also die Bedingung erfüllt, daß das Produkt der beiden Variablen (das Ionenprodukt) konstant ist. Die einfache algebraische Form der Hyperbelgleichung haben wir durch die Drehung des Achsensystems erzielt. Die neuen Achsen OX' und OY' stellen die Asymptoten der Hyperbel dar. Man bezeichnet sie deshalb so, weil sich die Hyperbel mehr und mehr diesen Asymptoten annähert, ohne sie jedoch gänzlich zu erreichen.

Wir haben also eine Transformation der Hyperbelgleichung $x^2 - y^2 = a^2$ auf ihre Asymptoten als Achsen des neuen Koordinatensystems ausgeführt und dadurch die gleichseitige Hyperbel in der Form $xy = k$ gewonnen.

Andere Arten der Koordinatentransformation wollen wir, da wir sie für die späteren Anwendungen nicht unbedingt brauchen, auch nicht besprechen. Besonders häufig werden noch Polarkoordinaten verwendet, die besonders bei Spiralen, aber auch bei anderen Kurven wesentliche Dienste tun. Indessen können wir hier auf ihre Verwendung verzichten, müssen uns aber, nachdem wir die wichtigsten Kurven der analytischen Geometrie der Ebene kennengelernt haben, jetzt mit einigen wichtigen Sätzen der allgemeinen Funktionentheorie beschäftigen, da wir ihrer überall in den Ausführungen über Differential- und Integralrechnung bedürfen.

Einteilung der Funktionen.

Wir sahen früher, daß die explizite Funktion die Form $y = f(x)$ hat. Als Einteilungsprinzip der Funktionen wählt man nun die mathematischen Operationen, die notwendig sind, um $f(x)$ aus dem Argument x zu bilden. So ergeben sich zunächst zwei Hauptgruppen:

1. Die algebraischen Funktionen und
2. die transzendenten Funktionen.

Algebraische Funktionen sind solche, die durch die 4 Grundoperationen nebst der Wurzelausziehung gebildet werden. Falls noch andere Operationen nötig sind, um $f(x)$ zu bilden, so handelt es sich um transzendente Funktionen.

Die algebraischen Funktionen zerfallen weiterhin in 2 Untergruppen, nämlich in rationale und irrationale Funktionen. Die rationalen werden aus-

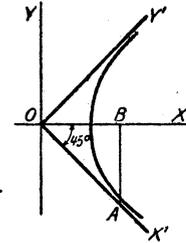


Abb. 16.

schließlich durch die 4 Grundoperationen, nämlich Addition, Subtraktion, Multiplikation und Division gebildet. Bei den irrationalen tritt noch die Wurzelauszug hinzu. Schließlich teilt man dann noch die rationalen Funktionen ein in ganze und gebrochene Funktionen, wobei die ganzen Funktionen nur durch Addition, Subtraktion und Multiplikation gebildet werden, bei den gebrochenen jedoch auch die Division hinzukommt.

Wir erhalten also folgende Einteilung der Funktionen:

I. Algebraische Funktionen.

1. Rationale Funktionen.

a) Ganze rationale Funktionen, z. B.

$$y = 2x^2 + 3. \quad y = ax^4 + 3x^3 + 2x + 5. \quad y = ax + b.$$

b) Gebrochene rationale Funktionen, z. B.:

$$y = \frac{a}{x}. \quad y = \frac{ax + b}{bx + c}. \quad y = \frac{x^3 + 2x + b}{x^4 + c}.$$

2. Irrationale Funktionen, z. B.:

$$y = \sqrt{x}; \quad y = x^2 + 3\sqrt[3]{x}; \quad y = \frac{x + \sqrt{x}}{1 + \sqrt{x}}.$$

II. Transzendente Funktionen, z. B.:

$$y = \sin x. \quad y = \cos x. \quad y = a^x. \quad y = \log x.$$

Die ganzen rationalen Funktionen.

Man unterscheidet die ganzen rationalen Funktionen nach ihrem Grad, und zwar richtet sich ihr Grad nach dem höchsten Exponenten, der für x in der Funktion vorkommt. Es ist also $y = ax + b$ vom ersten Grade. Man nennt sie auch ganze lineare Funktion, da sie geometrisch die gerade Linie repräsentiert.

$y = ax^2 + bx + c$ heißt eine Funktion zweiten Grades und allgemein $y = ax^n + bx^{n-1} + \dots + k$ eine ganze rationale Funktion n ten Grades.

Wie auch immer nun eine ganze rationale Funktion beschaffen sein mag, stets kann sie auf die Form $y = ax^n + bx^{n-1} + \dots + k$ gebracht werden, wobei es natürlich nicht notwendig ist, daß alle Potenzen zwischen x^n und x^0 auch wirklich vorhanden sind. Vielmehr ist $y = ax^n + k$ ebenso eine Funktion n ten Grades, wie die obige vollständigere Form.

Es gibt nun einen sehr wichtigen Satz, den man geradezu als den Fundamentalsatz der Algebra bezeichnet. Er besagt, daß jede ganze rationale Funktion so viel Nullstellen hat, als ihr Grad angibt. Als Nullstellen bezeichnet man dabei diejenigen Werte von x , für die $y = f(x) = 0$ wird. Geometrisch sind dies diejenigen Werte von x , in welchen die Kurve, durch welche die Funktion dargestellt wird, die X -Achse schneidet.

Bekanntlich nennt man die Werte von x , welche die Gleichung $f(x) = 0$ befriedigen, ihre Wurzeln. Wir können deshalb den Fundamentalsatz der Algebra auch so aussprechen:

Jede algebraische Gleichung m ten Grades hat genau m Wurzeln.

Sind zwei Wurzeln einander gleich, so wird sie natürlich doppelt gezählt. Wir wollen im folgenden diese Wurzeln als $x_1; x_2; \dots; x_n$ bezeichnen. Eine der Hauptbedeutungen dieses Satzes beruht darin, daß er gestattet, jede ganze rationale Funktion in Faktoren zu zerlegen. Es wird nämlich z. B.:

$$x^3 + ax^2 + bx + c = (x - x_1)(x - x_2)(x - x_3).$$

Stets erhält man so viel Faktoren, wie der Grad der Funktion angibt. Hat das Glied mit dem höchsten Exponenten einen konstanten Faktor, so schafft man diesen zunächst durch Division fort, bestimmt dann aus der so erhaltenen Gleichung $f(x) = 0$ die Wurzeln x_1 usw., bildet dann das rechtsstehende Produkt und multipliziert wieder mit dem Faktor der höchsten Potenz.

Es wird also, wenn man $y = a x^3 + b x^2 + c x + d$ in Faktoren zerlegen soll:

$$x^3 + \frac{b}{a} x^2 + \frac{c}{a} x + \frac{d}{a} = 0.$$

Diese Gleichung hat nach dem Fundamentalsatz 3 Wurzeln: $x_1; x_2; x_3$. Der linksstehende Ausdruck ist also gleich $(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3) = 0$ und $y = a(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3)$. Dieser Ausdruck ist identisch mit $a x^3 + b x^2 + c x + d$. Man sieht ohne weiteres, daß er dieselben Nullstellen $x = x_1; x_2; x_3$ hat, da dann einer der Faktoren $x - x_1$ usw. gleich Null wird.

Auf diese Weise ist es möglich, jede ganze rationale Funktion n ten Grades in einen Ausdruck der Form $a(x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_n)$ zu zerlegen, wobei $x_1, x_2 \dots x_n$ Wurzeln der auf die Form $x^n + \frac{b}{a} x^{n-1} + \dots + \frac{k}{n}$ gebrachten Funktion sind.

Die Übersichtlichkeit der Funktion ist dadurch erheblich größer. Vor allem wird uns diese Zerlegung aber Dienste tun bei der Partialbruchzerlegung rationaler gebrochener Funktionen, die wir für die Integralrechnung nötig haben.

Zunächst einige Vorbemerkungen über derartige Funktionen.

Rationale gebrochene Funktionen. Ihre Partialbruchzerlegung.

Zunächst lassen sich, wie auch die gebrochene rationale Funktion beschaffen sein mag, alle Glieder durch leichte Umrechnungen auf einen gemeinsamen Nenner bringen. Dadurch erhält die Funktion die Gestalt:

$$y = f(x) = \frac{g(x)}{h(x)} = \frac{a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n}{x^m + b_1 x^{m-1} + \dots + b_{m-1} x + b_m}.$$

Sowohl $g(x)$ als auch $h(x)$ sind ganze rationale Funktionen, so daß also die gebrochene rationale Funktion stets darstellbar ist als Quotient zweier ganzen rationalen Funktionen.

Die größere der beiden Gradzahlen m und n bezeichnet den Grad der gebrochenen Funktion. Wenn nun n größer ist als m , so spricht man von einer unecht gebrochenen Funktion. Ist dagegen der Grad des Nenners m größer als der Grad des Zählers n , so heißt die Funktion eine echt gebrochene.

Ebenso wie man nun einen unechten Bruch $\frac{1}{4}^3$ durch Division zerlegen kann in eine ganze Zahl 3 und einen echten Bruch $\frac{1}{4}$, ebenso läßt sich auch eine unecht gebrochene Funktion durch Division zerlegen in eine ganze rationale Funktion und eine echt gebrochene Funktion. Wir denken uns diese leichte algebraische Operation bereits ausgeführt, so daß wir uns im folgenden lediglich mit den echt gebrochenen Funktionen zu beschäftigen haben.

Wir können nun den Nenner auf Grund des Fundamentalsatzes (S. 26) zerlegen in ein Produkt von nur Faktoren der Form $x - x_1$ usw. Dann entsteht

z. B. bei $m = 2$ eine Funktion $y = \frac{a_0 x + b}{(x - x_1)(x - x_2)}$.

Solche Brüche treten vor allem in der chemischen Kinetik auf, und es entsteht, wie wir später sehen werden, die Aufgabe, sie zu integrieren. Um diese Integration aber durchzuführen, ist es notwendig, den Bruch in sog. Partialbrüche zu zerlegen, d. h. in Summen von Brüchen, deren Nenner nur aus $x - x_1$; $x - x_2$ usw. besteht.

Wir zeigen an zwei einfachen Beispielen, wie eine solche Partialbruchzerlegung ausgeführt wird.

I. Es soll $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$ in Partialbrüche zerlegt werden, d. h. es soll werden $\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x}$.

Wir müssen also A und B so bestimmen, daß die Gleichung erfüllt wird.

Wir multiplizieren zunächst mit dem Nenner der linken Seite und erhalten:

$$1 = A(b-x) + B(a-x)$$

oder

$$1 = Ab + Ba - (A+B)x.$$

Damit diese Gleichung für alle Werte von x gültig ist, müssen die Koeffizienten der gleichen Potenzen von x auf der linken und rechten Seite den gleichen Wert haben.

Für die Koeffizienten von x^1 folgt daraus:

$$A + B = 0. \quad (1)$$

Für die Koeffizienten von $x^0 = 1$ folgt:

$$Ab + Ba = 1. \quad (2)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich A und B berechnen. Es wird:

$$A = -B.$$

Dies in Gleichung 2 eingesetzt, ergibt:

$$Ab - Aa = 1 \quad \text{oder} \quad A = \frac{1}{b-a} \quad \text{und} \quad B = -\frac{1}{b-a}.$$

Damit ist die Partialbruchzerlegung erreicht und man erhält:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \cdot \frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-a} \cdot \frac{1}{b-x} = \frac{1}{b-a} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right].$$

II. Wegen der Wichtigkeit dieser Rechenoperation wollen wir noch eine zweite Aufgabe lösen:

Es soll $\frac{cx+d}{(a-x)(b-x)}$ in Partialbrüche zerlegt werden.

Wir setzen wiederum:

$$\frac{cx+d}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x}.$$

Durch Multiplizieren mit $(a-x)(b-x)$ erhält man:

$$cx + d = A(b-x) + B(a-x) = -x(A+B) + Ab + Ba.$$

Daraus folgen die Koeffizientengleichungen:

$$c = -A - B.$$

$$d = Ab + Ba.$$

Wenn wir diese beiden Gleichungen nach A und B auflösen, so erhalten wir:

$$A = -\frac{ac + d}{a - b}; \quad B = \frac{bc + d}{a - b}.$$

Die Partialbruchzerlegung ergibt also:

$$\frac{cx + d}{(a - x)(b - x)} = -\frac{ac + d}{a - b} \cdot \frac{1}{a - x} + \frac{bc + d}{a - b} \cdot \frac{1}{b - x}.$$

In dieser Form ist der Ausdruck, wie wir später sehen werden, mühelos integrierbar.

Irrationale und transzendente Funktionen.

Die rationalen Funktionen sind stets einwertige Funktionen, d. h. einem bestimmten Werte des Argumentes x entspricht nur ein Wert $f(x)$ der Funktion. Dies ist anders bei den irrationalen Funktionen. Schon der einfachste Fall, die Quadratwurzel, gibt bekanntlich für jeden Wert x zwei Werte $f(x) = \pm \sqrt{x}$, die sich durch das Vorzeichen unterscheiden. Die n te Wurzel von x gibt sogar n verschiedene Werte der Funktion $f(x) = \sqrt[n]{x}$. Durch diese Vieldeutigkeit der irrationalen Funktionen wird ihre allgemeine Untersuchung natürlich erheblich erschwert. Bei den transzendenten Funktionen ist eine andere Art der Funktionen von Bedeutung, nämlich die periodischen Funktionen. Solche Fälle liegen vor bei den trigonometrischen Funktionen. Es ist z. B. $\sin x = \sin(x + 2\pi)$ und ferner $\cos x = \cos(x + 2\pi)$. Man sagt: $\sin x$ ist eine periodische Funktion mit der Periode 2π .

Im Gegensatz zur elementaren Mathematik betrachtet man aber in der höheren Mathematik die trigonometrischen Funktionen nicht als abhängig von den Winkeln, sondern von den zugehörigen Bogen des Einheitskreises.

Es ist in elementarer Darstellung $\sin \alpha = \frac{AB}{OA}$ (Abb. 17). Wenn wir aber statt des Winkels α als Argument den zugeordneten Bogen AC und gleichzeitig $OA = 1$ setzen, so daß die Bogen als Teile des Einheitskreises berechnet werden, so wird $\sin \alpha = AB$. Dadurch wird $\sin \alpha$ dargestellt durch das Lot AB , das vom Endpunkte des Bogens CA auf die X -Achse gefällt wird. Ebenso wird $\cos \alpha$ durch OB und $\operatorname{tg} \alpha$ durch DC dargestellt, wo DC parallel AB ist.

Durch diese Darstellung der trigonometrischen Funktionen mit Hilfe der Bogen des Einheitskreises wird insofern eine erhebliche Vereinfachung erzielt, als man $\sin \alpha$, $\cos \alpha$ und $\operatorname{tg} \alpha$, sowie ihr Argument α alle auf die Messung von Strecken zurückgeführt und dadurch die Ungleichartigkeit zwischen Argument und Funktion beseitigt hat, die bei den trigonometrischen Funktionen in der elementaren Darstellung vorliegt. Wir werden später sehen, daß man $\sin \alpha$ durch α , α^2 , α^3 usw. ausdrücken kann. Gerade dann aber ist der Vorteil, der durch Einführung des Bogens erreicht wird, sehr erheblich.

Nur müssen wir noch wissen, wie man einen Winkel α in den zugehörigen Bogen φ des Einheitskreises umrechnet. Da der Umfang eines Kreises gleich $2\pi r$ ist, so wird er für den Einheitskreis gleich 2π . Dem entspricht ein Winkel

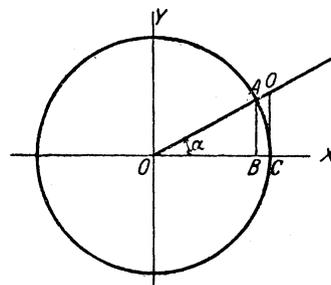


Abb. 17.

von 360° . Es besteht also die Proportion: $\frac{360^\circ}{2\pi} = \frac{\alpha}{\varphi}$ oder $\varphi = \alpha \cdot \frac{2\pi}{360}$. Umgekehrt läßt sich, falls wir den Bogen φ kennen, der zugehörige Winkel α berechnen aus $\alpha = \frac{360 \cdot \varphi}{2\pi}$. Ist insbesondere der Bogen gleich dem Radius 1, so wird der zugehörige Winkel $\alpha = \frac{360}{2\pi} = 57^\circ 17' 44,8''$.

Aus der Definition der trigonometrischen Funktionen folgt auch ihr Vorzeichen in den vier Quadranten.

Falls man OX_1 als positiv, OX_2 als negativ und weiterhin OY_1 als positiv, OY_2 als negativ rechnet, so ergeben sich folgende Vorzeichen:

	I.	II.	III.	IV. Quadrant.
$\sin \alpha$	+	+	-	-
$\cos \alpha$	+	-	-	+
$\text{tg } \alpha$	+	-	+	-
$\text{cotg } \alpha$	+	-	+	-

Dies folgt unmittelbar durch Betrachtung der Strecken, die $\sin \alpha$ und $\cos \alpha$ repräsentieren. Für $\text{tg } \alpha$ und $\text{cotg } \alpha$ ergibt es sich aus den Formeln $\text{tg } \alpha = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}$

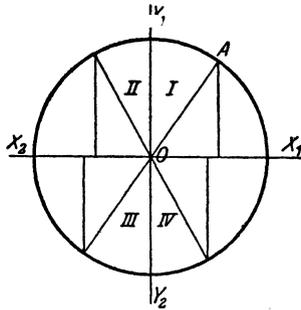


Abb. 18.

und $\text{cotg } \alpha = \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}$.

Für $\alpha = 0$ ist $\sin \alpha = 0$. Es wächst dann mit α und erreicht bei $\alpha = \frac{\pi}{2}$ (oder 90° im Winkelmaß) den Wert $\sin \alpha = 1$. Dann sinkt es wieder und hat bei $\alpha = \pi$ (180°) den Wert $\sin \alpha = 0$. Von da ab wird es negativ. $\sin \frac{3\pi}{2}$ (270°) ist $= -1$ und schließlich $\sin 2\pi = 0$. Hiermit ist der periodische Umlauf von $\sin \alpha$ vollendet.

Wir wollen für die Werte $\alpha = 0; \frac{\pi}{2}; \pi; \frac{3\pi}{2}$;

2π die Werte von $\sin \alpha$ und $\cos \alpha$ zusammenstellen, da wir mitunter darauf zurückgreifen müssen. Es wird:

	$\alpha = 0$	$\frac{\pi}{2}$ (90°)	π (180°)	$\frac{3\pi}{2}$ (270°)	2π (360°)
$\sin \alpha$	0	+1	0	-1	0
$\cos \alpha$	1	0	-1	0	1

Grenzwerte. Die Basis der natürlichen Logarithmen.

Im allgemeinen ist es schwierig und mühsam, eine irrationale oder eine transzendente Funktion auszuwerten. Indessen gelingt es in zahlreichen Fällen, angenäherte Werte für derartige Funktionen zu finden, indem man sich der Methode der Grenzwerte bedient. Um klarzulegen, um was es sich hierbei handelt, wollen wir zuerst einige einfache Fälle von Grenzwerten besprechen.

Es sei gegeben die Zahlenfolge:

$$c_0 = 0,3; \quad c_1 = 0,33; \quad c_2 = 0,333; \quad c_3 = 0,3333 \dots$$

Diese Zahlenfolge nähert sich immer mehr dem Werte $\frac{1}{3}$ an, wie leicht ersichtlich ist. Und zwar kann die Differenz $\frac{1}{3} - c_n$ beliebig klein gemacht

werden. Eine solche Zahlenfolge nennt man **konvergent** und man sagt, daß sich c_n für $n = \infty$ dem **limes** (Grenzwert) $c_n = \frac{1}{3}$ nähert. Man schreibt:

$$\lim_{n=\infty} c_n = \frac{1}{3}.$$

In diesem speziellen Falle ist uns der Grenzwert dadurch bekannt, daß wir $\frac{1}{3}$ als Dezimalbruch berechnen können und finden, daß die Berechnung auf die obige Zahlenfolge hinführt.

In der Mehrzahl der Fälle ist jedoch nur die Zahlenfolge bekannt, und es soll festgestellt werden, welchem Grenzwert sich diese Zahlenfolge annähert. Es nähert sich aber durchaus nicht jede Zahlenfolge einem bestimmten Grenzwert. Z. B. wächst die Reihe der ganzen Zahlen ins Unendliche:

$$1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \dots$$

Es ist also notwendig, daß die Zahlenfolge **konvergent** ist, damit sie sich einem bestimmten endlichen Grenzwert nähert, und die erste Aufgabe, die bei einer Zahlenfolge entsteht, ist der Nachweis ihrer **Konvergenz**. Man spricht deshalb von **Konvergenzkriterien**, und man hat mehrere derartige **Konvergenzkriterien** aufgestellt, mit deren Hilfe man über diese **Eigenschaft** einer Zahlenfolge sich unterrichten kann.

Eine in der höheren Mathematik sehr wichtige Zahlenfolge ist durch die allgemeine Formel $\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$ gegeben. Im Rahmen dieser Betrachtung über den Grenzwert wollen wir nur die Resultate der Untersuchung über diese Zahlenfolge mitteilen, alles Weitere aber auf später (S. 45) verschieben. Für $n = \infty$ nähert sich $\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$ einem bestimmten Grenzwert, und man setzt $\lim_{n=\infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = e$. Hier ist e die Basis der natürlichen Logarithmen. In der höheren Analysis wird nämlich nicht die Zahl 10 als Basis der Logarithmen gewählt, sondern eben diese Zahl e . Dadurch entstehen erhebliche Vereinfachungen bei der Differentiation der Logarithmen. Diese natürlichen Logarithmen bezeichnet man mit dem Zeichen \ln , vielfach auch $\log \text{ nat}$ oder nur l . Die Berechnung von e ergibt $e = 2,7 \ 182 \ 818 \ 284 \dots$. Ist also z. B. $e^a = x$, so folgt daraus durch Logarithmieren $\ln x = \ln e^a = a$. Wir kommen, wie gesagt, später auf die natürlichen Logarithmen zurück.

Bisher hatten wir den Grenzwert als letztes Glied einer Zahlenfolge definiert. Häufig verwendet werden auch **Summen** solcher Zahlenfolgen. Man spricht dann von **unendlichen Reihen** und unterscheidet **divergente** und **konvergente Reihen**. **Divergente Reihen** sind solche, deren Summe sich keinem bestimmten, endlichen Grenzwert nähert. **Konvergente Reihen** dagegen nähern sich einem solchen Grenzwert.

So läßt sich z. B. die Zahl $\frac{1}{3}$ auf folgende Weise als **konvergente Reihen-summe** darstellen:

$$\frac{1}{3} = \lim_{n=\infty} \left(\frac{3}{10^1} + \frac{3}{10^2} + \frac{3}{10^3} + \frac{3}{10^4} + \dots \right).$$

Eine **divergente Reihe** ist dagegen die Summe der ganzen Zahlen

$$1 + 2 + 3 + 4 + 5 + \dots$$

Ein weiteres Beispiel einer **konvergenten Reihe** ist die Summe:

$$1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{1 \cdot 2} + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} + \dots \text{ in inf.}$$

Man setzt nun, wie in der Permutationslehre $1 = 1!$ (gesprochen 1 Fakultät) $1 \cdot 2 = 2!$; $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$ usw. und erhält für obige Reihe:

$$1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \dots$$

Diese Reihe ist konvergent und nähert sich dem Grenzwert

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = e.$$

Wir haben hier ein Beispiel, wie man einen Ausdruck durch eine konvergente Reihe darstellen kann. Bei der praktischen Berechnung benutzt man dann so viele Glieder der Reihe, wie man nötig hat, um eine vorgeschriebene Genauigkeit des zu berechnenden Wertes zu erlangen.

Zahlreiche Funktionen, die sonst nur mühsam zu berechnen sind, lassen sich leicht durch solche unendliche Reihen mit einer beliebigen Genauigkeit bestimmen. Und zwar gibt es vornehmlich eine Klasse von Reihen, die hierbei besonders große Dienste tut, nämlich die Klasse der Potenzreihen.

Es sei $y = f(x)$. Dann sagt man, y ist darstellbar als Potenzreihe von x , wenn es sich nach steigenden, ganzzahligen Potenzen von x entwickeln läßt, wenn also ist:

$$y = f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots$$

Wesentlich ist hierbei die Konvergenz der Potenzreihe, da nur für konvergente Reihen die Summe einem bestimmten Grenzwerte zustrebt.

Solche Potenzreihen dienen zur Berechnung von Logarithmen und von trigonometrischen Funktionen. Es wird alles darauf ankommen, die Koeffizienten der Reihenentwicklungen zu bestimmen und weiterhin ihren Konvergenzbereich d. h. das Intervall von x , innerhalb dessen die Reihe konvergent ist und also einen Wert $f(x)$ der durch sie dargestellten Funktionen liefert.

Bevor wir aber diese Aufgabe ausführen können, müssen wir eine andere Gruppe von Grenzwerten kennenlernen, die Differentialquotienten. Hiermit betreten wir das eigentliche Gebiet der herkömmlich als höhere bezeichneten Mathematik.

2. Die Differentialrechnung.

Die Infinitesimalrechnung ist keineswegs plötzlich entstanden, sondern zahlreiche Probleme der Naturwissenschaften und der reinen Mathematik haben allmählich auf sie hingeleitet. Erst Newton und Leibniz gelang es indessen, den letzten entscheidenden Schritt zu tun und die noch heute verwendeten Methoden zu schaffen, die neben Descartes analytischer Geometrie die genialsten und fruchtbarsten Schöpfungen der neueren Mathematik darstellen.

Es wird am besten sein, zunächst eine naturwissenschaftliche Betrachtung einzuflechten. Nehmen wir wiederum den Fall der Wärmeausdehnung eines Stabes. Wir sahen, daß der Stab anwächst proportional der Temperaturerhöhung, und zwar ist dieses Anwachsen ein stetiges. Denn für jede noch so kleine Erhöhung der Temperatur wird ein, wenn auch kleines Anwachsen des Stabes stattfinden. Der entscheidende Begriff, auf den wir zum Verständnis der höheren Analysis unser Augenmerk richten müssen, ist hier der Begriff des Anwachsens.

Bei allen Naturvorgängen findet nämlich ein ähnliches Wachstum einer Größe statt, gleichgültig, ob es sich um einen mechanischen, einen chemischen, einen organischen oder was immer für einen Vorgang handelt. So ist es z. B. bei einer Bewegung der Weg, der nach einem bestimmten Gesetz sich verändert; bei einer chemischen Reaktion ist es die Menge eines an der Reaktion beteiligten Stoffes und bei einem organischen Vorgang kann es z. B. das Wachstum eines Pflanzenteiles sein. Wir haben es also in der Natur stets mit fließenden Größen zu tun, mit Größen also, die wir algebraisch nicht ausreichend durch einfache Buchstabensymbole dargestellt haben, sondern denen wir noch auf irgendeine Weise die Eigenschaft des Fließenden, des Stetigen verleihen müssen, um eine Zeichensprache zu gewinnen, die sich der Eigentümlichkeit der natürlichen Vorgänge lückenlos anschmiegt.

Es ist klar, daß wir nach einem algebraischen Ausdruck für das „Wachstum“ suchen müssen. Auch eine Bewegung ist, wie wir sahen, solch ein Wachstumsvorgang. Wenn wir eine beliebige Kurve haben und uns einen Punkt vorstellen, der sich auf dieser Kurve bewegt, so wachsen sowohl die x - als auch die y -Koordinate des Punktes. Funktionstheoretisch bedeutet dies, daß einem bestimmten Anwachsen des Wertes x in der Funktion $y = f(x)$ ebenfalls ein bestimmtes Anwachsen des Wertes y entspricht. Wie können wir nun die Beziehung zwischen diesen beiden Wachstumsgrößen mathematisch formulieren, wie mit anderen Worten einen exakten Ausdruck für das Gesetz des Wachstums der Funktion oder der Kurve auffinden?

Ohne Schwierigkeit ist dies bei einer geraden Linie (Abb. 7).

Je steiler die Linie ansteigt, um so mehr wächst y im Verhältnis zu x . Die Richtung der Linie ist also entscheidend für dieses Wachstumsverhältnis von y zu x , und die Richtung einer geraden Linie ist gegeben durch $\operatorname{tg} \alpha$, wenn α ihr Winkel mit der X -Achse ist. Wenn wir eine bestimmte Strecke auf der Geraden zurücklegen, so wird sich das Wachstum der Y -Koordinate, das wir mit Δy bezeichnen wollen, zum Wachstum der X -Koordinate $= \Delta x$

verhalten wie $\operatorname{tg} \alpha$. Es wird also $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \operatorname{tg} \alpha$.

$\frac{\Delta y}{\Delta x}$ nennt man den Differenzenquotienten. Da $\operatorname{tg} \alpha$ gleich der Konstanten a der Funktion $y = ax + b$ ist (vgl. S. 15), so ist bei der Geraden $\frac{\Delta y}{\Delta x} = a$, d. h. der Differenzenquotient der Funktion $y = ax + b$ ist konstant. Dies ist ein anderer Ausdruck für die Tatsache, daß bei der ganzen linearen Funktion y stets proportional zu x anwächst.

Wie werden wir nun einen Ausdruck für das Wachstum von y zu x erhalten, wenn diese Proportionalität nicht mehr stattfindet, wie z. B. in der Abb. 19? Hier ist in jedem Punkte der Kurve das Wachstumsgesetz ein anderes. Es ist selber von x abhängig. Andererseits aber wird es in jedem Punkte anschaulich dargestellt sein durch die in dem Punkte die Kurve berührende Gerade, d. h. durch die Tangente in dem Punkte P an die Kurve. Unsere Aufgabe, das Wachstumsgesetz der Kurve aufzufinden, deckt sich also mit der geometrischen Aufgabe, in einem beliebigen Punkte P die Tangente an die Kurve zu ziehen. In der Tat ist das „Tangentenproblem“ historisch einer der mächtigsten Faktoren gewesen, die zur Infinitesimalrechnung hingedrängt haben.

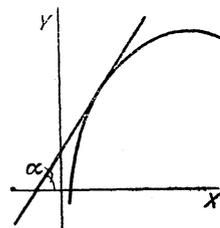


Abb. 19.

Der Differentialquotient.

Wir wollen also $\operatorname{tg} \alpha$ der zu P gehörigen Tangente bestimmen (Abb. 20). Zu diesem Zweck verbinden wir P mit einem benachbarten Punkte P_1 der Kurve. Die Gerade PP_1 stellt dann eine Sekante der Kurve dar, und wir betrachten zunächst, wie sich das Wachstum der Y -Koordinate zu der X -Koordinate von P bis P_1 darstellt. Hat der Punkt P_1 die Koordinaten x_1 ; y_1 und der Punkt P die Koordinaten x ; y , so ist das Wachstum der Koordinaten längs der Sekante gleich $y_1 - y = \Delta y$ und $x_1 - x = \Delta x$. Der Differenzenquotient ist also gleich $\frac{\Delta y}{\Delta x}$.

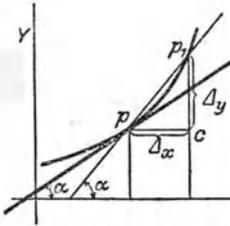


Abb. 20.

In dem sog. „charakteristischen Dreieck“ P_1PC , dessen Entstehung leicht ersichtlich ist, wird Δy durch P_1C und Δx durch PC dargestellt, so daß also wird: $\operatorname{tg} \sphericalangle P_1PC = \frac{\Delta y}{\Delta x}$.

Dieser Differenzenquotient entspricht nun aber keineswegs dem Wachstumsgesetz der Kurve im Punkte P . Aus der Figur ergibt sich, daß $\sphericalangle P_1PC$ größer ist als der Tangentenwinkel α , der uns in Wahrheit das Wachstumsgesetz darstellt. Ja, noch mehr: Die Größe von $\sphericalangle P_1PC$ und damit von $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ ist wesentlich abhängig von der Lage des Punktes P_1 , bis zu dem die Sekante gezogen ist. Bei stetigem Verlauf der Kurve wird die Sekante innerhalb eines bestimmten Intervalls um so mehr von der Tangente abweichen, je weiter P_1 von P entfernt ist.

Diese Bemerkung gibt uns den Weg an, wie wir zu dem wahren Wachstumsgesetz in P gelangen können. In der geometrischen Konstruktion nämlich so, daß wir P_1 näher und näher sich zu P hin bewegen lassen. Dadurch geht die Richtung der Sekante PP_1 immer mehr in die Richtung der Tangente über und fällt schließlich, wenn P_1 bis P gelangt ist, vollkommen damit zusammen. Es wird $\operatorname{tg} \sphericalangle P_1PC = \operatorname{tg} \alpha$.

Jetzt fragt sich noch, was aus $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ bei diesem Übergang der Sekante in die Tangente wird. Sowohl Δy wie auch Δx werden dabei ständig kleiner und schließlich unendlich klein. Deshalb wird aber das Verhältnis von $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ keineswegs ebenfalls unendlich klein, sondern aus seiner Identität mit $\operatorname{tg} \alpha$ ersehen wir, daß es im allgemeinen trotzdem einen endlichen Wert haben wird. Der Differenzenquotient $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ strebt mit kleiner werdendem Δx einem ganz bestimmten Grenzwert zu, nämlich $\operatorname{tg} \alpha$, und diesen Grenzwert von $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ für $\lim \Delta x = 0$ nennen wir den Differentialquotienten. Man schreibt ihn $\frac{dy}{dx}$ und erhält demnach als Definition des Differentialquotienten die Gleichung:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} (= \operatorname{tg} \alpha). \quad (1)$$

Das Zeichen d ist hier das Differentialzeichen. Es gibt an, daß sich eine

Größe y sukzessive dem Werte Null nähert. Später werden wir sehen, daß der Ausdruck dy oder dx auch jeder für sich eine Bedeutung haben. Hier treten sie jedoch zunächst als Glieder des Differentialquotienten auf.

Mit der Gleichung (1) haben wir jetzt einen Ausdruck gewonnen, der uns zeigt, was wir algebraisch unter dem Anwachsen der Kurve im Punkte P zu verstehen haben. Zu lösen bleibt noch die Aufgabe, diesen Ausdruck $\frac{dy}{dx}$

wirklich zu berechnen, wenn uns die Gleichung der Kurve $y = f(x)$ gegeben ist.

Man verfährt hierbei in folgender Weise: Die Koordinaten des Punktes P_1 setzt man gleich $x + \Delta x$ und $y + \Delta y$. Dann wird $y + \Delta y = f(x + \Delta x)$ und die Differenz Δy ergibt sich als $y + \Delta y - y = f(x + \Delta x) - f(x)$. Es wird also:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

und ferner der Differentialquotient:

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}. \quad (2)$$

Werden die Funktionen des Zählers entwickelt und durch Δx dividiert, so wird im allgemeinen sich ein Ausdruck ergeben, der Glieder mit x und Δx enthält. Dieser Ausdruck ist der Grenzwert, falls man $\Delta x = dx$ setzt. Er ist nun aber, falls man wirklich zur Grenze übergeht, nicht etwa angenähert zu bestimmen, sondern er wird exakt, indem man $dx = 0$ setzt und deshalb alle Glieder mit dx fortfallen läßt. Es bleiben nur die von dx freien Glieder als Grenzwert von $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ über. Dieses Fortfallen der Glieder mit dx entspricht dem schließlichen Zusammenfallen der Punkte P_1 und P beim Übergang der Sekante in die Tangente. Es ist deshalb sehr wichtig, sich darüber klar zu werden, weil dadurch $\frac{dy}{dx}$ nicht ein Näherungswert, sondern ein exakter Grenzwert wird, ebenso wie oben (S. 31) $\frac{1}{3}$ ein exakter Grenzwert war.

Zugleich sind wir jetzt durch den Ausdruck (2) unabhängig von der geometrischen Anschauung geworden, da sie einen allgemeinen funktionentheoretischen Ausdruck für das Anwachsen einer Funktion $y = f(x)$ mit ihrem Argument x angibt. $\frac{dy}{dx}$ bedeutet offenbar die Größe, um die y bei einem bestimmten Werte von x anwachsen würde, falls x sich um die Einheit änderte und falls das Wachstumsgesetz der Funktion bei dem Werte x für die Einheitsstrecke erhalten bliebe.

Im folgenden können wir uns also ausschließlich auf die funktionentheoretische Ableitung des Differentialquotienten beschränken und wollen jetzt für eine Reihe der wichtigsten Funktionen ihre Differentialquotienten auf Grund der Gleichung (2) entwickeln. Dabei werden wir Gelegenheit haben, die naturwissenschaftliche Bedeutung des Differentialquotienten durch einige Beispiele in helles Licht zu setzen.

Einige Sätze über Differentialquotienten. Der Differentialquotient einer ganzen rationalen Funktion.

Die erste Funktion, deren Differentialquotienten wir ableiten wollen, sei $y = a$. Schon die geometrische Bedeutung des Differentialquotienten

lehrt das Resultat kennen. Der Gleichung $y = a$ entspricht nämlich eine Gerade, die im Abstände a parallel zur X -Achse verläuft. Ihr Winkel mit der X -Achse ist also gleich Null und folglich auch $\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \alpha = 0$. Das gleiche

Resultat finden wir natürlich, wenn wir die Formel (2) anwenden. Es wird:

$$f(x) = a; \quad f(x + \Delta x) = a.$$

Demnach:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{a - a}{x} = 0.$$

In Worten bedeutet dieses Ergebnis, daß der Differentialquotient einer Konstanten gleich Null ist. Gehen wir auf die allgemeine Bedeutung des Differentialquotienten zurück, so ist dieser Satz selbstverständlich. Denn die Konstanz der Funktion ist eben dadurch gekennzeichnet, daß sie sich mit x nicht ändert, d. h. das Maß ihres Wachstums $\frac{dy}{dx}$ muß gleich Null sein.

Wir schließen sogleich die Differentiation von $y = x$ an. Hier wächst y um den gleichen Betrag wie x . Es muß also $\frac{dy}{dx} = 1$ sein. In der Tat ergibt sich $f(x + \Delta x) = x + \Delta x$ und folglich:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{x + \Delta x - x}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta x} = 1.$$

Wenn $y = -x$ ist, so erhalten wir $\frac{dy}{dx} = -1$. An diesem Beispiel wollen wir uns klarmachen, was es bedeutet, wenn der Differentialquotient negativ wird.

Ein positiver Differentialquotient zeigte an, daß mit wachsendem x auch y anwächst. Dementsprechend wird ein negativer Differentialquotient so zu interpretieren sein, daß mit wachsendem x die Koordinate abnimmt. Geometrisch läßt sich dies darstellen durch eine Kurve von der Gestalt b (Abb. 21). Hier ist α größer als 90° und folglich $\operatorname{tg} \alpha$ negativ, wie es ja auch sein muß, da $\operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx}$ ist. Wir können also aus dem Vorzeichen des Differentialquotienten sofort erkennen, ob eine Kurve in einem bestimmten Punkte ansteigt (positives Vorzeichen) oder sinkt (negatives Vorzeichen).

Im folgenden wollen wir uns jetzt die Aufgabe stellen, eine ganze rationale Funktion beliebigen Grades zu differenzieren, also die Funktion:

$$y = A x^n + B x^{n-1} + C x^{n-2} + \dots + K x + L. \quad (1)$$

Hierzu brauchen wir zunächst einen Satz über den Differentialquotient einer Summe oder Differenz zweier oder mehrerer Funktionen. Es sei gegeben die Summe:

$$y = F(x) = f(x) + g(x).$$

Wir bilden jetzt:

$$F(x + \Delta x) = f(x + \Delta x) + g(x + \Delta x).$$

Es wird also:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) + g(x + \Delta x) - f(x) - g(x)}{\Delta x} \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} + \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{g(x + \Delta x) - g(x)}{\Delta x} \end{aligned}$$

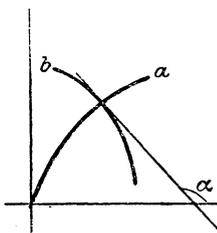


Abb. 21.

oder

$$\frac{dy}{dx} = \frac{df(x)}{dx} + \frac{dg(x)}{dx}.$$

Da sich der gleiche Beweis für beliebig viele Summanden ausführen läßt, so folgt der Satz, daß der Differentialquotient einer Summe von Funktionen gleich ist der Summe der Differentialquotienten der einzelnen Funktionen.

Statt einer Summe kann natürlich auch eine Differenz gebildet werden.

Durch diesen Satz haben wir die Bildung des Differentialquotienten einer ganzen rationalen Funktion von der Form (1) zurückgeführt auf die Differentiation eines Gliedes von der allgemeinen Gestalt Ax^n .

Um diesen Differentialquotienten zu entwickeln, betrachten wir die Funktion $y = a \cdot f(x)$. Es wird $y + \Delta y = a f(x + \Delta x)$. Folglich:

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{a f(x + \Delta x) - a f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{a [f(x + \Delta x) - f(x)]}{\Delta x} = a \cdot \frac{df(x)}{dx}.$$

In Worten: Wird eine Funktion mit einem konstanten Faktor multipliziert, so wird auch ihr Differentialquotient mit diesem Faktor multipliziert.

Angewandt auf unser obiges Beispiel erhalten wir demnach:

$$\frac{dAx^n}{dx} = A \cdot \frac{dx^n}{dx}.$$

Die Differentiation der ganzen rationalen Funktion ist also zurückgeführt auf die Bildung von $\frac{dx^n}{dx}$.

Der Differentialquotient von x^n .

Hier wird $y = x^n$ und $y + \Delta y = (x + \Delta x)^n$. Infolgedessen erhalten wir:

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{(x + \Delta x)^n - x^n}{\Delta x}.$$

Um diesen Grenzwert zu berechnen, müssen wir den Ausdruck $(x + \Delta x)^n$ entwickeln können. Dies geschieht mittels eines algebraischen Satzes, den man den binomischen nennt.

Um zu verstehen, um was es sich dabei handelt, gehen wir von der bekannten Gleichung:

$$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$$

aus. Hier ist das Binom $a + b$ zum Quadrat erhoben worden, und wir sehen, daß der entwickelte Ausdruck mit a^2 beginnt. Im ersten Glied kommt b als b^0 vor. Im zweiten Glied sinkt a um eine Potenz, b steigt.

In ähnlicher Weise entwickelt man die 3te, 4te ... nte Potenz des Binoms. Es wird:

$$(a + b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$$

$$(a + b)^4 = a^4 + 4a^3b + 6a^2b^2 + 4ab^3 + b^4$$

$$\vdots$$

$$(a + b)^n = \binom{n}{0} a^n + \binom{n}{1} a^{n-1} b + \binom{n}{2} a^{n-2} b^2 + \dots + \binom{n}{n-1} a b^{n-1} + \binom{n}{n} b^n. \quad (1)$$

Das Gesetz, nach welchem sich die Exponenten von a und b bei dieser Binomialentwicklung bilden, ist ohne weiteres ersichtlich. Dagegen ist es nötig, einige Worte über die Koeffizienten zu sagen.

In der Kombinationslehre bedient man sich vorteilhaft der sog. Kombinationszahlen, deren allgemeine Form $\binom{n}{k}$ geschrieben wird (gesprochen n über k). Diese Zahl bedeutet einen Bruch, dessen Zähler von n aus k um je eine Einheit fallende Faktoren, dessen Nenner von 1 aus k um je eine Einheit steigende Faktoren enthält. Es ist z. B.:

$$\binom{4}{1} = \frac{4}{1} = 4; \quad \binom{5}{3} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 10; \quad \binom{5}{5} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} = 1.$$

Diese Kombinationszahlen stellen, wie sich leicht beweisen läßt, die Koeffizienten der Binomialentwicklung dar. In der Entwicklung von $(a + b)^n$ erhält das erste Glied a^n den Koeffizienten $\binom{n}{0}$, den man gleich 1 setzt. Dann folgen als Koeffizienten $\binom{n}{1}$; $\binom{n}{2}$; $\binom{n}{3}$ usw. Bei $(a + b)^4$ erhält man so als Koeffizienten:

$$\binom{4}{0} = 1; \quad \binom{4}{1} = 4; \quad \binom{4}{2} = \frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2} = 6; \quad \binom{4}{3} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 4; \quad \binom{4}{4} = 1.$$

Bewiesen wird dieser Satz dadurch, daß man den Schluß von n auf $n + 1$ macht, d. h. man beweist, daß der Satz für $(a + b)^{n+1}$ gültig ist, wenn er für $(a + b)^n$ gilt. Indessen fordert diese Ableitung eine Kenntnis der Kombinationszahlen, die zwar nicht schwer ist, die wir aber hier nicht voraussetzen wollen. Für unsere Zwecke, den Differentialquotienten $\frac{dx^n}{dx}$ zu bilden, genügt die Bemerkung, daß das zweite Glied der Entwicklung $\binom{n}{1} a^{n-1} b$ lautet und daß weiterhin alle folgenden Glieder b in höheren Potenzen als der ersten enthalten. Dadurch wird:

$$(x + \Delta x)^n = x^n + n x^{n-1} \Delta x + \dots$$

und

$$\frac{(x + \Delta x)^n - x^n}{\Delta x} = \frac{n x^{n-1} \Delta x + \dots}{\Delta x} = n x^{n-1} + \dots$$

Die folgenden Glieder enthalten alle Δx in wenigstens erster Potenz und fallen also fort, wenn man zur Grenze $\Delta x = 0$ übergeht. Es wird folglich:

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} n x^{n-1} + \dots = n x^{n-1}.$$

Damit haben wir gefunden, daß der Differentialquotient von x^n nach x gleich $n x^{n-1}$ ist.

Diese Lösung haben wir nur für den Fall bewiesen, daß n eine positive ganze Zahl ist, da nur für diese zunächst die Binomialentwicklung (1) gültig ist. Eine ganz ähnliche Gestalt des binomischen Lehrsatzes findet man jedoch, wenn n eine negative und auch wenn es eine gebrochene Zahl ist. Es folgt daraus, daß die Gleichung $\frac{dx^n}{dx} = n x^{n-1}$ allgemein gültig ist für alle positiven und negativen rationalen Werte von n .

Vorläufig genügt es uns, daß sie für positive ganze Zahlen besteht. Dadurch sind wir imstande, jede ganze rationale Funktion zu differenzieren.

Ist $y = A x^n + B x^{n-1} + C x^{n-2} + \dots + K x + L$, so wird:

$$\frac{dy}{dx} = A \cdot n x^{n-1} + B(n-1) x^{n-2} + C(n-2) x^{n-3} + \dots + K.$$

Um einige leichtere Beispiele zu geben, wollen wir die Funktion $y = a x^2 + b$ differenzieren. Es wird $\frac{dy}{dx} = 2 a x$. Da der Differentialquotient einer Konstanten gleich Null ist, so fällt b fort. Es haben also unendlich viele Funktionen den gleichen Differentialquotienten $2 a x$. Am besten macht man sich dies geometrisch klar. Alle drei Kurven der Abb. 22 haben den gleichen Verlauf. Sie unterscheiden sich nur durch ihre Lage gegen das Koordinatensystem, die bestimmt ist durch den Schnittpunkt der Kurve mit der Y -Achse. Wird $x = 0$, so ist $y = b$. Die Richtung der Tangente in einem bestimmten Punkte der Kurve ist aber unabhängig von einer Parallelverschiebung gegen das Koordinatensystem. Infolgedessen haben alle Kurven $y = a x^2 + b$, gleichgültig, welchen Wert b auch annehmen mag, den gleichen Differentialquotienten. Wir werden später, bei der Integralrechnung, hierauf zurückkommen müssen.

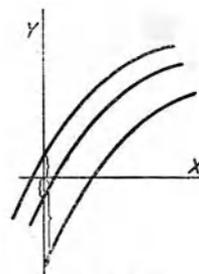


Abb. 22.

Eine ähnliche Gestalt wie die soeben behandelte Funktion hat die bekannte Gleichung des freien Falles $s = \frac{1}{2} g t^2$. Hier bedeutet s den in der Zeit t durchlaufenen Weg. g ist die Beschleunigung durch die Schwere. Wir wollen nun $\frac{ds}{dt}$ bilden. Es ist $\frac{ds}{dt} = \frac{1}{2} \cdot 2 g t = g t$.

Es fragt sich nur noch, welche mechanische Bedeutung $\frac{ds}{dt}$ besitzt. Es ist die Änderung des Weges mit der Zeiteinheit. Diese Änderung aber nennt man Geschwindigkeit. Sie ist ebenfalls noch abhängig von der Zeit, aber im Gegensatz zum Weg ist sie linear davon abhängig, während der Weg die Zeit in zweiter Potenz enthielt. Immer findet, wie aus der Formel $\frac{dx^n}{dx} = n x^{n-1}$ hervorgeht, bei der Differentiation eine Erniedrigung des Grades der unabhängigen Variablen x um eine Einheit statt.

Die Gleichung des freien Falles $s = \frac{1}{2} g t^2$ läßt sich durch Versuche ermitteln. Der durchlaufene Weg s ist die abhängige, die Zeit t die unabhängige Variable. $s = \frac{1}{2} g t^2$ stellt das Fallgesetz für eine bestimmte endliche Zeit dar. Durch Differentiation erhalten wir daraus $\frac{ds}{dt} = v = g t$. Dieses Gesetz stellt die Geschwindigkeit dar, die der fallende Körper in jedem Augenblick seiner Bewegung hat. Man erhält also durch die Differentiation das Momentangesetz, dem ein Vorgang folgt. Damit ist zugleich eine tiefere Einsicht in den betreffenden Vorgang gewonnen, ja, mitunter kann die Gewinnung eines solchen Momentangesetzes eine bahnbrechende wissenschaftliche Tat bedeuten. Dies ist z. B. der Fall gewesen bei der Newtonschen Ableitung der Gravitation aus den Keplerschen Gesetzen.

Auch in der Potentialtheorie spielt die Differentiation eine große Rolle. Man stellt dort den Zustand eines Kraftfeldes, z. B. eines elektrostatischen Feldes, dar durch die Potentialfunktion $\Phi = f(x, y, z)$. Dann ist die in einem bestimmten Punkt des Feldes in einer bestimmten Richtung wirkende

Kraft leicht durch Differentiation von Φ nach dem Wegelement in der betreffenden Richtung zu bestimmen. Ist also Φ als Funktion von x , y und z gegeben und es soll die Kraft in Richtung der X -Achse bestimmt werden, so differenziert man Φ nach x .

Wir sahen oben, daß $\frac{ds}{dt} = v$ die Momentangeschwindigkeit zur Zeit t darstellt, und wir sahen, daß sie beim freien Fall gleich gt ist. Durch Galilei ist aber bekanntlich in die Theorie des freien Falles der Begriff der Beschleunigung eingeführt worden und auch diesen Begriff können wir leicht in der Symbolik der Differentialrechnung darstellen. Die Beschleunigung wird nämlich definiert als die Änderung der Geschwindigkeit v in der Zeiteinheit. Es ist also $\frac{dv}{dt}$ die Beschleunigung, d. h. der Differentialquotient der Geschwindigkeit nach der Zeit. Da $v = gt$ ist, so wird $\frac{dv}{dt} = g$, d. h. die Beschleunigung beim freien Fall ist konstant.

Wir haben hier aus dem Fallgesetz $s = \frac{1}{2}gt^2$ die Konstanz der Beschleunigung g abgeleitet, mit anderen Worten aus dem empirisch gefundenen Gesetz sein Momentangesetz $g = \text{konst.}$ entwickelt. Man könnte diesen Weg den analytischen nennen. In der Integralrechnung werden wir zeigen, wie man aus einem hypothetisch angenommenen Momentangesetz umgekehrt zu dem die gesamte Erscheinung beherrschenden Gesetz gelangen kann.

Differentiation der gebrochenen rationalen Funktionen. Der Differentialquotient des Produktes und des Quotienten zweier Funktionen.

Nachdem wir den Differentialquotienten einer ganzen rationalen Funktion abgeleitet haben, wird es, im Anschluß an unsere funktionentheoretischen Auseinandersetzungen, unsere nächste Aufgabe sein, den Differentialquotienten einer gebrochenen rationalen Funktion abzuleiten, z. B. von

$$y = \frac{ax + b}{cx + d}.$$

Um hierzu befähigt zu sein, müssen wir vorher die Differentialquotienten des Produktes und des Quotienten zweier Funktionen entwickeln können. Dies läßt sich in allgemeiner Weise ausführen, ohne daß die betreffenden Funktionen rational zu sein brauchen. Es genügt, daß sie stetig sind. Im übrigen können sie irgendeine beliebige Form haben.

I. Es sei gegeben:

$$y = f(x) \cdot \varphi(x).$$

Dann ist:

$$\Delta y = f(x + \Delta x) \cdot \varphi(x + \Delta x) - f(x) \cdot \varphi(x).$$

Jetzt addieren wir $f(x) \cdot \varphi(x + \Delta x)$ zum ersten Ausdruck hinzu und subtrahieren es vom zweiten Ausdruck. Dadurch erhalten wir:

$$\Delta y = f(x + \Delta x) \cdot \varphi(x + \Delta x) - f(x) \cdot \varphi(x + \Delta x) + f(x) \cdot \varphi(x + \Delta x) - f(x) \cdot \varphi(x).$$

Weiterhin wird:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) \cdot \varphi(x + \Delta x) - f(x) \cdot \varphi(x + \Delta x)}{\Delta x} + f(x) \cdot \frac{\varphi(x + \Delta x) - \varphi(x)}{\Delta x} \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \varphi(x + \Delta x) \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} + f(x) \frac{\varphi(x + \Delta x) - \varphi(x)}{\Delta x}. \end{aligned}$$

Es ist nun:

$$\lim_{\Delta x=0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df(x)}{dx}$$

und

$$\lim_{\Delta x=0} \frac{\varphi(x + \Delta x) - \varphi(x)}{\Delta x} = \frac{d\varphi(x)}{dx}.$$

Daraus folgt, daß:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d[f(x) \cdot \varphi(x)]}{dx} = \varphi(x) \cdot \frac{df(x)}{dx} + f(x) \cdot \frac{d\varphi(x)}{dx}. \quad (1)$$

Dieses ist das Gesetz für die Bildung des Differentialquotienten eines Produktes.

Es sei:

$$y = (ax + b) \cdot (x^2 + c).$$

Dann ist:

$$\frac{d(ax + b)}{dx} = a \quad \text{und} \quad \frac{d(x^2 + c)}{dx} = 2x.$$

Also wird:

$$\frac{dy}{dx} = (ax + b) \cdot 2x + (x^2 + c) \cdot a = 3ax^2 + 2bx + ac.$$

Das gleiche Resultat erhält man durch vorheriges Ausmultiplizieren der Klammer. Es wird:

$$y = ax^3 + bx^2 + acx + bc$$

und folglich:

$$\frac{dy}{dx} = 3ax^2 + 2bx + ac.$$

Es liegt auf der Hand, daß bei komplizierten Ausdrücken die Ableitung mittels der Formel (1) bequemer ist. Unentbehrlich wird sie, falls es sich um Produkte transzendenter Funktionen handelt, bei denen man die Differentialquotienten der Faktoren kennt, nicht aber den Differentialquotienten des fertigen Produktes.

II. Es sei gegeben:

$$y = \frac{f(x)}{\varphi(x)}.$$

Indem wir mit $\varphi(x)$ multiplizieren, erhalten wir: $y \cdot \varphi(x) = f(x)$. Dies ergibt, differenziert nach der soeben abgeleiteten Regel:

$$\frac{df(x)}{dx} = \varphi(x) \cdot \frac{dy}{dx} + y \cdot \frac{d\varphi(x)}{dx}$$

oder

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\frac{df(x)}{dx} - y \frac{d\varphi(x)}{dx}}{\varphi(x)} = \frac{\frac{df(x)}{dx} - \frac{f(x)}{\varphi(x)} \cdot \frac{d\varphi(x)}{dx}}{\varphi(x)} = \frac{\varphi(x) \frac{df(x)}{dx} - f(x) \frac{d\varphi(x)}{dx}}{\varphi(x)^2}.$$

Es folgt also für den Differentialquotienten eines Quotienten die Gleichung:

$$\frac{d \frac{f(x)}{\varphi(x)}}{dx} = \frac{\varphi(x) \cdot \frac{df(x)}{dx} - f(x) \frac{d\varphi(x)}{dx}}{\varphi(x)^2}. \quad (2)$$

Ist y eine gebrochene rationale Funktion, so läßt sie sich nach unseren früheren Darlegungen stets auf die Form $y = \frac{f(x)}{\varphi(x)}$ bringen, wo $f(x)$ und $\varphi(x)$ ganze rationale Funktionen sind. Da wir im obigen Ausdruck also nur ganze rationale Funktionen zu differenzieren haben, so sind wir folglich mit seiner Hilfe imstande, jede gebrochene rationale Funktion zu differenzieren.

Als Beispiel wählen wir die erwähnte Funktion:

$$y = \frac{ax + b}{cx + d}.$$

Hier ist:

$$ax + b = f(x) \quad \text{und} \quad cx + d = \varphi(x).$$

Da nun:

$$\frac{d(ax + b)}{dx} = a \quad \text{und} \quad \frac{d(cx + d)}{dx} = c$$

ist, so wird:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(cx + d) \cdot a - (ax + b) \cdot c}{(cx + d)^2} = \frac{ad - bc}{(cx + d)^2}.$$

Wir hatten früher gesehen, daß $\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$ ist, wenn n eine positive ganze Zahl bedeutet, und wir hatten hinzugefügt, daß die Formel auch richtig bleibt für negative Werte von n . Dies läßt sich leicht wie folgt dartun:

Es sei $y = x^{-n} = \frac{1}{x^n}$, so daß wir zu bilden haben $\frac{d\frac{1}{x^n}}{dx}$. Hier ist $f(x) = 1$; $\frac{df(x)}{dx} = 0$ und $\varphi(x) = x^n$; $\frac{d\varphi(x)}{dx} = nx^{n-1}$.

Es wird also nach Formel (2):

$$\frac{d\frac{1}{x^n}}{dx} = \frac{x^n \cdot 0 - 1 \cdot nx^{n-1}}{x^{2n}} = -n \cdot \frac{x^{n-1}}{x^{2n}} = -nx^{n-1-2n} = -nx^{-n-1}.$$

Demnach ist also $\frac{dx^{-n}}{dx} = -nx^{-n-1}$, d. h. die Bildungsregel ist dieselbe wie für positive ganze Zahlen.

Differentiation irrationaler Funktionen. Funktionen von Funktionen.

Da dieser Satz auch für positive und negative gebrochene Werte von n gilt, so erlaubt er uns, irrationale Funktionen von der Form $y = \sqrt[n]{x}$ zu differenzieren.

Es ist nämlich $y = x^{\frac{1}{n}}$, also $\frac{dy}{dx} = \frac{1}{n}x^{\frac{1}{n}-1}$.

Es sei z. B. $y = \sqrt{x}$. Dann wird:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dx^{\frac{1}{2}}}{dx} = \frac{1}{2}x^{\frac{1}{2}-1} = \frac{1}{2}x^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2x^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2\sqrt{x}}.$$

Oder es sei:

$$y = \frac{1}{\sqrt{x}}.$$

Dann erhalten wir:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dx^{-\frac{1}{2}}}{dx} = -\frac{1}{2} x^{-\frac{1}{2}-1} = -\frac{1}{2} x^{-\frac{3}{2}} = -\frac{1}{2x^{\frac{3}{2}}} = -\frac{1}{2\sqrt{x^3}} = -\frac{1}{2x\sqrt{x}}.$$

Mit Hilfe der Sätze über die Differentialquotienten von Summen, Differenzen, Produkten und Quotienten können wir so eine große Anzahl von irrationalen Funktionen differenzieren, aber stets ist es nötig, daß unter dem Wurzelzeichen nur ein Ausdruck von der Form ax vorkommt. Nicht differenzieren können wir bisher z. B. $y = \sqrt{5x^2 + 7x}$ und ähnliche Funktionen.

Um dies zu erreichen, betrachten wir den Ausdruck $5x^2 + 7x$ als Funktion von x und setzen ihn gleich u , so daß allgemein $u = \varphi(x)$. Dann wird $y = f(u) = f[\varphi(x)]$. Wir sagen: y ist die Funktion einer Funktion, und es wird sich darum handeln, solche Funktionen von Funktionen zu differenzieren.

Es wird, wenn wir nach dem Schema S. 36 verfahren:

$$y + \Delta y = f(u + \Delta u) \quad \text{und} \quad \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(u + \Delta u) - f(u)}{\Delta x}.$$

Durch Multiplizieren von Zähler und Nenner der rechten Seite mit Δu erhalten wir:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(u + \Delta u) - f(u)}{\Delta u} \cdot \frac{\Delta u}{\Delta x}.$$

Der erste Quotient gibt beim Grenzübergang offenbar $\frac{df(u)}{du}$, und es handelt sich nur noch darum, $\frac{\Delta u}{\Delta x}$ zu bestimmen. Da aber $u = \varphi(x)$ ist, so wird $\frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{\Delta \varphi(x)}{\Delta x}$. Wir erhalten demnach:

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(u + \Delta u) - f(u)}{\Delta u} \cdot \frac{\Delta \varphi(x)}{\Delta x} = \frac{df(u)}{du} \cdot \frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{df(u)}{du} \cdot \frac{du}{dx}. \quad (1)$$

In Worten ergibt dies das wichtige Resultat, daß der Differentialquotient einer Funktion einer Funktion gleich ist dem Produkt der Differentialquotienten beider Funktionen.

Praktisch verfährt man unter Zuhilfenahme dieses Satzes bei Differentiationen von Funktionen wie $y = \sqrt{5x^2 + 7x}$ dann in der Weise, daß man $5x^2 + 7x = t$ setzt. Dann wird:

$$y = \sqrt{t} \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dx} = \frac{d\sqrt{t}}{dt} \cdot \frac{dt}{dx}.$$

Es ist aber:

$$\frac{d\sqrt{t}}{dt} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \quad \text{und} \quad \frac{dt}{dx} = 10x + 7,$$

so daß:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \cdot (10x + 7)$$

wird. Indem wir schließlich für t wieder $5x^2 + 7x$ einsetzen, erhalten wir:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{10x + 7}{2\sqrt{5x^2 + 7x}}.$$

Es sei ausdrücklich hinzugefügt, daß die Formel (1) für beliebige, auch transzendente Funktionen gilt, so daß mit ihrer Hilfe und durch geeignete Substitutionen alle vorkommenden Funktionen sich differenzieren lassen, falls man die Differentialquotienten ihrer Elemente kennt.

Für jetzt bleiben wir noch im Gebiete der irrationalen Funktionen und wählen als weiteres Beispiel die Gleichung der Ellipse (S. 21), nach der $y = \frac{b}{a} \sqrt{a^2 - x^2}$ wird. Es soll die Änderung der y -Koordinate mit x bestimmt werden, also $\frac{dy}{dx}$. Wir setzen $a^2 - x^2 = t$, so daß wird:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{b}{a} \frac{d\sqrt{t}}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{2\sqrt{t}} \cdot -2x = -\frac{bx}{a\sqrt{a^2 - x^2}}.$$

Für den Kreis erhält man:

$$y = \sqrt{r^2 - x^2}.$$

Also wird:

$$r^2 - x^2 = t \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dx} = \frac{d\sqrt{t}}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \cdot -2x$$

oder

$$\frac{dy}{dx} = \frac{-x}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (\text{a})$$

Wenn $x = 0$ ist, so wird $\frac{dy}{dx} = \frac{-0}{r} = 0$. Im Schnittpunkt des Kreises $x^2 + y^2 = r^2$ mit der Y -Achse ist also $\frac{dy}{dx} = 0$, d. h. die Tangente ist parallel mit der X -Achse. Im Schnittpunkt mit der X -Achse ist $x = r$. Also $\frac{dy}{dx} = \frac{-r}{0} = \infty$. Die Tangente muß dort also mit der X -Achse einen rechten Winkel bilden, da $\text{tg } 90^\circ = \infty$ ist. Abb. 23 erläutert diese Folgerungen aus der Gleichung (a).

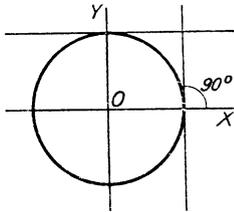


Abb. 23.

Differentiation transzendenter Funktionen.

Der letzte Schritt zur völligen Beherrschung der Differentiation der naturwissenschaftlich wichtigsten Funktionen ist die Differentiation der transzendenten logarithmischen, sowie der Exponentialfunktion und schließlich der trigonometrischen Funktionen $\sin x$, $\cos x$, $\text{tg } x$ und $\text{cotg } x$.

Wir behandeln zuerst die Funktion $y = \log x$.

Es wird:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\log(x + \Delta x) - \log x}{\Delta x}.$$

Da nun $\log a - \log b = \log \frac{a}{b}$ ist, so wird: .

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\log \frac{x + \Delta x}{x}}{\Delta x} = \frac{1}{\Delta x} \log \left(1 + \frac{\Delta x}{x} \right).$$

Jetzt setzen wir $\frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{n}$ und erhalten infolgedessen:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{n}{x} \log\left(1 + \frac{1}{n}\right) = \frac{1}{x} \log\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n \quad (\text{da } a \log b = \log b^a \text{ ist}).$$

Wenn wir jetzt zur Grenze $dx = 0$ übergehen, so wird $\frac{\Delta x}{x} = 0$ und folglich $n = \infty$. Es wird also:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{x} \lim_{n=\infty} \log\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n.$$

Hier haben wir nun den Grund, weshalb wir auf S. 31 für $\lim_{n=\infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$ ein besonderes Symbol e eingeführt haben. Wir sahen, daß e einem ganz bestimmten Grenzwerte entspricht. Führen wir e in die obige Gleichung ein, so wird:

$$\frac{d \log x}{dx} = \frac{1}{x} \log e. \quad (1)$$

Für gewöhnlich bezieht man die Logarithmen auf die Basis 10, d. h. es ist $10^a = b$ und $a = \log_{10} b$. Bei der obigen Ableitung des Differentialquotienten

des Logarithmus ist es aber vollkommen gleichgültig, auf welche Basis wir die benutzten Logarithmen beziehen wollen. Es steht uns also frei, die Gleichung (1) durch geeignete Wahl der Basis auf eine möglichst einfache Gestalt zu bringen. Dies geschieht, wenn wir $\log e = 1$ setzen, d. h. die Basis x muß so bestimmt werden, daß $\log_e e = 1$ wird. Dies ist aber gleichbedeutend mit $x^1 = e$. Mit anderen Worten: Wir benutzen e selbst als die Basis der Logarithmen.

Da zahlreiche Naturgesetze auf logarithmische Funktionen hinführen und zur einfachen mathematischen Gestaltung dieser Gesetze die Einführung von e als Basis notwendig ist, so nennt man die so erhaltenen Logarithmen die natürlichen. Man bezeichnet sie kurz durch das Symbol \ln oder $\log \text{ nat.}$

Es wird also $\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$.

Die Basis e hat annähernd den Wert $e = 2,7182818284 \dots$

Schließlich wollen wir noch berechnen, wie man die gewöhnlichen Brigg-schen Logarithmen mit der Basis 10 in natürliche verwandelt und umgekehrt. Von beiden macht man u. a. in der chemischen Reaktionskinetik Gebrauch.

Es sei gegeben $\log_{10} a = b$ und es wird $\ln a$ gesucht. $\log_{10} a = b$ entspricht der Gleichung $10^b = a$. Wenn wir hier den natürlichen Logarithmus bilden, so erhalten wir:

$$\ln a = b \ln 10 = \log a \cdot \ln 10.$$

Wir müssen also $\log a$ mit $\ln 10$ multiplizieren, um den natürlichen Logarithmus $\ln a$ zu erhalten.

Umgekehrt sei gegeben $\ln a = c$. Dies entspricht $e^c = a$ oder in Brigg-schen Logarithmen $c \log e = \log a$. Es wird also:

$$\log a = \log e \cdot \ln a.$$

Wenn wir in der Gleichung $\ln a = \log a \cdot \ln 10$ für a den Wert e einsetzen, so wird:

$$1 = \log e \cdot \ln 10 \quad \text{oder} \quad \log e = \frac{1}{\ln 10}.$$

Dadurch erhalten wir als schließliche Umwandlungsformeln der Logarithmen:

$$\begin{aligned} \ln a &= \log a \cdot \ln 10 = \frac{\log a}{\log e} = 2,302585 \log a. \\ \log a &= \frac{\ln a}{\ln 10} = 0,4342945 \ln a. \end{aligned}$$

Die Exponentialfunktion.

Als Exponentialfunktion bezeichnet man die Funktion $y = a^x$. Hier steht die unabhängige Variable x im Exponenten. Zu der Funktion $\ln y = x \ln a$ steht sie in einer Beziehung, die man *invers* nennt. Den Differentialquotienten einer solchen Funktion kann man ohne weiteres finden, wenn man den Differentialquotienten der inversen Funktion kennt.

$$\text{Es ist: } x = \frac{\ln y}{\ln a}. \quad \text{Folglich: } \frac{dx}{dy} = \frac{1}{\ln a} \cdot \frac{d \ln y}{dy} = \frac{1}{\ln a} \cdot \frac{1}{y}.$$

Es ist also:

$$\frac{dy}{dx} = y \ln a \quad \text{oder} \quad \frac{da^x}{dx} = a^x \ln a.$$

Wenn wir den Differentialquotienten von $y = e^x$ bilden wollen, so erhalten wir:

$$\frac{de^x}{dx} = e^x \cdot \ln e = e^x.$$

Der Differentialquotient von e^x ist also in jedem Punkte gleich der Funktion e^x selbst. Sie hat speziell den Namen **Exponentialfunktion** und ist ausgezeichnet eben dadurch, daß das Gesetz ihres Wachstums überall gleich ist dem augenblicklichen Werte der Funktion $y = e^x$. Zugleich ist sie die einzige Funktion von dieser Eigenschaft.

Was bedeutet es aber, daß die Größe des Wachstums einer Funktion gleich ist der Funktion selbst? Es soll z. B. eine Substanz proportional mit ihrer augenblicklichen Menge zunehmen. Dann wird, falls x die gerade vorhandene Menge und t die Zeit ihres Wachstums bedeutet, $\frac{dx}{dt}$ gleich der Geschwindigkeit des Wachstums. Die das Gesetz beherrschende Gleichung lautet also $\frac{dx}{dt} = x$. Da nur die Exponentialfunktion diesem Gesetz Genüge leistet, so muß $x = e^t$ sein; denn nur diese Funktion von t hat die Eigenschaft, daß $\frac{d(e^t)}{dt} = e^t$ ist. Andererseits werden wir später in der Integralrechnung sehen, daß aus $\frac{dx}{dt} = x$ zunächst $\ln x = t$ folgt. In Exponentialform lautet sie aber ebenfalls $e^{\ln x} = x = e^t$. Mit anderen Worten, sowohl die logarithmische Funktion $\ln x = t$ wie auch die Exponentialfunktion $x = e^t$ stellen das Gesetz des natürlichen, organischen Wachstums dar. Hierin liegt der eigentliche Grund zur Einführung der natürlichen Logarithmen. Das kontinuierliche Anwachsen eines auf Zinseszins angelegten Kapitals, das Wachstum

organischer Massen, ja, in etwas modifizierter Form auch die Vermehrung einer Substanz während einer chemischen Reaktion folgen diesem Gesetzestypus.

Differentiation der trigonometrischen Funktionen.

Da die trigonometrischen Funktionen einfache Perioden haben, so müssen auch ihre Differentialquotienten periodisch sein. Wir können also von vornherein aussagen, daß $\frac{d \sin x}{dx}$, $\frac{d \cos x}{dx}$ usw. ebenfalls trigonometrische Funktionen sind.

Für $y = \frac{d \sin x}{dx}$ erhalten wir: $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\sin(x + \Delta x) - \sin x}{\Delta x}$.

Nach einer bekannten Formel der Trigonometrie ist:

$$\sin a - \sin b = 2 \sin \frac{a - b}{2} \cos \frac{a + b}{2}.$$

Setzen wir $a = x + \Delta x$ und $x = b$, so wird:

$$\sin(x + \Delta x) - \sin x = 2 \sin\left(\frac{\Delta x}{2}\right) \cos\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right)$$

und folglich:

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{2 \sin\left(\frac{\Delta x}{2}\right) \cos\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin\left(\frac{\Delta x}{2}\right)}{\frac{\Delta x}{2}} \cdot \cos\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) = \cos x \cdot \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin\left(\frac{\Delta x}{2}\right)}{\frac{\Delta x}{2}}.$$

Wir müssen jetzt nur noch den Grenzwert:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\sin\left(\frac{\Delta x}{2}\right)}{\frac{\Delta x}{2}}$$

bestimmen. Er ergibt sich, wie wir hier nicht weiter beweisen wollen, gleich 1. Veranschaulichen läßt sich dieses Resultat, indem man beachtet, daß mit kleiner werdendem Winkel z auch $\sin z$ kleiner wird, und zwar nähert sich $\sin z$ immer mehr dem Werte von z an, so daß der Grenzwert $\frac{\sin z}{z}$ für z gleich Null den Wert 1 erhält. Dies in die obige Gleichung eingeführt, liefert:

$$\frac{d \sin x}{dx} = \cos x,$$

also ebenfalls eine trigonometrische Funktion.

Ganz ähnlich läßt sich der Differentialquotient von $\cos x$ ableiten. Wir können aber auch mit Benutzung der Sätze über Funktionen von Funktionen zum Ziel gelangen. Es ist nämlich:

$$\sin^2 x + \cos^2 x = 1.$$

Jetzt ist:

$$\frac{d \sin^2 x}{dx} = \frac{d \sin^2 x}{d \sin x} \cdot \frac{d \sin x}{dx} = 2 \sin x \cdot \cos x.$$

Ferner:

$$\frac{d \cos^2 x}{dx} = \frac{d \cos^2 x}{d \cos x} \cdot \frac{d \cos x}{dx} = 2 \cos x \cdot \frac{d \cos x}{dx}.$$

Folglich wird, da $\frac{d1}{dx} = 0$ ist:

$$2 \sin x \cdot \cos x + 2 \cos x \cdot \frac{d \cos x}{dx} = 0$$

oder

$$\frac{d \cos x}{dx} = -\sin x.$$

Es bleiben noch abzuleiten $\frac{d \operatorname{tg} x}{dx}$ und $\frac{d \operatorname{cotg} x}{dx}$.

Beide leiten wir ab mit Hilfe des Satzes über den Differentialquotienten eines Quotienten. Natürlich könnte man auch unabhängige Ableitungen für diese Funktionen entwickeln, aber die Ableitung mit Hilfe des Quotientengesetzes hat den Vorzug größerer Einfachheit.

Es ist $\operatorname{tg} x = \frac{\sin x}{\cos x}$ und also zu bilden:

$$\frac{d\left(\frac{\sin x}{\cos x}\right)}{dx} = \frac{\cos x \cdot \frac{d \sin x}{dx} - \sin x \cdot \frac{d \cos x}{dx}}{\cos^2 x} \quad (\text{vgl. S. 41}).$$

Dies aber wird auf Grund der oben entwickelten Differentialquotienten

$$= \frac{\cos^2 x + \sin^2 x}{\cos^2 x} = \frac{1}{\cos^2 x} \quad \text{oder} \quad = 1 + \operatorname{tg}^2 x.$$

Es ist folglich:

$$\frac{d \operatorname{tg} x}{dx} = \frac{1}{\cos^2 x} = 1 + \operatorname{tg}^2 x.$$

Für $\frac{d \operatorname{cotg} x}{dx}$ erhalten wir nach demselben Verfahren:

$$\frac{d\left(\frac{\cos x}{\sin x}\right)}{dx} = \frac{\sin x \frac{d \cos x}{dx} - \cos x \frac{d \sin x}{dx}}{\sin^2 x} = \frac{-\sin^2 x - \cos^2 x}{\sin^2 x} = -\frac{1}{\sin^2 x}$$

oder $= -(1 + \operatorname{cotg}^2 x)$.

Also wird:

$$\frac{d(\operatorname{cotg} x)}{dx} = -\frac{1}{\sin^2 x} = -(1 + \operatorname{cotg}^2 x).$$

Damit haben wir unser Ziel erreicht, für den uns hier interessierenden Kreis von Funktionen ihre Differentialquotienten zu bilden. Wir kennen jetzt die Gesetzmäßigkeit, nach der diese Funktionen mit ihrem Argumente x wachsen und wollen sofort einige geometrische und algebraische Anwendungen dieser Kenntnisse machen.

Das Tangentenproblem. Maxima und Minima.

Für das Tangentenproblem hatten wir bereits oben erwähnt, daß es entscheidend mitgewirkt hat bei der geschichtlichen Entwicklung der Begriffe

der Infinitesimalrechnung. Dasselbe gilt auch für das Problem der Maxima und Minima, das sowohl Kepler (1571–1630) wie auch Fermat (1608–1665) noch vor der endgültigen Erfindung der Infinitesimalrechnung durch Newton und Leibniz mittels verwandter Methoden in speziellen Fällen behandelt haben.

Das Tangentenproblem ist durch die Bildung des Differentialquotienten in eindeutiger Weise gelöst, da ja $\frac{dy}{dx}$ nichts anderes bedeutet als den $\text{tg } \alpha$ der im Punkte $x; y$ der Kurve $y = f(x)$ berührenden Tangente. Diese Tangente hat als Gerade die Formel:

$$y = ax + b.$$

Soll also die Tangente im Punkt $x_1; y_1$ gesucht werden, so muß folglich die Gleichung gelten:

$$y_1 = ax_1 + b.$$

Für die Tangente an die Kurve $y = f(x)$ ist aber:

$$a = \frac{dy}{dx}.$$

Indem wir die beiden ersten Gleichungen von einander subtrahieren, erhalten wir:

$$y - y_1 = a(x - x_1)$$

oder als Gleichung der Tangente der Kurve $y = f(x)$ im Punkte $x_1; y_1$:

$$y - y_1 = \frac{dy}{dx}(x - x_1).$$

Hier sind nur noch die laufenden Koordinaten x und y unbekannt.

Wir wollen uns im Anschluß an das Tangentenproblem sofort der Frage nach den Maxima und Minima einer Funktion $y = f(x)$ bzw. der sie darstellenden geometrischen Kurve zuwenden.

Zunächst ist ein Maximum dadurch definiert, daß sowohl für kleineres als auch für größeres x der Wert von $y = f(x)$ kleiner wird. Die Kurve muß nach beiden Seiten vom Maximum aus sinken.

Vor der Erreichung des Maximums M (Abb. 24) muß also y mit wachsendem x ansteigen, d. h. es muß der Winkel α der Tangente ein spitzer sein. Auf dieser Strecke AM der Kurve

ist daher $\frac{dy}{dx}$ positiv (vgl. S. 36).

Nach der Erreichung des Maximums ist α ein stumpfer Winkel und infolgedessen ist $\frac{dy}{dx}$ für die Strecke

MB negativ. Dies ist ja in der Tat die Bedingung dafür, daß y

mit wachsendem x kleiner wird, wie es auf der Strecke MB der Fall sein soll. Man ersieht schon aus der Figur, daß α , von A aus sich M nähernd, gleich 0° , und von B aus sich M nähernd, gleich 180° wird, daß also in M die Tangente parallel der X -Achse verläuft. Dann ist aber $\text{tg } \alpha = \frac{dy}{dx} = 0$. $\frac{dy}{dx}$, das also vorher positiv war, geht über den Wert $\frac{dy}{dx} = 0$ hinweg, in einen negativen Wert über. Der Übergangspunkt ist analytisch

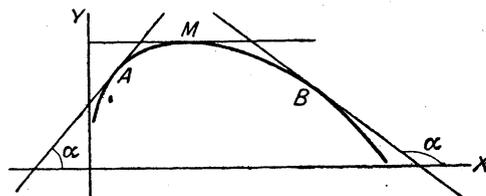


Abb. 24.

eindeutig festgelegt durch die Bedingung $\frac{dy}{dx} = 0$. Wir brauchen also nur aus der Funktion $y = f(x)$, deren Maximum wir bestimmen wollen, den Differentialquotienten $\frac{dy}{dx}$ zu bilden und diesen gleich Null zu setzen, um aus der so erhaltenen Gleichung $\frac{dy}{dx} = 0$ die Koordinaten $x_m; y_m$ des Maximums berechnen zu können.

Selbstverständlich ist allerdings, daß die gleichen Betrachtungen auch für ein Minimum gelten. Dort geht $\frac{dy}{dx}$ aus einem negativen Wert durch $\frac{dy}{dx} = 0$ in einen positiven Wert über. Die Gleichung $\frac{dy}{dx} = 0$ lehrt uns demnach sowohl die Maxima als auch die Minima der Funktion $y = f(x)$ kennen. Ob es sich um die eine oder die andere Art von ausgezeichneten Punkten handelt, darüber entscheidet sie zunächst noch nicht.

Einige Aufgaben über Maxima und Minima.

Hierbei ist es stets nötig, denjenigen Wert, der ein Maximum oder ein Minimum werden soll, als Funktion der in Betracht kommenden Variablen darzustellen.

1. Es soll z. B. dasjenige Rechteck gefunden werden, das bei gegebenem Umfang $2a$ einen möglichst großen Inhalt hat.

Die eine Seite des Rechtecks habe die Länge x . Dann ist die Länge der anderen Seite $a - x$ und der Inhalt beträgt $x(a - x) = ax - x^2$ (Abb. 25).

Dieser Inhalt ist die Funktion $y = f(x) = ax - x^2$, die ein Maximum werden soll.

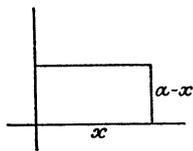


Abb. 25.

Wir bilden also:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d(ax - x^2)}{dx} = a - 2x.$$

Die Bedingung des Maximums ist jetzt $\frac{dy}{dx} = 0$. Also $a - 2x = 0$ oder $x = \frac{a}{2}$; und $a - x$ ebenfalls $= \frac{a}{2}$. Beide Seiten haben also die Länge $\frac{a}{2}$, d. h. das gesuchte Rechteck von maximalem Inhalt bei gegebener Begrenzung ist das Quadrat.

2. Als zweite Aufgabe wollen wir einen Fall betrachten, dessen ganze Bedeutung für die Theorie der kritischen Zustände wir erst später (S. 100) behandeln können. Hier genüge, daß in dieser Theorie sich der Druck p als Funktion des Volumens v und der Temperatur T durch folgende Gleichung darstellen läßt:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Hier sind R , a und b Konstanten.

Es interessiert nun, aus dort zu erörternden Gründen, die Maxima für p zu finden, wenn auch T konstant gehalten wird. p ist dann ausschließlich von v abhängig, und die Maxima von p müssen berechnet werden auf Grund der Gleichung $\frac{dp}{dv} = 0$.

Es wird:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{d\left(\frac{RT}{v-b}\right)}{dv} - \frac{d\left(\frac{a}{v^2}\right)}{dv} = RT \frac{d(v-b)^{-1}}{d(v-b)} \cdot \frac{d(v-b)}{dv} - a \frac{dv^{-2}}{dv} = \frac{-RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}.$$

Es folgt also für das Maximum die Gleichung:

$$-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0.$$

Hier ist v die einzige Unbekannte und kann berechnet werden. Wir kommen bald auf diese Gleichung zurück (s. S. 100, Fußnote).

3. Als dritten Fall untersuchen wir, bei welcher Wasserstoffionenkonzentration die Summe der Eiweißionen im Verhältnis zum nicht dissoziierten Eiweiß ein Minimum ist¹⁾. (Über die Bedeutung dieser Rechnung siehe S. 200.)

Da Eiweiß ein sog. amphoterer Elektrolyt ist, so gibt es zwei Arten der Dissoziation; bei der einen bildet sich Eiweißanion $[A_E]$ und Wasserstoff $[H]$, bei der anderen Eiweißkation $[K_E]$ und Hydroxyl $[OH]$.

Wenn für die erste Dissoziation die Reaktionskonstante k_a ist, so gilt die Gleichung:

$$\frac{[A_E] \cdot [H]}{[E]} = k_a \quad \text{oder} \quad [A_E] = \frac{k_a [E]}{[H]}.$$

$[E]$ bedeutet die Konzentration des nicht dissoziierten Eiweiß.

Für die andere Dissoziation gilt:

$$\frac{[K_E] \cdot [OH]}{[E]} = k_b \quad \text{oder} \quad [K_E] = \frac{k_b \cdot [E]}{[OH]}.$$

Also ist:

$$\frac{[A_E] + [K_E]}{[E]} = \frac{k_a}{[H]} + \frac{k_b}{[OH]} = u.$$

Dies ist die Summe der Eiweißionen im Verhältnis zum Gesamteiweiß, die ein Minimum werden soll für eine bestimmte Konzentration von $[H]$. Wir müssen also versuchen, die rechte Seite als Funktion nur von $[H]$ darzustellen. Dies gelingt, da $[OH] \cdot [H] = k_w$ ist, wo k_w die Dissoziationskonstante des Wassers bedeutet.

Es wird also:

$$u = \frac{k_a}{[H]} + \frac{k_b \cdot [H]}{k_w}.$$

Jetzt brauchen wir nur noch $\frac{du}{dH}$ zu bilden und gleich Null zu setzen. Es wird:

$$\frac{du}{dH} = k_a \cdot \frac{dH^{-1}}{dH} + \frac{k_b}{k_w} = -\frac{k_a}{H^2} + \frac{k_b}{k_w} = 0$$

Oder:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{H^2}{k_w} = \frac{H^2}{H \cdot OH} = \frac{H}{OH}.$$

Wir werden später sehen, daß dies die Bedingung für den isoelektrischen Punkt ist. Dieser Punkt ist also dadurch gekennzeichnet, daß bei ihm die Summe der Eiweißionen im Verhältnis zum Gesamteiweiß ein Minimum ist.

¹⁾ Vgl. L. Michaelis und B. Mostynski, Biochem. Zeitschr. 24, 81.

Der zweite Differentialquotient.

Zu unseren bisherigen Auseinandersetzungen über Maxima und Minima müssen wir noch zwei Bemerkungen hinzufügen. Einmal nämlich, daß auch für $\frac{dy}{dx} = \infty$ ein Maximum oder Minimum eintreten kann, und zweitens, daß $\frac{dy}{dx} = 0$ sein kann, ohne daß unter allen Umständen an der betreffenden Stelle ein Maximum oder Minimum sich vorfindet.

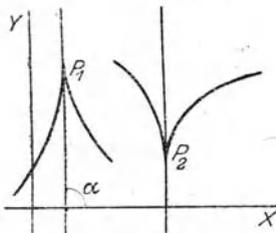


Abb. 26.

Der erste Fall tritt ein, wenn die Kurve eine nach oben oder nach unten gerichtete Spitze hat. Wie Abb. 26 zeigt, ist in P_1 ein Maximum, und da die Tangente parallel der Y -Achse geht, so ist $\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} 90^\circ = \infty$ oder $\frac{dy}{dx} = \infty$. Das gleiche gilt für P_2 , nur daß dort die Kurve für $\frac{dy}{dx} = \infty$ ein Minimum hat. Bei stetigen Kurven können solche Spitzen nicht auftreten, und $\frac{dy}{dx} = 0$ zeigt die einzigen Stellen an, bei denen Maxima oder Minima auftreten können. Nur ist es auch möglich, daß eine Stelle $\frac{dy}{dx} = 0$ ein Wendepunkt ist. Wir wollen sehen, um was es sich hierbei handelt.

Zunächst unterziehen wir das Maximum P der Abb. 27 einer näheren Untersuchung. In P geht die Tangente parallel zur X -Achse. In A hat die Tangente den Winkel α_1 , in B den Winkel α_2 . Es ist aber $\alpha_1 > \alpha_2$ und folglich auch $\operatorname{tg} \alpha_1 > \operatorname{tg} \alpha_2$. Mit wachsendem x nimmt also $\operatorname{tg} \alpha$ ab, d. h. der Differentialquotient $\frac{d \operatorname{tg} \alpha}{dx}$ ist negativ. Das gleiche gilt über P hinaus. α_3 ist zwar größer als α_4 , und $\operatorname{tg} \alpha_3$ absolut kleiner als $\operatorname{tg} \alpha_4$. Aber da hier die Tangenten negativ sind, so ist bei Berücksichtigung des Vorzeichens $\operatorname{tg} \alpha_3 > \operatorname{tg} \alpha_4$, auch hier also $\frac{d \operatorname{tg} \alpha}{dx}$ negativ.

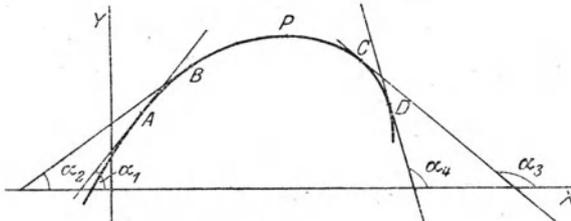


Abb. 27.

Das Maximum ist also dadurch charakterisiert, daß dort $\frac{d \operatorname{tg} \alpha}{dx} < 0$ ist.

Da aber $\operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx}$ ist, so ergibt sich als analytische Bedingung des

$$\text{Maximums } \frac{d \left(\frac{dy}{dx} \right)}{dx} < 0.$$

Durch eine ähnliche Betrachtung folgt für das Minimum, daß dort

$$\frac{d \operatorname{tg} \alpha}{dx} = \frac{d \left(\frac{dy}{dx} \right)}{dx} \text{ positiv oder } > 0 \text{ ist.}$$

Wir haben hier den Differentialquotienten $\frac{dy}{dx}$ nochmals nach x differenziert. Man nennt den so entstehenden Ausdruck $\frac{d\left(\frac{dy}{dx}\right)}{dx}$ den zweiten Differentialquotienten von y nach x und schreibt ihn $\frac{d^2y}{dx^2}$. Er ist geometrisch und physikalisch von ebenso großer Bedeutung wie der erste Differentialquotient, und es wird nicht schwer sein, ihm in diesen beiden Gebieten einen ebenso anschaulichen Sinn beizulegen. Daß hier die Ausdrücke d^2y im Zähler und dx^2 im Nenner nicht als Quadrate aufzufassen sind, sondern nur symbolischen Wert besitzen, ist wohl kaum nötig näher darzulegen.

Der zweite Differentialquotient. Die Beschleunigung. Konkavität. Konvexität. Wendepunkte.

Um die physikalische Bedeutung des zweiten Differentialquotienten zu erkennen, gehen wir auf das Beispiel vom freien Fall zurück (S. 39). Es

war $\frac{ds}{dt} = v$ und $\frac{dv}{dt} = g$. Es ist aber $\frac{dv}{dt}$ gleichbedeutend mit $\frac{d\left(\frac{ds}{dt}\right)}{dt} = \frac{d^2s}{dt^2} = g$.

Wir erhalten demnach das wichtige Resultat, daß der zweite Differentialquotient des Weges s nach der Zeit eine Beschleunigung bedeutet. Daraus folgt dann, daß in fast allen physikalischen, insbesondere in den mechanischen Bewegungsgleichungen zweite Differentialquotienten auftreten. Denn nach Newton ist die wirkende Kraft K gleich dem Produkt der Masse m in die Beschleunigung $\frac{d^2s}{dt^2}$, d. h. es besteht die Gleichung: $K = m \frac{d^2s}{dt^2}$. Dies ist die Bewegungsgleichung eines materiellen Punktes.

Auch die geometrische Bedeutung des zweiten Differentialquotienten ist unschwer zu erfassen. Bei einem Maximum war $\frac{d^2y}{dx^2} < 0$ und bei einem Minimum $\frac{d^2y}{dx^2} > 0$. Einem Maximum entspricht aber ein nach oben konvexer Kurvenbogen; und einem Minimum ein nach oben konkaver Kurvenbogen. Es läßt sich nun leicht umgekehrt der Beweis führen, daß einem nach oben konvexen Kurvenbogen stets die Ungleichung $\frac{d^2y}{dx^2} < 0$ und einem nach oben konkaven Kurvenbogen die Ungleichung $\frac{d^2y}{dx^2} > 0$ entspricht.

Wir haben dadurch also die geometrische Bedeutung des zweiten Differentialquotienten dahin bestimmt, daß er über Konkavität oder Konvexität der Kurve an einer bestimmten Stelle entscheidet. Als spezieller Fall gehört hierzu die Entscheidung, ob einer Stelle $\frac{dy}{dx} = 0$ ein Maximum oder ein Minimum entspricht. Schließlich aber ist auch der Fall möglich, daß $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$ wird. Dann ist an der betreffenden Stelle die Kurve weder konvex noch konkav, und sie hat dort im allgemeinen einen Wendepunkt, d. h. sie

geht von der Konvexität zur Konkavität über (Abb. 28). Unbedingt nötig ist es nicht, daß $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$ einem Wendepunkt entspricht. Es kann sich auch um einen anders gearteten ausgezeichneten Punkt, z. B. eine Spitze handeln, aber im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen

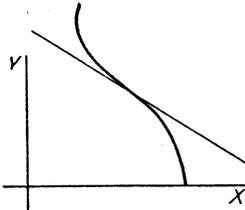


Abb. 28.

wollen wir annehmen daß für $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$ ausschließlich Wendepunkte in Frage kommen.

Am besten werden wir die hier mitgeteilten Eigenschaften der Kurven an einigen Beispielen kennenlernen.

1. Auf Seite 50 hatten wir dasjenige Rechteck gesucht, das bei gegebenem Umfang $2a$ einen möglichst großen Inhalt hat. Wir fanden $\frac{dy}{dx} = a - 2x$ und wollen jetzt unser analytisches Kriterium herbeiziehen, um zu entscheiden, ob es sich in der Tat um ein Maximum oder vielleicht um ein Minimum handelt.

Es folgt:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d\left(\frac{dy}{dx}\right)}{dx} = \frac{d(a - 2x)}{dx} = -2.$$

Also ist $\frac{d^2y}{dx^2} < 0$, und $x = \frac{a}{2}$ stellt ein Maximum dar.

2. Wir wollen die gleiche Rechnung auf Beispiel 3 (S. 51) anwenden.

Hier war $\frac{du}{dH} = -\frac{k_a}{H^2} + \frac{k_e}{k_v}$. Daraus ergibt sich:

$$\frac{d^2u}{dH^2} = -k_a \frac{dH^{-2}}{dH} = +2k_a \cdot H^{-3} = \frac{2k_a}{H^3}.$$

Es ist also $\frac{d^2u}{dH^2} > 0$ und folglich der gefundene Wert der Kurve ein Minimum.

3. Es sollen die Wendepunkte der Sinuslinie $y = \sin x$ bestimmt werden.

Hier ist:

$$\frac{dy}{dx} = \cos x \quad \text{und} \quad \frac{d^2y}{dx^2} = -\sin x.$$

Die Gleichung für die Wendepunkte lautet also $-\sin x = 0$.

Diese Gleichung ist erfüllt für:

$$x = 0; \quad \pm\pi; \quad \pm 2\pi; \quad \pm 3\pi; \quad \dots$$

Die zugehörigen Werte von y lauten stets $y = 0$.

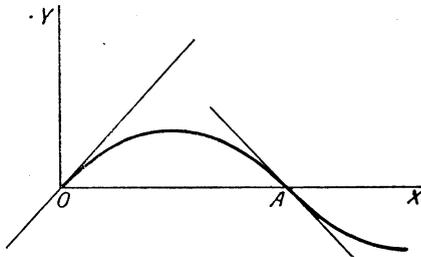


Abb. 29.

Es liegen also die Wendepunkte der Sinuslinie alle auf der X-Achse im Abstände π voneinander (vgl. Abb. 29).

4. Schließlich betrachten wir noch das Beispiel 2 auf Seite 50. Wir wollen die Bedingung für die Wendepunkte der untersuchten Kurven erforschen.

Da $\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$ war, so wird:

$$\frac{d^2p}{dv^2} = -RT \frac{d(v-b)^{-2}}{d(v-b)} \cdot \frac{d(v-b)}{dv} + 2a \frac{d(v^{-3})}{dv} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}.$$

Für die Wendepunkte gilt also:

$$\frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0.$$

Aus der später zu erörternden physikalischen Bedeutung dieser Kurven geht nun hervor, daß es eine Kurve gibt, bei welcher die Maxima und Minima zusammenrücken und zum Wendepunkt werden. Für diesen Punkt gilt also sowohl $\frac{dp}{dv} = 0$ wie auch $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$. Es wird demnach:

$$-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0.$$

Wir dividieren die erste Gleichung durch die zweite und erhalten:

$$+\frac{1}{2}(v-b) = +\frac{1}{3}v \quad \text{oder} \quad v = 3b.$$

Die abgeleiteten Funktionen und das Differential.

Außer dem ersten und zweiten Differentialquotienten gibt es noch beliebig höhere Differentialquotienten, die ganz in der gleichen Weise durch Differentiation der niederen Differentialquotienten abgeleitet und durch ähnliche Symbole bezeichnet werden. So ist $\frac{d^3y}{dx^3}$ der dritte, $\frac{d^4y}{dx^4}$ der vierte, $\frac{d^ny}{dx^n}$ der *n*te Differentialquotient von *y* nach *x*.

Es haben aber die dritten und höheren Differentialquotienten keine anschauliche physikalische oder geometrische Bedeutung mehr, und dem entspricht es dann auch, daß sie nur selten in naturwissenschaftlichen Problemen auftreten. Groß dagegen ist ihr Anwendungsgebiet in der reinen Mathematik, vornehmlich in der Funktionenlehre.

Bevor wir hierauf eingehen, wollen wir eine freiere Handhabung der infinitesimalen Größen kennenlernen. Bisher hatten wir nur Quotienten solcher Größen von der Gestalt $\frac{dy}{dx}$ bei unseren Rechnungen benutzt. Diese Quotienten ließen sich als endliche Grenzwerte darstellen und waren ebenso wie $y = f(x)$ Funktionen des Argumentes *x*. Man nennt $\frac{dy}{dx}$ nach Lagrange die abgeleitete Funktion oder Ableitung von $y = f(x)$ und bezeichnet sie mit $f'(x)$. Ebenso wird der zweite Differentialquotient die zweite Ableitung, der dritte Differentialquotient die dritte Ableitung usw. genannt. Ihre Symbole sind $f'(x)$, $f^{(3)}(x)$, $f^{(4)}(x)$. . . $f^{(n)}(x)$.

Es gilt also die Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} = f'(x).$$

Jetzt tun wir einen weiteren und prinzipiell wichtigen Schritt. Wir wollen nicht mehr das Verhältnis der unendlich kleinen Größen *dy* und *dx* zueinander, sondern diese Größen selbst zur Grundlage unserer Betrachtungen wählen. Diese Größen nennen wir, falls sie selbständig vorkommen, Differentiale. *dx* ist dabei das Differential der unabhängigen Variablen. Es ist der unendlich kleine Zuwachs, den *x* bei Fortbewegung des Punktes *P* auf

der Kurve PQ (Abb. 30) erfährt und es kann gleich gesetzt werden dem Stück PA , wenn PB die Tangente in P und PA parallel der X -Achse ist. Dann ist BA gleichzusetzen mit dy , da es die Änderung von y darstellt, falls

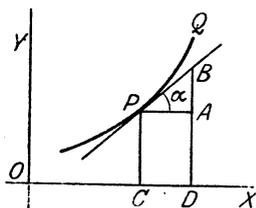


Abb. 30.

sich x um dx verändert. Und da aus dem Dreieck PBA folgt, daß $\operatorname{tg} \alpha = \frac{BA}{PA}$ und $BA = \operatorname{tg} \alpha \cdot PA$ ist, erhält man weiterhin:

$$dy = \operatorname{tg} \alpha \cdot dx \quad \text{oder} \quad dy = f'(x) dx.$$

Dasselbe Ergebnis erhalten wir, falls wir $\frac{dy}{dx} = f'(x)$

mit dx multiplizieren; mit andern Worten, wir können mit den unendlich kleinen Größen dy und dx rechnen, wie mit endlichen Größen. In dieser Erweiterung und der dadurch erzielten freieren Handhabung der infinitesimalen Größen liegt der Vorteil des Differentialbegriffs gegenüber dem Differentialquotienten. Nicht zum mindesten aber auch darin, daß die Differentiale physikalisch häufig leichter zu überblicken und bequemer mit ihnen für die Aufstellung der Differentialgleichungen zu operieren ist.

So ist z. B. $\frac{ds}{dt} = v$. In Worten: Die Änderung des Weges in der Zeiteinheit ist gleich der Geschwindigkeit. Als Differentialgleichung geschrieben, lautet sie $ds = v dt$. Hier ist dt das Zeitdifferential oder Zeitelement, ds das Wegdifferential oder Wegelement und die Gleichung besagt, daß der unendlich kleine Weg ds gleich ist der Geschwindigkeit multipliziert mit der unendlich kleinen Zeit dt .

Ebenso wie vom ersten Differential spricht man auch vom zweiten Differential $d^2y = f''(x) dx^2$ und von höheren Differentialen.

Wir benutzen die Gelegenheit, die bisher entwickelten Ableitungen in Form ihrer Differentiale zusammenzufassen.

Wir erhalten:

$$dx^n = n x^{n-1} \cdot dx,$$

$$d \sin x = \cos x \cdot dx,$$

$$d \sqrt[n]{x} = \frac{1}{n} x^{\frac{1}{n}-1} \cdot dx,$$

$$d \cos x = -\sin x \cdot dx,$$

$$d \ln x = \frac{1}{x} \cdot dx,$$

$$d \operatorname{tg} x = \frac{1}{\cos^2 x} \cdot dx = (1 + \operatorname{tg}^2 x) \cdot dx,$$

$$d e^x = e^x \cdot dx,$$

$$d \operatorname{cotg} x = -\frac{1}{\sin^2 x} \cdot dx = -(1 + \operatorname{cotg}^2 x) \cdot dx,$$

$$d a^x = a^x \cdot \ln a \cdot dx.$$

Partielle und totale Differentiale.

Bisher hatten wir immer nur die Funktionen einer Veränderlichen untersucht; da aber häufig auch Funktionen zu behandeln sind, in denen zwei oder mehr unabhängige Variable vorkommen, so müssen wir zusehen, wie sich die Bildung von Differentialquotienten und Differentialen auch auf solche Funktionen übertragen läßt.

Es sei gegeben die Funktion $z = f(x, y)$ oder, um ein konkretes Beispiel zu wählen $z = x \cdot y$. Hier ist z gleich dem Inhalt eines Rechtecks, dessen Seiten

x und y sind. Wenn wir jetzt zunächst y als konstant ansehen und sich x um dx verändern lassen, so wird das Rechteck z (Abb. 31) um das Stück $BHJC$ anwachsen. Dies Stück ist aber gleich $y \cdot dx = dz_y$, wo der Index y bedeuten soll, daß wir bei dem Anwachsen des ursprünglichen Rechtecks vorläufig nur x als Veränderliche angesehen haben. Es gilt also die Gleichung:

$$\frac{dz_y}{dx} = y.$$

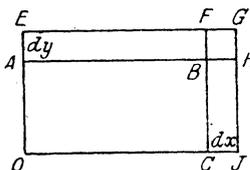


Abb. 31.

Das gleiche erhalten wir, wenn wir $z = xy$ nach x differenzieren und y dabei als Konstante betrachten. Man sagt, daß man den partiellen Differentialquotienten von z nach x bildet und schreibt $\frac{\partial z}{\partial x}$.

In dem vorliegenden Beispiel wird dann $\frac{\partial z}{\partial x} = y$.

Ganz ebenso ergibt sich als partieller Differentialquotient von z nach y : $\frac{\partial z}{\partial y} = x$. In der Figur entspricht das Anwachsen von z mit dy bei konstantem x der Fläche $EFBA = x \cdot dy = dz_x$.

In Form von Differentialen schreiben wir also:

$$dz_y = \frac{\partial z}{\partial x} \cdot dx \quad \text{und} \quad dz_x = \frac{\partial z}{\partial y} \cdot dy.$$

Dieses sind die partiellen Differentiale von $z = f(x, y)$ nach x und nach y . Wenn wir jetzt schließlich noch in dem speziellen Falle $z = x \cdot y$ untersuchen, wie sich z ändert, falls gleichzeitig x um dx und y um dy sich ändern, so sehen wir, daß das ursprüngliche Rechteck um die Fläche $AEGJCB$ anwächst. Diese Fläche ist aber gleich $AEFB + FGHB + HBCJ = x dy + dx \cdot dy + y dx$. Da $dx \cdot dy$ das Produkt zweier unendlich kleinen Größen ist, so können wir es als unendlich kleine Größe zweiter Ordnung gegenüber $y dx$ und $x dy$ vernachlässigen. Es wird also die betrachtete Fläche:

$$= y dx + x dy = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy.$$

Bezeichnen wir jetzt noch das Anwachsen von z durch gleichzeitige Veränderung von x um dx und von y um dy als totales Differential mit dz , so erhalten wir:

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial z}{\partial y} \cdot dy.$$

Das totale Differential einer Funktion ist gleich der Summe ihrer partiellen Differentiale.

Trotzdem wir bei seiner Ableitung das Produkt $dx \cdot dy$ vernachlässigt hatten, ist dieser Satz streng exakt. Denn in Wirklichkeit handelt es sich ja nicht um endliche Strecken dx und dy , wie die Abb. 31 es darstellt, sondern um die Wachstumsfunktionen oder Differentialquotienten, aus denen erst die Differentiale abgeleitet sind. Das Stück $dx dy$ (Fläche $FGHB$) besteht also nur in der zur Veranschaulichung gewählten Abbildung. Algebraisch ist es ohne einen Sinn.

Es ist selbstverständlich, daß wir auch unabhängig von dem gewählten Beispiel zu den gleichen Definitionen der partiellen und totalen Differentiale gelangen. Auch für mehr als 2 Variable gelten diese Begriffe. Ist z. B.

$$u = f(x, y, z),$$

so existieren 3 partielle Differentialquotienten:

$$\frac{\partial f}{\partial x}, \quad \frac{\partial f}{\partial y}, \quad \frac{\partial f}{\partial z} \quad \text{und ihre Differentiale} \quad \frac{\partial f}{\partial x} dx, \quad \frac{\partial f}{\partial y} dy, \quad \frac{\partial f}{\partial z} dz.$$

Das totale Differential lautet dann:

$$du = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz.$$

Beispiel 1. Es sei gegeben die Funktion:

$$z = a x^2 y + b x y + y^3.$$

Dann ist:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 2 a x y + b y.$$

Und

$$\frac{\partial z}{\partial y} = a x^2 + b x + 3 y^2.$$

Das totale Differential lautet:

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy = (2 a x y + b y) dx + (a x^2 + b x + 3 y^2) dy.$$

2. Ebenso wie die gewöhnlichen Differentialquotienten haben auch die partiellen Differentialquotienten ganz bestimmte physikalische Bedeutungen. Es sei z. B. eine Zustandsgleichung $p = f(v, T)$ gegeben, wo der Druck einer Substanz abhängig ist von dem Volumen v und der Temperatur T . Dann ist:

$$dp = \frac{\partial f}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial f}{\partial T} dT = \frac{\partial p}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial p}{\partial T} dT.$$

Hier ist $\frac{\partial p}{\partial v}$ die Änderung des Druckes mit dem Volum. Sein reziproker

Wert ist $\frac{\partial v}{\partial p}$: die Änderung des Volums mit dem Druck oder der Kompressibilitätskoeffizient.

$\frac{\partial p}{\partial T}$ ist die Änderung des Druckes mit der Temperatur oder der Spannungskoeffizient.

Geht man von den beiden andern noch möglichen Formen der Zustandsgleichung aus, so erhält man andere wichtige partielle Ableitungen.

$$v = \psi(p, T) \text{ liefert}$$

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial v}{\partial T} dT.$$

Hier ist $\frac{\partial v}{\partial p}$ bereits als Kompressibilitätskoeffizient definiert. $\frac{\partial v}{\partial T}$ ist die Änderung des Volums mit der Temperatur oder der thermische Ausdehnungskoeffizient.

Schließlich gibt $T = \psi(v, p)$ das totale Differential:

$$dT = \frac{\partial T}{\partial v} dv + \frac{\partial T}{\partial p} dp.$$

Die hier vorkommenden Ableitungen $\frac{\partial T}{\partial v}$ und $\frac{\partial T}{\partial p}$ sind die reziproken Werte des Ausdehnungskoeffizienten und des Spannungskoeffizienten.

Später, in der Thermodynamik, werden wir uns eingehender mit diesen partiellen Differentialquotienten befassen müssen. Für hier mag dieses Beispiel genügen, um zu zeigen, daß bei einer Funktion mehrerer Variablen jeder der möglichen partiellen Differentialquotienten einen bestimmten physikalischen Sinn hat. Das totale Differential setzt sich dann aus den partiellen Ableitungen durch einfache Summation zusammen.

Die Reihe von Mac Laurin.

Wir gehen jetzt zurück auf unsere Bemerkung auf S. 55, nach welcher die höheren Ableitungen einer Funktion zwar keinen anschaulichen physikalischen oder geometrischen Sinn mehr haben, wohl aber von vielseitiger Anwendbarkeit in der Funktionenlehre sind. Mit einer dieser Anwendungen wollen wir uns, um dieses wichtige Gebiet nicht ganz zu übergehen, in aller Kürze befassen. Eingehender uns damit abzugeben, ist uns leider nicht möglich, da es uns zu tief in rein mathematische Untersuchungen hineinführen und zu weit von dem eigentlichen Zweck dieser Einleitung entfernen würde.

Für gewöhnlich ist eine Funktion durch eine Gleichung gegeben, welche nur die laufenden Koordinaten $x; y$ und fest bestimmte Koeffizienten enthält. Dadurch ist der ganze Verlauf der Funktion eindeutig festgelegt, aber die Berechnung eines bestimmten Punktes y kann trotzdem noch große Schwierigkeiten machen, zumal bei transzendenten Funktionen. Wenn man jedoch die Funktion an irgendeinem ihrer Punkte bereits kennt, zugleich mit den zu diesem Punkte gehörigen Werten ihrer Ableitungen, so ist es möglich, sie mit Hilfe dieser Daten für einen beliebigen andern Punkt zu berechnen. Dabei treten dann die Ableitungen als Koeffizienten einer Potenzreihe auf.

Zunächst untersuchen wir die lineare Funktion $y = ax + b$. Als bekannten Punkt wählen wir nach dem Vorgang von Mac Laurin zunächst immer den Punkt $x_0 = 0$. Hier ist $y_0 = b$. Kennen wir jetzt noch $\frac{dy_0}{dx_0} = a$, so ist der ganze Verlauf der Kurve festgelegt. Es genügt hier also, die Richtung der Kurve in $x_0 = 0$ zu kennen, um y als Funktion von x darzustellen. Es wird $y = f'(0) \cdot x + y_0$. Etwas schwieriger liegen die Verhältnisse bereits bei der Kurve $y = a + bx + cx^2$.

Für den Punkt x_0 ist hier $y_0 = a$.

Wenn wir jetzt differenzieren, so erhalten wir $\frac{dy}{dx} = b + 2cx$ und folglich für den Punkt $x = x_0$ den Wert $\frac{dy_0}{dx_0} = b = f'(0)$.

Durch nochmaliges Differenzieren wird:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 2c \quad \text{und folglich} \quad \frac{d^2y_0}{dx_0^2} = f''(0) = 2c \quad \text{oder} \quad c = \frac{1}{2} f''(0).$$

Damit haben wir alle Koeffizienten durch die Ableitungen im Punkt x_0 ausgedrückt. Es wird demnach:

$$y = y_0 + f'(0) \cdot x + \frac{1}{2} f''(0) \cdot x^2.$$

Bei einer Kurve zweiten Grades müssen wir also außer der Richtung auch noch die Krümmung, die durch die zweite Ableitung angegeben wird, kennen, um y als Funktion von x darstellen zu können.

In dem Maße, wie der Grad der Kurve wächst und infolgedessen die sie beherrschende Gesetzmäßigkeit komplizierter wird, müssen auch die höheren Ableitungen herangezogen werden, um von einem bestimmten Punkte $x_0 = 0$ aus die Ordinate y darstellen zu können, als Funktion des Abstandes $x - x_0 = x$. Es treten dabei immer höhere Potenzen von x auf. So z. B. bei einer Funktion 3ten Grades wird:

$$y = y_0 + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!} x^3.$$

Dies läßt sich ebenso ableiten wie bei der Funktion 2ten Grades. Die große Bedeutung dieser ganzen Betrachtung liegt aber in ihrer Übertragung auf transzendente Funktionen. Wir wiesen früher bereits (S. 29) darauf hin, daß solche Funktionen sich darstellen lassen als Potenzreihen von x . Es wird also, wenn $f(x)$ irgendeine Funktion bedeutet:

$$f(x) = a + b x + c x^2 + d x^3 + \dots$$

Der Unterschied gegenüber den rationalen Funktionen ist hier nur der, daß die Potenzen von x nicht bei einem bestimmten Gliede abbrechen, sondern ins Unendliche weitergehen. Die Berechnung der Koeffizienten läßt sich aber in ganz der gleichen Weise auf die Ableitungen von $f(x)$ im Punkte $x_0 = 0$ zurückführen und wir erhalten so die Mac Laurinsche Reihe:

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!} x^3 + \frac{f^{(4)}(0)}{4!} x^4 + \dots$$

Strenggenommen, müssen wir alle Ableitungen im Punkte $x_0 = 0$ kennen, um $f(x)$ als Funktion von x darstellen zu können, denn nur so ist uns das Gesetz, nach welchem $f(x)$ von x_0 aus fortschreitet, exakt bekannt. Wenn dagegen die Reihe konvergiert, und nur für konvergente Reihen hat die Entwicklung überhaupt einen Sinn, so läßt sich die Reihe bei irgendeinem Gliede so abbrechen, daß die Genauigkeit von $f(x)$ einen vorgeschriebenen Wert hat. Bei stark konvergenten Reihen hat man hierfür nur wenige Glieder nötig, bei anderen Reihen bedarf man einer größeren Anzahl von Gliedern. Immer aber wird es möglich sein, falls der Beweis geführt ist, daß die Reihe konvergiert, mit Hilfe der Ableitungen $f'(0)$, $f''(0)$ usw. $f(x)$ als Potenzreihe von x darzustellen.

Die Verwendung der Reihe von Mac Laurin ist außerordentlich groß. Sie dient z. B. zur numerischen Berechnung der Exponentialfunktion und der Funktionen $\sin x$ und $\cos x$. Bedingung ist für ihre Anwendung einzig und allein, daß die Reihe konvergiert und daß man die Ableitungen in $x_0 = 0$ kennt. Da nun alle Ableitungen von e^x wieder gleich e^x sind und andererseits $e^0 = 1$ ist, so erhalten wir für $f(x) = e^x$ sofort die Reihe:

$$\begin{aligned} e^x &= f(0) + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!} x^3 + \dots \\ &= 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \end{aligned}$$

und für e selbst die bereits S. 32 erwähnte Reihe:

$$e = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots$$

Ebenso einfach liegt der Fall bei der Reihe für $f(x) = \sin x$.
Hier ist:

$$f'(x) = \cos x; \quad f''(x) = \frac{d \cos x}{dx} = -\sin x;$$

$$f^{(3)}(x) = -\cos x; \quad f^{(4)}(x) = \sin x; \quad f^{(5)}(x) = \cos x \text{ usw.}$$

Da nun $\sin 0 = 0$ und $\cos 0 = 1$ ist, so wird:

$$\begin{aligned} \sin x &= f(0) + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!} x^3 + \frac{f^{(4)}(0)}{4!} x^4 + \frac{f^{(5)}(0)}{5!} x^5 \\ &= 0 + \frac{x}{1!} + 0 - \frac{x^3}{3!} + 0 + \frac{x^5}{5!} \dots \end{aligned}$$

oder

$$\sin x = \frac{x}{1!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} - + \dots$$

Mittels dieser Gleichung ist es möglich, für ein beliebiges x den Wert von $\sin x$ zu berechnen. Zu beachten ist aber, daß x nicht einen Winkel, sondern den Bogen des Einheitskreises bedeutet (siehe S. 29). Auch für Logarithmen entwickelt man ähnliche Reihen, die praktisch zur Berechnung von Logarithmentafeln benutzt werden. Ferner gibt es Reihen für π , kurz, wir haben es hier mit einer der fruchtbarsten Sätze der Funktionentheorie zu tun.

Die einzige Bemerkung, die wir noch hinzufügen wollen, ist folgende: Bei manchen Funktionen z. B. bei dem Logarithmus $f(x) = \ln x$ kann man nicht den Nullpunkt als Ausgangspunkt wählen, da dort die Werte der Ableitungen nicht bekannt sind. Es muß aber, wie aus unserer obigen Betrachtung hervorgeht, im Grunde gleichgültig sein, ob wir vom Nullpunkt aus oder von irgendeinem andern Punkt aus die Kurve durch ihre Ableitungen entwickeln. In der Tat läßt sich beweisen, daß eine ähnliche Reihe gilt, falls wir einen Punkt $x_0 = a$ zum Ausgangspunkt wählen. Nur schreitet dann die Reihe naturgemäß nicht nach Potenzen von x fort, sondern nach Potenzen von $x - a = h$. Man erhält so die Taylorsche Reihe:

$$f(x) = f(a + h) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!} h + \frac{f''(a)}{2!} h^2 + \frac{f^{(3)}(a)}{3!} h^3 + \dots$$

Mit ihrer Hilfe berechnet man vorzugsweise die Logarithmen, indem man $a = 1$ setzt. Es wird dann $f'(a) = \frac{1}{x} = 1$. Auch für die höheren Ableitungen ergeben sich bei diesem Ausgangspunkt einfache Werte.

3. Die Integralrechnung.

Eng mit der Differentialrechnung verbunden ist der zweite Hauptteil der Infinitesimalrechnung, die Integralrechnung. Beide stehen zueinander in derselben Beziehung, wie Addition und Subtraktion, Multiplizieren und Dividieren, Potenzieren und Radizieren. Sie sind Umkehrungen voneinander. Und wenn die Differentialrechnung bestrebt ist, aus einer funktionalen Beziehung $y = f(x)$ endlicher Größen einen Ausdruck zu finden für die unendlich kleinen Größen, welche das Wachstumsgesetz $dy = f'(x) dx$ darstellen, so ist umgekehrt die Aufgabe der Integralrechnung, aus dem Wachstumsgesetz $dy = f'(x) dx$ diejenige Funktion $y = f(x)$ zu entwickeln, welche $dy = f'(x) dx$ als Wachstums-

gesetz in sich enthält. Die Differentialrechnung schreitet also von endlichen Werten zu unendlich kleinen, die Integralrechnung, umgekehrt von unendlich kleinen Werten zu endlichen fort.

In der Natur haben wir es überall nur mit endlichen Werten zu tun. Infinitesimale Größen sind Schöpfungen unseres Geistes, die aber so sehr den natürlichen Vorgängen angepaßt sind, daß sie eine mathematische Behandlung der fließenden Größen der Natur gestatten. Gerade deshalb aber ist in den Anwendungen der Infinitesimalrechnung verhältnismäßig selten die Aufgabe zu lösen, eine Differentiation auszuführen oder, anders gewendet, das Momentangesetz zu finden, das einen bestimmten Vorgang beherrscht. Daß diese Aufgabe vorkommt, sahen wir beim freien Fall und bei der Ableitung des Newtonschen Gesetzes aus dem Keplerschen. Viel häufiger aber ist in Physik und Chemie das Momentangesetz gegeben, dem eine Erscheinung gehorcht. Es liegt in der Natur unseres Geistes, noch nicht erklärte Vorgänge durch Hypothesen uns anschaulich zu machen. Und wenn dann derartige Hypothesen sich in ein mathematisches Gewand kleiden lassen, so ergibt sich in der Mehrzahl der Fälle, daß es sich um ein Momentangesetz handelt, um eine Beziehung zwischen Differentialen. Es ist eine Differentialgleichung für den Vorgang aufgestellt worden.

Beim freien Fall ist die Voraussetzung, daß die Beschleunigung des fallenden Körpers durch die Erde konstant $= g$ ist und wir fanden bereits, daß hieraus die Gleichung $\frac{d^2s}{dt^2} = g$ folgt. Für die Bewegung eines materiellen Punktes unter dem Einfluß einer Kraft ergibt sich unter Zugrundelegung der Newtonschen Mechanik $m \frac{d^2s}{dt^2} = k$. In der Chemie lernen wir später das Massenwirkungsgesetz kennen, das die Geschwindigkeit einer Reaktion proportional setzt der in jedem Augenblicke vorhandenen wirksamen Masse. Dies gibt die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$, wo a die anfängliche, x die umgesetzte Masse, t die Zeit und infolgedessen $\frac{dx}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit bedeuten. Kompliziertere Beispiele ergeben sich in der Elektrizitätslehre. Dort erhält man die Maxwell'schen Differentialgleichungen als Ausgangspunkt der Betrachtungen. Kurz, in allen diesen Gebieten folgen aus den Hypothesen Beziehungen zwischen infinitesimalen Größen.

Nachdem ein Problem bis zu diesem Punkte gediehen ist, tritt dann die Forderung an den Naturforscher heran, das Gesetz durch endliche Größen auszudrücken. Zu finden, welche Räume in endlichen Zeiten von freifallenden Körpern durchmessen werden, welche Stoffmengen sich in endlichen Zeiten umgesetzt haben, welche Elektrizitätsmengen in endlichen Zeiten durch endliche Leiter hindurchfließen. Die Lösung dieser Aufgabe nennt man die Integration der Differentialgleichung. Sie ist, falls die Differentialgleichung gegeben ist, rein mathematischer Natur. In ihrer einfachsten Gestalt fordert sie, aus $dy = f(x) dx$ die Funktion $y = f(x)$ zu bestimmen. Man sagt dann: Es soll das Integral von $f(x) dx$ berechnet werden und schreibt in der Leibniz'schen Symbolik $y = \int f(x) dx$, wo \int ein abgekürztes S bedeutet, da, wie wir bald sehen werden, die Integrierung sich auffassen läßt als die Summierung von unendlich vielen unendlich kleinen Größen.

Zunächst suchen wir rein mathematisch die Integrale der wichtigsten Funktionen aufzustellen. Sind sie uns bekannt, so vermögen wir von dem Momentan-

gesetz einer Erscheinung aus sofort zu ihrem Gesamtgesetz überzugehen. Hinzufügen wollen wir aber sogleich, daß wir nur die einfachsten Funktionen integrieren werden. Schwierigere Integrale führen häufig auf unbekannte Funktionen und vollends die Lösung eigentlicher Differentialgleichungen ist eine Aufgabe, die weit über den Rahmen des hier Geplanten und Notwendigen hinausführt.

Die Integrationskonstante.

Als einfachstes Integral wäre die Funktion $y = f(x)$ zu suchen, deren Differential $dy = dx$ ist, d. h. es wäre aufzulösen $y = \int dx$. Offenbar besteht für die Funktion $y = x$ diese Beziehung $dy = dx$, so daß also $\int dx = x$ wird. Dieses Ergebnis deckt sich mit unserer Definition des Integrierens, nach welcher es die zur Differentiierung inverse Funktion ist. Es müssen sich demnach die Zeichen d und \int gegenseitig aufheben und es wird $\int dx = x$. Dies gilt für alle Differentiale. Stets wird $\int df(x) = f(x)$.

Noch aber müssen wir uns die Frage vorlegen, ob $y = x$ die einzige Funktion ist, die der Gleichung $dy = dx$ genügt. Bei der Differentiierung erledigte sich diese Frage von selbst. Dort nämlich hatten wir eine ganz bestimmte Formel, nach welcher wir einen Differentialquotient bilden konnten, und auf Grund dieser Formel ergab sich nur ein Wert für die Ableitung. Bei der Integration steht uns eine solche Formel, ein Algorithmus, wie man es nennt, nicht zur Verfügung. Hier ist die geforderte Operation nur durch eine Umkehrung auszuführen, nur dadurch also, daß wir jene Funktionen aufsuchen, deren Differentiale bekanntermaßen die vorgelegten, zu integrierenden Ausdrücke ergeben. Damit ist aber zugleich die Möglichkeit vorhanden, daß es mehr als nur eine Funktion gibt, die dem gesuchten Integral entspricht. Und in der Tat, es gibt für jedes Differential unendlich viele Integrale.

Da nämlich das Differential einer Konstanten gleich Null ist (S. 36) und da weiterhin das Differential einer Summe gleich ist der Summe der Differentiale der einzelnen Summanden, so folgt, daß in obigem Fall nicht nur $y = x$ eine Lösung von $\int dx$ ist, sondern ebenso auch $y = x + C$. Hier ist C eine beliebige Konstante. Das gleiche gilt für das Integral jeder andern Funktion. Wenn y ein Integral $\int f'(x) dx$ darstellt, so ist allemal auch $y + C$ ein Integral $\int f'(x) dx$. Denn wenn wir $dy = d\int f'(x) dx = f'(x) dx$ erhalten, so muß auch sein $d(y + C) = d\int f'(x) dx + dC = f'(x) dx$. Es ist demnach auch für $y + C$ die Bedingung $dy = f'(x) dx$ erfüllt.

Damit scheint die Lösung eines Integrals eine Mannigfaltigkeit erhalten zu haben, die auf den ersten Blick seine ganze Anwendbarkeit für geometrische und naturwissenschaftliche Fragen problematisch macht. Man nennt C die Integrationskonstante und auf ihr beruht es, daß ein bestimmtes Differential unendlich viele Integrale gibt, die sich aber alle nur durch den Wert ihrer Integrationskonstanten unterscheiden. Welchen Sinn aber kann es nun haben, daß eine naturwissenschaftliche Aufgabe unendlich viele Lösungen gibt, während doch offenbar der Vorgang selbst nur auf eine Art verlaufen kann?

Eine geometrische Betrachtung wird uns zeigen, worauf dieser scheinbare Widerspruch beruht.

Es sei gegeben die Kurve AB , deren Gleichung $y = f(x)$ laute. Dann gibt $\frac{dy}{dx} = f'(x)$ die Richtung der Tangente der Kurve an, und die Aufgabe, das Integral $y = \int f'(x) dx$ zu lösen, läßt sich auch in der Weise ausdrücken, daß diejenige Kurve gesucht werden soll, deren Tangentenrichtung durch die

Gleichung $\frac{dy}{dx} = f'(x)$ gegeben ist. Es hat aber nicht nur die Kurve AB diese Tangentenrichtung, sondern ebenso die Kurve $A'B'$, die durch Verschiebung der Kurve AB in Richtung der Y -Achse entstanden ist. Dabei ist die y -Koordinate von $A'B'$ überall um die konstante Größe l von der y -Koordinate von AB verschieden. Es gibt also nicht nur die eine Kurve $y = f(x)$, welche

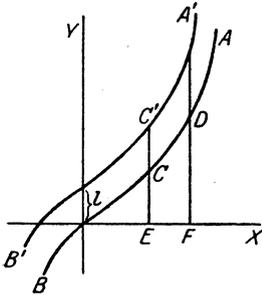


Abb. 32.

die vorgeschriebenen Richtungen für die Tangenten besitzt, sondern alle Kurven $y = f(x) + C$ erfüllen diese Bedingung. Es folgt dies daraus, daß nicht die absoluten Lagen der Tangenten, sondern nur ihre Richtungen durch die Gleichung $\frac{dy}{dx} = f'(x)$ gegeben

sind. Wenn aber die absolute Lage einer Tangente in einem Koordinatensystem festliegt oder was für dasselbe herauskommt, wenn für einen Wert von x der zugehörige Wert von y bestimmt ist, so ist die ganze Kurve bestimmt. Analytisch ist dadurch der Wert der Konstanten C festgelegt. Denn falls $y_1 = x_1 + C$ ist, so läßt sich daraus $C = y_1 - x_1$ berechnen. Meistens bestimmt man die Konstante in der Weise, daß man $x_1 = 0$ setzt und für diesen Wert y_1 aus der Natur der Aufgabe ermittelt. Man spricht hierbei von „Anfangsbedingungen“ des Problems. Ihre Bedeutung liegt eben darin, daß man mit ihrer Hilfe die Integrationskonstante berechnen und dadurch aus der unendlichen Schar von Kurven, die an sich eine Lösung des Integrals darstellen, jene eine herausfinden kann, die in Wahrheit der Aufgabe entspricht.

Wir wollen an einem speziellen Fall die Bestimmung einer Integrationskonstanten erläutern. Zuvor aber lösen wir noch das Integral $y = \int a dx$. Da $d(ax) = a dx$ ist, so folgt $\int d(ax) = ax = \int a dx$. Man löst also das Integral $\int a dx$ einfach dadurch, daß man den konstanten Faktor vor das Integral nimmt. Auch dieser Satz ist allgemein. Stets ist $\int a f'(x) dx = a \int f'(x) dx$. Denn da die Zeichen d und \int sich gegenseitig aufheben, so wird:

$$d \int a f'(x) dx = a f'(x) dx \quad \text{und ebenso} \quad d(a \int f'(x) dx) = a \cdot d \int f'(x) dx = a f'(x) dx.$$

Ist also die zu integrierende Funktion mit einer Konstanten multipliziert, so kann man die Konstante als Faktor vor das Integral setzen. Natürlich ist es aber nicht erlaubt, einen Faktor vor das Integralzeichen zu setzen, der eine Funktion einer der Variablen ist.

Wir kommen jetzt zurück auf die Betrachtung der Integrationskonstanten C . Es sei gegeben die Gleichung $dv = g dt$ beim freien Fall. Wenn wir diese Gleichung integrieren, so erhalten wir $\int dv = v = \int g dt = g t + C$ oder $v = g t + C$. Die Geschwindigkeit zu irgendeiner Zeit ist gleich $g t$ vermehrt um die Konstante C . Um C zu bestimmen, müssen wir die Anfangsbedingungen betrachten. Wenn der freifallende Körper zur Zeit $t = 0$ die Geschwindigkeit $v = 0$ hatte, so wird $C = 0$ und die endgültige Gleichung lautet $v = g t$. Hier ist jetzt die Geschwindigkeit eindeutig als Funktion der Zeit bestimmt. Aber auch bei anderen Anfangsbedingungen ist v eindeutig bestimmt. Wenn z. B. der Körper in dem Augenblick, in welchem die Schwerkraft anfängt zu wirken, bereits die Geschwindigkeit a hatte, so wird für $t = 0$, $v = a$. Dies ergibt, in die Gleichung $v = g t + C$ eingesetzt: $a = C$ und schließlich $v = g t + a$. Hier ist demnach die Konstante C gleich der Anfangsgeschwindigkeit a .

In ähnlicher Weise läßt sich stets die Integrationskonstante eliminieren,

und wir werden in den späteren Anwendungen zahlreiche Beispiele dafür kennenlernen.

Für jetzt wenden wir uns, nachdem wir uns über diesen wichtigen Punkt Klarheit verschafft haben, wieder der Integration der gebräuchlichsten Funktionen zu.

Integration einer Summe oder Differenz, Integration einer ganzen rationalen Funktion.

Es soll der Ausdruck $\int (du + dv)$ berechnet werden. Da nach S. 37 $du + dv = d(u + v)$ ist, so wird:

$$\int (du + dv) = \int d(u + v) = u + v.$$

Es ist aber $u = \int du$ und $v = \int dv$. Infolgedessen ist $\int (du + dv) = \int du + \int dv$ oder in Worten: Das Integral einer Summe ist gleich der Summe der Integrale der einzelnen Summanden.

Dieser Satz läßt sich erweitern einmal, indem statt einer Summe auch eine Differenz auftreten kann; und zweitens, indem er nicht nur für zwei, sondern für beliebig viele Glieder Gültigkeit hat. Es wird also z. B.:

$$\int [du + dv - dw + dz] = \int du + \int dv - \int dw + \int dz.$$

Um jetzt die allgemeine ganze rationale Funktion $ax^n + bx^{n-1} + \dots$ integrieren zu können, bedürfen wir nur noch des Integrals $\int x^n dx$.

Wir finden es durch Umkehrung des Differentials:

$$dx^{n+1} = (n + 1) \cdot x^n dx \quad \text{oder} \quad \frac{1}{n + 1} dx^{n+1} = x^n dx.$$

Indem wir diese Gleichung integrieren, erhalten wir:

$$\int x^n dx = \int \frac{1}{n + 1} dx^{n+1} = \frac{1}{n + 1} \cdot x^{n+1}.$$

Man erhält demnach das Integral $\int x^n dx$, indem man den Exponenten von x um eine Einheit erhöht auf $n + 1$. Da beim Differenzieren dieser Exponent als Faktor im Zähler auftritt, so muß er bei der Integration im Nenner gesetzt werden, da nur dann aus:

$$\int x^n dx = \frac{1}{n + 1} x^{n+1}$$

durch Differenzieren folgen kann:

$$d\left(\frac{1}{n + 1} x^{n+1}\right) = \frac{1}{n + 1} dx^{n+1} = \frac{n + 1}{n + 1} x^n = x^n,$$

wie es die Definition des Integrals erfordert.

Durch dieses Integral sind wir in den Stand gesetzt, jede ganze rationale Funktion zu integrieren.

Es sei z. B. gegeben:

$$y = ax^3 + bx + c.$$

Es wird:

$$\int (ax^3 + bx + c) dx = \int ax^3 dx + \int bx dx + \int c dx = \frac{ax^4}{4} + \frac{bx^2}{2} + cx + C.$$

Wir haben hier ausnahmsweise einmal die Konstante C hinzugefügt. Für gewöhnlich wollen wir sie der Bequemlichkeit wegen bei den algebraischen

Operationen auslassen. In einem speziellen Problem ist ihr Wert jedoch aus den oben angegebenen Gründen von großer Bedeutung und es ist stets notwendig, auf sie Rücksicht zu nehmen.

Als weiteres Beispiel wählen wir wieder die Gleichungen des freien Falls. Es war $ds = v dt$ und da $v = gt$ ist, so wird $ds = gt dt$. Durch Integration erhalten wir hieraus $s = \int gt dt = g \int t dt = \frac{1}{2} gt^2 + C$. Dies ist das bekannte Galileische Fallgesetz (S. 39), das wir hier durch einfache Integration abgeleitet haben.

Als ursprüngliche Gleichung hatten wir $dv = gt$ und daraus fanden wir $v = \int g dt = gt + C_1$. Jetzt wollen wir aber C_1 nicht gleich Null nehmen, sondern C_1 , das gleich der Anfangsgeschwindigkeit ist, habe den Wert a . Dadurch wird die Gleichung für Wegelement ds :

$$ds = (gt + a) dt \quad \text{und} \quad s = \int (gt + a) dt.$$

Die Auflösung des Integrals ergibt:

$$s = \int gt dt + \int a dt = \frac{1}{2} gt^2 + at + C_2.$$

Mit andern Worten: Es treten infolge der zweimaligen Integration in der endgültigen Gleichung zwei Integrationskonstanten a und C_2 auf, die durch die Anfangsbedingungen zu bestimmen sind. Jede neue Integration liefert eine neue Konstante. Und wenn wir beachten, daß die Gleichung des freien Falls auch in der Form $\frac{d^2s}{dt^2} = g$ geschrieben werden kann (S. 53), so ersehen wir daraus, daß die Integration einer zweiten Ableitung zwei Konstanten liefern muß. Ebenso liefert eine dritte Ableitung drei, eine n te Ableitung n Integrationskonstanten.

Weitere Integrationen. Die Formel $\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1}$ gilt auch für negative, ganze, sowie für positive und negative gebrochene Exponenten, da ja auch das Differential, aus dem es abgeleitet ist, dafür gilt. Es ist also z. B.:

$$\int \frac{1}{x^4} dx = \int x^{-4} dx = -\frac{1}{3} x^{-4+1} = -\frac{1}{3x^3}.$$

Daß dies richtig ist, zeigen wir durch Differentieren. Es wird:

$$d\left(\frac{-1}{3x^3}\right) = \frac{1}{-3} dx^{-3} = \frac{-3}{-3} x^{-4} = \frac{1}{x^4}.$$

Um die Anwendbarkeit für gebrochene Exponenten zu zeigen, integrieren wir:

$$\int \sqrt{x} \cdot dx.$$

Es wird:

$$\int \sqrt{x} \cdot dx = \int x^{\frac{1}{2}} dx = \frac{2}{3} x^{\frac{1}{2}+1} = \frac{2}{3} x \sqrt{x}.$$

Auch hier bestätigen wir das Resultat durch Differentieren. Es ist:

$$d\left(\frac{2}{3} x \sqrt{x}\right) = \frac{2}{3} dx^{\frac{3}{2}} = \frac{2 \cdot 3}{3 \cdot 2} \cdot x^{\frac{1}{2}} = \sqrt{x}.$$

Einen wichtigen Sonderfall erhalten wir, falls $n = -1$ wird, falls also zu integrieren ist $\int \frac{1}{x} \cdot dx$. Hier wird:

$$\int x^{-1} \cdot dx = \frac{x^{-1+1}}{-1+1} = \frac{x^0}{0} = \frac{1}{0} + C = \infty + C.$$

Trotzdem ist das Integral nicht gleich unendlich, da man für C den Wert $-\infty$ einsetzen kann. Man erhält dann $\int \frac{dx}{x} = \infty - \infty$, eine sog. unbestimmte Form. Wir haben solche Formen nicht behandelt, wollen hier aber hinzufügen, daß es Methoden gibt, mit deren Hilfe solche unbestimmte Ausdrücke sich berechnen lassen¹⁾. In dem vorliegenden Falle können wir den Ausdruck unabhängig von solchen Methoden bestimmen, wenn wir beachten, daß $d \ln x = \frac{1}{x} dx$ ist (S. 45). Aus dieser Gleichung folgt durch Umkehrung das obige Integral:

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x.$$

Es ist eins der in den physiko-chemischen Anwendungen am meisten verwendeten Integrale, und es sei deshalb ausdrücklich noch einmal darauf hingewiesen, daß es in keinem Gegensatz zu der Formel $\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1}$ steht, sondern auch daraus durch Bestimmen des Ausdrucks $+\infty - \infty$ sich ableiten ließe.

Bevor wir gebrochene rationale Funktionen untersuchen, wollen wir einige transzendente Funktionen integrieren, da dieses zum Teil durch einfache Umkehrung ausführbar ist.

Aus der Formel $d\left(\frac{1}{x}\right) = \ln x \cdot dx$, folgt $\int \ln x \cdot dx = \frac{1}{x}$,

ferner aus $d(e^x) = e^x \cdot dx$ $\int e^x dx = e^x$.

Aus $d(a^x) = a^x \ln a dx$ folgt

$d\left(\frac{a^x}{\ln a}\right) = a^x dx$ und daraus $\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a}$.

Aus $d \cos x = -\sin x dx$ erhält man $\int \sin x dx = -\cos x$.

Und aus $d \sin x = \cos x dx$ $\int \cos x dx = \sin x$

Schließlich aus $d \operatorname{tg} x = \frac{dx}{\cos^2 x}$ $\int \frac{dx}{\cos^2 x} = \operatorname{tg} x$.

Dies sind die wichtigsten elementaren Integrationsformeln.

Die Integration durch Substitution.

Da es für die Integration keine allgemeine Regel gibt, so ist die einzige, ursprüngliche Integrationsmethode die durch Umkehrung. Es lassen sich aber auf die so erhaltenen einfachen Formeln andere Integrale zurückführen, und zwar kommen hierfür vornehmlich 3 Methoden in Frage: 1. Die Substitutionsmethode. 2. Die Methode durch Zerlegung und 3. Die Methode der partiellen Integration.

Wir wollen alle drei Methoden an einigen typischen Beispielen besprechen.

¹⁾ Vgl. z. B. Kiepert - Stegemann.

Es sei z. B. zu berechnen $\int (a+x)^2 dx$. Dieses Integral läßt sich durch die Substitution $a+x=t$ auf eine einfachere, uns bereits bekannte Form zurückführen. Es ist nämlich $(a+x)^2=t^2$ und $d(a+x)=dx=dt$. Durch die Substitution wird also $\int (a+x)^2 dx = \int t^2 dt = \frac{1}{3}t^3$. Jetzt setzen wir wieder für t rückwärts $a+x$ ein und erhalten schließlich:

$$\int (a+x)^2 dx = \frac{1}{3}(a+x)^3.$$

Durch eine ähnliche Substitution löst man auch die Integrale $\int \frac{dx}{a+x}$ und $\int \frac{dx}{a-x}$.

Bei $\int \frac{dx}{a+x}$ setzen wir $a+x=t$ und $dx=dt$, so daß wird:

$$\int \frac{dx}{a+x} = \int \frac{dt}{t} = \ln t = \ln(a+x).$$

Bei $\int \frac{dx}{a-x}$ setzen wir $a-x=t$. Hier wird aber $-dx=dt$ und infolgedessen $\int \frac{dx}{a-x} = -\int \frac{dt}{t} = -\ln t = -\ln(a-x)$.

Es ist klar, daß sich für die Ausführung derartiger Substitutionen keine allgemeine Regel geben läßt. Es hängt viel von der mathematischen Geschicklichkeit und von der Übung im Integrieren ab, geeignete spezielle Substitutionen aufzufinden.

Auf die Form der letzten Integrale $\int \frac{dt}{t}$ lassen sich alle diejenigen Ausdrücke zurückführen, deren Zähler das Differential des Nenners ist. Wenn nämlich $\int \frac{f'(x) dx}{f(x)}$ zu berechnen ist, so setzt man $f(x)=t$. Dadurch wird $f'(x) dx = dt$ und folglich $\int \frac{f'(x) dx}{f(x)} = \int \frac{dt}{t} = \ln t = \ln f(x)$. In den obigen Fällen war $f'(x) dx$ einfach gleich dx . Besonders elegant ist diese Substitution aber, wenn kompliziertere Ausdrücke vorliegen. So lassen sich die Integrale $\int \operatorname{tg} x \cdot dx$ und $\int \operatorname{cotg} x dx$ nach diesem Schema behandeln.

Es ist:

$$\int \operatorname{tg} x dx = \int \frac{\sin x}{\cos x} dx = -\int \frac{-\sin x}{\cos x} dx.$$

Hier ist der Zähler das Differential des Nenners, nämlich $-\sin x dx = d \cos x$. Wenn wir also $\cos x = t$ setzen, so wird:

$$\int \operatorname{tg} x dx = -\int \frac{dt}{t} = -\ln t = -\ln(\cos x).$$

Ebenso löst man $\int \operatorname{cotg} x dx$. Es wird $\int \operatorname{cotg} x dx = \int \frac{\cos x dx}{\sin x}$.

Setzt man $\sin x = t$, so wird $dt = \cos x dx$ und folglich:

$$\int \operatorname{cotg} x dx = \int \frac{dt}{t} = \ln t = \ln(\sin x).$$

Diese Beispiele mögen genügen, um das Prinzip der Substitutionsmethode zu erläutern.

Die Zerlegungsmethode.

Diese Methode erreicht ihr Ziel, indem sie einen Ausdruck, dessen Integral zunächst nicht bekannt ist, in einfachere, leicht integrierbare Summanden zerlegt.

Ihr Prinzip erkennt man an dem Integral $\int \frac{dx}{x^2 - a^2}$. Der Bruch $\frac{1}{x^2 - a^2}$ läßt sich leicht in die beiden Partialbrüche $\frac{1}{2a} \left(\frac{1}{x-a} - \frac{1}{x+a} \right)$ zerlegen, wie man durch Ausmultiplizieren bestätigen kann. Es wird folglich:

$$\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \int \frac{1}{2a} \left[\frac{1}{x-a} - \frac{1}{x+a} \right] dx = \frac{1}{2a} \left[\int \frac{dx}{x-a} - \int \frac{dx}{x+a} \right].$$

Jeder einzelne dieser Summanden ist durch Substitution leicht zu integrieren und man erhält schließlich:

$$\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2a} [\ln(x-a) - \ln(x+a)] = \frac{1}{2a} \ln \frac{x-a}{x+a}.$$

Hier ist jetzt der Ort, auf die S. 27 beschriebene Partialbruchzerlegung zurückzukommen. Wir unterschieden dort unecht und echt gebrochene rationale Funktionen und fanden, daß die unecht gebrochenen sich stets in eine ganze rationale und eine echt gebrochene Funktion zerlegen lassen. Da wir aber bereits imstande sind, jede beliebige ganze rationale Funktion zu integrieren, so bleibt uns nur noch die Aufgabe zu lösen, eine echt gebrochene Funktion zu integrieren. Gelingt uns auch dieses, so können wir jede gebrochene rationale Funktion integrieren.

Nun haben wir früher gezeigt, daß eine echt gebrochene Funktion sich in Partialbrüche von der Form $\frac{A}{x-a}$ zerlegen läßt. Jeder einzelne dieser Partialbrüche ist aber durch Substitution $x-a=t$ zu integrieren und infolgedessen ist die Aufgabe, eine gebrochene rationale Funktion zu integrieren, zurückgeführt auf die Partialbruchzerlegung der betreffenden Funktion. Damit ist zugleich erklärt, weshalb die Partialbruchzerlegung von so großer Bedeutung ist.

Als Beispiele wählen wir die gleichen, die wir bei der Partialbruchzerlegung berechnet haben. Wir ersparen dadurch die erneute Partialbruchzerlegung der Funktion, die ja stets nach dem gleichen Schema vollzogen wird.

Es soll also integriert werden:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)}.$$

Auf S. 28 fanden wir:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right].$$

Folglich wird:

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{b-a} \left[\int \frac{dx}{a-x} - \int \frac{dx}{b-x} \right] \\ &= \frac{1}{b-a} [-\ln(a-x) + \ln(b-x)] = \frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}. \end{aligned}$$

Man erhält also:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x}.$$

Die ganze Schwierigkeit der Integration liegt demnach hier in der Partialbruchzerlegung. Wir wollen auch das zweite Beispiel auf S. 28 integrieren.

Es ist:

$$\int \frac{cx+d}{(a-x)(b-x)} = -\frac{ac+d}{a-b} \int \frac{dx}{a-x} + \frac{bc+d}{a-b} \int \frac{dx}{b-x}.$$

Daraus ergibt sich sofort:

$$\int \frac{cx+d}{(a-x)(b-x)} = \frac{ac+d}{a-b} \ln(a-x) - \frac{bc+d}{a-b} \ln(b-x).$$

Nur eine Bemerkung wollen wir noch hinzufügen. Falls im Nenner einer gebrochenen rationalen zwei oder mehrere gleiche Faktoren stehen, die Funktion also beispielsweise $\frac{ax+b}{(a-x)^2(b-x)}$ lautet, so ist das S. 28 mitgeteilte

Verfahren zur Partialbruchzerlegung nicht mehr anwendbar. Man muß dann anders verfahren, um die Zerlegung zu bewerkstelligen. Obwohl in der chemischen Kinetik derartige Funktionen häufig auftreten, wollen wir sie hier trotzdem nicht mehr behandeln. Es genüge, auf diese besondere Schwierigkeit aufmerksam

zu machen. Der einfachste Fall einer derartigen Funktion $\frac{A}{(a-x)^2}$ ist nebenbei durch Substitution leicht zu integrieren. Man setzt $a-x=t$ und $dx=-dt$. Es wird dann:

$$\int \frac{A dx}{(a-x)^2} = -A \int \frac{dt}{t^2} = -A \int t^{-2} dt = -\frac{A t^{-2+1}}{-1} = \frac{A}{t} = \frac{A}{a-x},$$

oder

$$\int \frac{A dx}{(a-x)^2} = \frac{A}{a-x}.$$

Die partielle Integration.

Auch diese Methode hat ein großes Anwendungsgebiet. Sie beruht auf dem Ansatz, den wir S. 57 für das totale Differential abgeleitet haben. Es war dort $d(u \cdot v) = v \cdot du + u \cdot dv$.

Durch Integration folgt daraus:

$$u \cdot v = \int v \cdot du + \int u \cdot dv \quad \text{oder} \quad \int u \cdot dv = u \cdot v - \int v \cdot du.$$

Dadurch ist also das Integral $\int u \cdot dv$ zurückgeführt worden auf das Integral $\int v \cdot du$. Ist es nun möglich, u und v so zu wählen, daß dieses zweite Integral auflösbar ist, so ist damit gleichzeitig die Lösung des Integrals $\int u \cdot dv$ gefunden.

Einige Beispiele mögen den einzuschlagenden Weg erläutern.

1. Es soll integriert werden: $\int \ln x \cdot dx$.

Wenn man hier $u = \ln x$ und $dv = dx$ setzt, so wird $du = \frac{dx}{x}$ und $v = x$, so daß man erhält:

$$\int \ln x \cdot dx = x \cdot \ln x - \int x \cdot \frac{dx}{x}.$$

Das zweite Integral ist jetzt sehr einfach zu lösen und es wird:

$$\int \ln x \cdot dx = x \ln x - x = x(\ln x - 1).$$

Um die Ergebnisse zu bestätigen, prüfen wir, ob in der Tat:

$$\frac{d[x \ln x - x]}{dx} = \ln x \text{ ist.}$$

Es wird:

$$\frac{d(x \cdot \ln x)}{dx} = x \cdot \frac{d \ln x}{dx} + \ln x \cdot \frac{dx}{dx} = 1 + \ln x.$$

Ferner:

$$-\frac{dx}{dx} = -1. \quad \text{Also wird} \quad \frac{d[x \ln x - x]}{dx} = 1 + \ln x - 1 = \ln x.$$

2. Um wenigstens an einem Beispiel zu zeigen, welche mannigfaltigen Kunstgriffe gerade bei dieser Methode verwendet werden, integrieren wir $\int \cos^2 x \cdot dx$.

Es liegt nahe, $\cos x \cdot dx = dv$ und folglich $\cos x = u$ zu setzen.

Dadurch wird:

$$v = \int \cos x \cdot dx = \sin x \quad \text{und} \quad du = -\sin x \cdot dx,$$

so daß

$$\int \cos^2 x \cdot dx = \sin x \cdot \cos x + \int \sin^2 x \cdot dx. \quad (1)$$

Hier ist zunächst keine Vereinfachung eingetreten, da $\int \sin^2 x \cdot dx$ ebenso schwer lösbar ist, wie das ursprüngliche Integral $\int \cos^2 x \cdot dx$. Man gelangt aber zum Ziel, wenn man den Satz $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$ benutzt. Dann wird $\int \sin^2 x \cdot dx = \int (1 - \cos^2 x) \cdot dx = x - \int \cos^2 x \cdot dx$.

In Gleichung (1) eingesetzt, ergibt dies:

$$\int \cos^2 x \cdot dx = \sin x \cdot \cos x + x - \int \cos^2 x \cdot dx$$

oder schließlich

$$\int \cos^2 x \cdot dx = \frac{1}{2} \sin x \cdot \cos x + \frac{1}{2} x.$$

Aus den bisher angeführten Beispielen kann man zur Genüge ersehen, daß es in speziellen Fällen häufig recht schwierig sein kann, eine vorgelegte Funktion zu integrieren. Es hat deshalb im Rahmen dieses Buches wenig Zweck, für diese oder jene Funktion ihre Integration durchzuführen. Falls es sich nicht um rationale Funktionen handelt, die wir nach den früheren Darlegungen allgemein integrieren können, sind wir in einem besonderen Fall doch fast immer vor eine neue, individuell zu behandelnde Aufgabe gestellt. Wir werden dann die Lösung an der betreffenden Stelle im Text mitteilen. Hier wird es vorteilhafter sein, einige wichtige allgemeine Begriffe der Integralrechnung zu erläutern.

Die geometrische Bedeutung des Integrals.

Als treibende Faktoren bei der Schaffung der Differentialrechnung hatte das Tangentenproblem und das Problem der Maxima und Minima gewirkt. Nur nebenbei wollen wir erwähnen, daß historisch auch die Aufgaben der Mechanik, vor allem die Behandlung des freien Falls entscheidend mitgewirkt haben. Für die Integralrechnung insbesondere ist aber von Bedeutung gewesen die Aufgabe, den Flächeninhalt von Figuren zu bestimmen, die durch beliebige Kurven begrenzt werden. Dieses Problem hatte bereits griechische Geometer beschäftigt. Es war vornehmlich die sog. Exhaustionsmethode, die hierbei als Vorstufe der Integralrechnung große Dienste geleistet hatte und die z. B.

bei der Berechnung des Kreisinhaltcs verwendet wurde. Ihr Wesen bestand darin, daß man in den Kreis ein n -Eck hineinzeichnete und zeigte, daß mit Unendlichwerden von n der Inhalt des Vielecks sich mehr und mehr dem Kreisinhalt annäherte, dieser also durch das Vieleck erschöpft wurde.

In der Weiterbildung der Exhaustionsmethode beruht die Anwendung der Integralrechnung auf geometrische Probleme.

Bisher hatten wir die Integration geometrisch so ausgelegt, daß eine Kurve $y = f(x)$ gesucht werden sollte, deren Tangente $\frac{dy}{dx} = f'(x)$ gegeben ist. Hier repräsentierte die Kurve $y = f(x)$ das Integral. Zu einer wesentlich davon abweichenden Auffassung kommen wir, falls wir $y = f'(x)$ als Kurve zeichnen und fragen, welches geometrische Gebilde jetzt dem Integral $\int y dx = \int f'(x) dx$ entspricht.

Auf alle Fälle muß das gesuchte Gebilde F die Eigenschaft haben, daß sein Differential $dF = y dx$ ist. Es geht nun aber aus der Abb. 33 deutlich hervor, daß $y dx$ das Element einer Fläche ist. Die Fläche, die von der Kurve RS und von der X -Achse begrenzt wird, wächst nämlich um so mehr mit der X -Achse, um so größer y ist. Oder anders ausgedrückt, y ist das Wachstumsmaß der Fläche F und deshalb $\frac{dF}{dx} = y$.

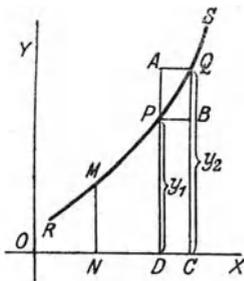


Abb. 33.

Wir wollen uns mit der anschaulichen Darstellung dieses wichtigen Satzes nicht begnügen, sondern ihn strenger beweisen. Zu diesem Zweck ziehen wir durch die beiden Kurvenpunkte P und Q Parallelen zur X - und Y -Achse und erhalten dadurch die Schnittpunkte A, B, C und D . Jetzt ist zunächst klar, daß die zwischen der Kurve und der X -Achse gelegene Fläche $MNPD$ eine Funktion von x ist, da sie mit x sich vergrößert. Wir setzen $F = g(x)$, Unser Ziel muß jetzt sein, nachzuweisen, daß $dF = y dx$ ist.

Es ist

$$MNQC = F + \Delta F = g(x + \Delta x)$$

und infolgedessen

$$PQCD = g(x + \Delta x) - g(x) = \Delta g(x).$$

Wir haben nun durch unsere Hilfslinien zwei Rechtecke konstruiert, von denen $PBCD < PQCD$ und $AQCD > PQCD$ ist. $PBCD$ ist aber $= y_1 \cdot \Delta x$, wenn man DC mit Δx bezeichnet. Und $AQCD$ ist $= y_2 \cdot \Delta x$.

Daraus folgt $y_1 \Delta x < \Delta g(x) < y_2 \Delta x$ oder indem man durch Δx dividiert:

$$y_1 < \frac{\Delta F}{\Delta x} < y_2.$$

Jetzt gehen wir zur Grenze über und lassen $\Delta x = dx$ werden. Dadurch wird $y_1 = y_2 = y$ und folglich muß auch $\frac{dF}{dx} = y$ werden, da es zwischen y_1 und y_2 liegt.

Es ist

$$\frac{dF}{dx} = y \quad \text{oder} \quad dF = y dx.$$

In Worten: Das Differential der Fläche dF ist gleich $y dx$. Durch Integration folgt hieraus $F = \int y dx$.

Wir hatten den Satz nur für eine ansteigende Kurve bewiesen. Er gilt aber, wie wir nicht weiter ausführen wollen, für einen beliebigen Verlauf der Kurve.

Seine Tragweite ist ohne weiteres ersichtlich. Das alte Problem der „Quadratur der Kurven“, der Berechnung des Flächeninhaltes eines Ebenenstückes, das von einer beliebigen Kurve der Gleichung $y = f(x)$ begrenzt ist, läßt sich zurückführen auf die Lösung des Integrals $\int y dx$.

Bestimmte Integrale.

Indessen bedürfen diese Betrachtungen noch einer Ergänzung. Durch $y \cdot dx$ ist nur das Wachstum der Fläche gegeben, der unendlich schmale Flächenstreifen mit den Seiten y und dx . Durch Integration erhalten wir daraus ein endliches Flächenstück $F = \int y dx$ oder genau genommen $F = \int y dx + C$. Die Konstante C ist nur abhängig von der Lage der X-Achse, so daß bei einer gegen das Koordinatensystem festliegenden Kurve $F = \int y dx$ ist. Aber durch diesen Ausdruck ist noch keineswegs eine bestimmte Fläche definiert. Erst wenn wir den Flächenstreifen zwischen der Kurve und der X-Achse, Abb. 34 durch Parallelen zur Y-Achse abgrenzen, erhalten wir eine bestimmte Fläche $AA'B'B'$. Dies müssen wir noch in unserem Ausdruck $\int y dx$ zur Geltung bringen, und wir tun dies in der Weise, daß wir Grenzen des Integrals einführen. Der kleinere Wert von $x = x_1$ gilt dabei als untere Grenze, der größere $x = x_2$ als obere Grenze und man schreibt $\int_{x_1}^{x_2} y dx$.

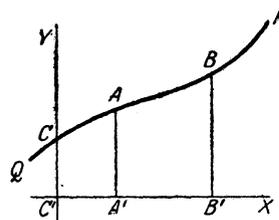


Abb. 34.

Man nennt $\int y dx$ ein unbestimmtes und $\int_{x_1}^{x_2} y dx$ ein bestimmtes Integral. Ist für $\int y dx$ die Lösung $F(x)$ gefunden, so gibt man die Grenzen durch die Schreibweise $[F(x)]_{x_1}^{x_2}$ an.

Für $x = 0$ als untere Grenze ist $\int_0^a y dx$ gleich dem Flächenstück $AA'CC'$, das durch die Y-Achse und AA' im Abstände $x = a$ begrenzt wird. Ebenso ist dann $\int_0^b y dx = BB'CC'$. Es ist folglich

$$ABB'A' = \int_a^b y dx = \int_0^b y dx - \int_0^a y dx,$$

d. h. man berechnet ein bestimmtes Integral, indem man den Wert des Integrals für die untere Grenze von seinem Werte für die obere Grenze abzieht. Ebenso ist $[F(x)]_a^b = F(b) - F(a)$. Durch die Einführung der bestimmten Integrale ist also die Quadratur der Kurve eindeutig gelöst. Aber auch alle anderen Anwendungen der Integralrechnung führen auf bestimmte Integrale, wobei dann die Grenzen sich aus der Natur der Aufgabe von selbst ergeben.

Wenn wir also z. B. beim freien Fall $s = \int gt dt = \frac{1}{2}gt^2$ gefunden haben, so ist dieses eigentlich ein unbestimmtes Integral. Es wird dadurch zu einem

bestimmen, daß wir stillschweigend als untere Grenze $t = 0$ gesetzt haben, so daß also $s = [\frac{1}{2}gt^2]_0^t$ wird $= \frac{1}{2}gt^2 - 0$. Wollen wir dagegen den zwischen der Zeit $t_1 = a$ und $t_2 = b$ durchlaufenen Weg s berechnen, so wird

$$s = \int_a^b gt \, dt = [\frac{1}{2}gt^2]_a^b = \frac{1}{2}gb^2 - \frac{1}{2}ga^2.$$

Einige Sätze über bestimmte Integrale. Sowohl aus der geometrischen Deutung des bestimmten Integrals, wie auch aus seinem analytischen Ausdruck folgen zwei Sätze, die bei dem Rechnen mit bestimmten Integralen häufig gute Dienste leisten.

Der erste Satz besagt, daß man die obere Grenze gegen die untere vertauschen darf, wenn man gleichzeitig das Vorzeichen ändert.

Es ist nämlich

$$\int_a^b f'(x) \, dx = f(b) - f(a).$$

Und

$$\int_b^a f'(x) \, dx = f(a) - f(b) = -[f(b) - f(a)].$$

Daraus folgt

$$\int_a^b f'(x) \, dx = -\int_b^a f'(x) \, dx.$$

Geometrisch bedeutet dies, daß ein Flächenstück, das durch das Fortschreiten der Y -Ordinate in der Richtung der positiven X -Achse erzeugt wird, als positiv gerechnet wird; dagegen als negativ, falls es durch Fortschreiten in Richtung der negativen X -Achse entsteht. Im ersten Fall ist das Flächenelement $dF = y \, dx$; im zweiten Fall $= y \cdot (-dx)$. Der zweite Satz lautet, daß man ein bestimmtes Integral in zwei andere zerlegen kann, indem man zwischen die Grenzen a und b eine Grenze c einschaltet, die für das eine Integral die obere und für das andere die untere Grenze wird.

Es wird

$$\int_a^b f'(x) \, dx = \int_a^c f'(x) \, dx + \int_c^b f'(x) \, dx.$$

Abb. 35 erläutert diesen Satz. Aber auch der analytische Beweis ist leicht zu erbringen.

Es ist

$$\int_a^b f'(x) \, dx = f(b) - f(a).$$

Ferner

$$\int_a^c f'(x) \, dx = f(c) - f(a) \quad \text{und} \quad \int_c^b f'(x) \, dx = f(b) - f(c).$$

Daraus folgt:

$$\int_a^b f'(x) \, dx = \int_a^c f'(x) \, dx + \int_c^b f'(x) \, dx.$$

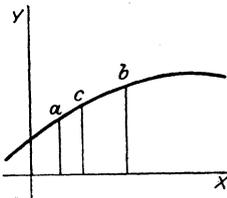


Abb. 35.

Auch hier wollen wir noch hinzufügen, daß der Satz unabhängig ist von der zur Veranschaulichung gewählten Abbildung. Insbesondere ist es nicht notwendig, daß c zwischen a und b liegt. Er bleibt auch richtig, wenn c außerhalb dieser Grenzen liegt.

Das Integral als Summe.

Die Erkenntnis, daß $\int y dx$ eine Fläche darstellt, gestattet uns, den Begriff des Integrals wesentlich zu erweitern. Wir sahen oben (S. 72), daß $y \cdot \Delta x$ ein Streifen der Fläche F ist. Offenbar kann man aber sich die ganze Fläche F treppenartig aus solchen Streifen zusammengesetzt denken (Abb. 36). Es ist dann Fläche $ABCDEFHGHIK = y_1 \Delta x + y_2 \Delta x + y_3 \Delta x + y_4 \Delta x$.

In je mehr Streifen man F teilt, um so mehr wird sich diese Fläche der Fläche F annähern, und wenn $\Delta x = dx$ und folglich die Zahl der Streifen unendlich wird, so wird das treppenförmige Gebilde die Fläche F „erschöpfen“. Dann ist aber $F = \int y dx$. Man kann sich also $\int y dx$ als die Summe von unendlich vielen Streifen $y dx$ denken, deren jeder unendlich schmal ist. $y dx$ ist aber das zu integrierende Differential und folglich

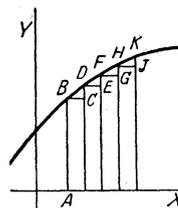


Abb. 36.

ist $\int_a^b y dx$ nichts anderes als die Summe der unendlich vielen, zwischen a und b gelegenen Differentiale.

Diese Erweiterung des Integralbegriffes ist allgemein. Sie gilt nicht nur für eine Fläche, sondern für irgendeine Größe. Zugleich wirft sie ein neues Licht auf den früher benutzten Begriff des Elementes. Dieses ist nichts anderes als ein infinitesimaler Summand. So ist eine Kurve zusammengesetzt aus Längenelementen ds ; eine Fläche aus Streifen $y dx$; ein Körper aus Volumelementen dv ; eine Zeit aus Zeitelementen dt usw. Und stets ist man imstande, falls die Abhängigkeit des Elementes von der unabhängigen Variablen gegeben ist, durch Integration alle die unendlich vielen Elemente zu summieren und aus den Elementen die Größe des endlichen Gebildes abzuleiten. Dabei können dann auch gegebenenfalls zwei und mehrfache Integrationen notwendig werden. Um z. B. ein Raumgebilde zu berechnen, berechnet man zunächst eine Fläche, indem man $F = \int y dx$ bildet. Diese Fläche bildet aber ihrerseits dann wieder ein Element des Raumgebildes und es muß durch nochmalige Summierung der unendlich vielen, unendlich schmalen Raumstreifen, d. h. durch nochmalige Integration das Raumgebilde gefunden werden.

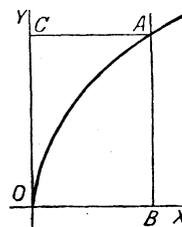


Abb. 37.

Im folgenden wollen wir zur Erläuterung einige einfache Aufgaben lösen:

Beispiele: 1. Es soll die Fläche berechnet werden, die von der Parabel $y^2 = 2px$, der im Abstände $x = 8$ gezogenen Y -Koordinate und von der X -Achse gebildet wird.

Es soll also die Fläche OAB berechnet werden. Es wird

$$OAB = \int_0^8 y dx = \int_0^8 \sqrt{2px} \cdot dx.$$

Zunächst lösen wir das allgemeine Integral $\int \sqrt{2px} \cdot dx$.

Wir erhalten

$$\int \sqrt{2px} \cdot dx = \sqrt{2p} \int \sqrt{x} dx = \sqrt{2p} \cdot \int x^{\frac{1}{2}} dx = \sqrt{2p} \cdot \frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3} x \sqrt{2px}.$$

Daraus folgt

$$OAB = \frac{2}{3} [x \sqrt{2px}]_0^8 = \frac{2}{3} \cdot 8 \cdot \sqrt{16p} = \frac{64}{3} \sqrt{p}.$$

Gleichzeitig sehen wir aus dem allgemeinen Integral $\frac{2}{3} x \cdot \sqrt{2px}$, daß die von der Parabel umschlossene Fläche $F = \frac{2}{3} x \cdot y$ ist, da $y = \sqrt{2px}$. Die Fläche OAB verhält sich also zum Rechteck $OCAB = x \cdot y$, wie 2 : 3.

2. Es soll die Fläche $AA'BB'$ der Abb. 38 berechnet werden, wenn die Kurve eine gleichseitige Hyperbel $x \cdot y = k$ darstellt.

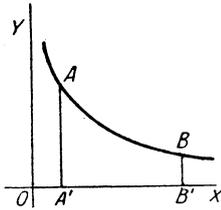


Abb. 38.

Wieder ist $F = \int_{x_1}^{x_2} y dx$, wo $OB' = x_2$ und $OA' = x_1$ ist.

Jetzt ist $y = \frac{k}{x}$ und folglich

$$F = \int_{x_1}^{x_2} \frac{k \cdot dx}{x} = k \cdot [\ln x]_{x_1}^{x_2} = k(\ln x_2 - \ln x_1) = k \ln \frac{x_2}{x_1}.$$

Setzt man $OA' = x_1 = 1$, so wird $AA'BB' = F = k \ln x_2$. Es stellt also F den natürlichen Logarithmus des Argumentes $A'B' = x_2$ dar. Wie man sieht, wächst $\ln x$ erheblich langsamer als x .

3. Wenn $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$ die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Gesetz der Massenwirkung ist, so soll berechnet werden, welche Zeit t_1 verfließt, bis die Hälfte der Anfangsmenge a umgesetzt ist.

Es wird $\frac{dx}{a-x} = k dt$ und folglich $kt = -\ln(a-x) + C$. Falls $t = 0$, soll noch keine Substanz umgesetzt sein. Es ist also für $t = 0$ auch $x = 0$ oder $0 = -\ln a + C$.

Durch Einsetzen von $C = \ln a$ erhalten wir

$$kt = \ln a - \ln(a-x) = \ln \frac{a}{a-x}.$$

Um jetzt die Zeit t_1 für den halben Umsatz zu erhalten, brauchen wir nur noch $x = \frac{a}{2}$ zu setzen. Dann wird

$$kt_1 = \ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \ln \frac{1}{\frac{1}{2}} = \ln 2,$$

oder

$$t_1 = \frac{1}{k} \ln 2.$$

Die Zeit für den halben Umsatz ist hier also unabhängig von der Anfangskonzentration a . Sie ist nur abhängig von der Reaktionskonstante k , und zwar ist sie um so größer, je kleiner k ist.

Die Integration eines vollständigen Differentials.

Bisher hatten wir uns ausschließlich mit solchen Integralen befaßt, in denen nur eine unabhängige Variable vorkam. Für unsere späteren Betrachtungen in der Thermodynamik müssen wir noch kurz auf das Verhalten von Funktionen eingehen, die zwei unabhängige Variable enthalten.

Falls $u = f(x, y)$ ist, so sahen wir früher (S. 57), daß das totale Differential $du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy$ ist.

Wenn also ein Ausdruck $M(x, y) dx + N(x, y) dy$ gegeben ist, so entsteht die Aufgabe, u als Funktion von x und y so zu bestimmen, daß $M(x, y) dx + N(x, y) dy = du$ ist. Diese Aufgabe ist aber nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen lösbar, nämlich nur dann, wenn $M(x, y) dx + N(x, y) dy$ in der Tat ein totales Differential darstellt. Hierhin liegt ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Integration eines einfachen Differentials $f'(x) \cdot dx$.

Wir wollen nicht entwickeln, wie das Integral $u = f(x, y)$ aus dem totalen Differential berechnet wird. Wohl aber wollen wir die Integrabilitätsbedingungen feststellen, und wir betrachten zu diesem Zwecke das Differential

$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy$. Wenn wir hier $\frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)}{\partial y}$ bilden, so läßt sich beweisen, daß sich der gleiche Wert ergibt, als wenn wir $\frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)}{\partial x}$ berechnen.

Ist z. B. $f(x, y) = a x^3 + b x^2 y^2 + c y + d$, so wird:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 3 a x^2 + 2 b x y^2 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \frac{\partial f}{\partial x}}{\partial y} = 4 b x y.$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 2 b x^2 y + c \quad \text{und} \quad \frac{\partial \frac{\partial f}{\partial y}}{\partial x} = 4 b x y.$$

Es ist also in der Tat

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}.$$

Dies gilt für jedes totale Differential. Damit also ein Ausdruck $M(x, y) dx + N(x, y) dy$ ein totales Differential darstellt, muß die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x}.$$

Ohne diese Gleichung gibt es keinen Wert $u = f(x, y)$, dessen totales Differential $M(x, y) dx + N(x, y) dy$ ist. Physikalisch ist diese Integrabilitätsbedingung häufig von großer Bedeutung, auch wenn es nicht nötig ist, $u = f(x, y)$ wirklich zu berechnen. Wenn es nämlich aus physikalischen Gründen sicher ist, daß ein Ausdruck $M(x, y) dx + N(x, y) dy$ ein totales Differential ist, so folgt daraus sofort die Beziehung:

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x}.$$

Beispiele:

1. Es soll untersucht werden, ob $(3x^2 + 8xy)dx + (4x^2 + 3y)dy$ ein totales Differential ist¹⁾.

Es ist hier

$$M(x, y) = 3x^2 + 8xy \quad \text{und} \quad N(x, y) = 4x^2 + 3y.$$

Ferner

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = 8x \quad \text{und} \quad \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} = 8x.$$

Der Ausdruck stellt also ein totales Differential dar. Es sei hinzugefügt, daß $u = x^3 + 4x^2y + y^3 + C$ wird, woraus sich durch Differenzieren du als der obige Ausdruck ableiten läßt.

2. Es soll untersucht werden, ob

$(2ax + by + c)dx + (bx + 2my + n)dy$ ein totales Differential ist²⁾

Hier wird

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial(2ax + by + c)}{\partial y} = b.$$

Und

$$\frac{\partial N(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial(bx + 2my + n)}{\partial x} = b.$$

Die Integrabilitätsbedingung ist also auch hier erfüllt. Man erhält

$$u = ax^2 + bxy + cx + my^2 + ny + C.$$

Bei beliebigen Funktionen $M(x, y)$ und $N(x, y)$ wird natürlich im allgemeinen die Integrabilitätsbedingung nicht erfüllt sein. Wenn sie aber besteht, so ist sie nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend für die Existenz einer Funktion $u = f(x, y)$.

Bei dem zweiten Wärmesatz machen wir später hiervon Gebrauch, indem wir davon ausgehen, daß das Differential ds der Entropie ein totales Differential sein muß.

¹⁾ Vgl. Kiepert-Stegemann, Integralrechnung S. 408.

²⁾ Vgl. Kiepert-Stegemann, Integralrechnung S. 104.

I. Der Zustand der Materie.

Wohin wir in der Natur auch blicken, erscheint uns die Körperwelt in drei Aggregatzuständen, nämlich im gasförmigen, flüssigen und festen. Obgleich wir mit der festen Materie weitaus am vertrautesten sind, gehorchen die Gase und Flüssigkeiten viel einfacheren Gesetzen als jene, eine Tatsache, die uns auf den ersten Blick vielleicht nicht sofort einleuchtet, die jedoch wissenschaftlich außer jedem Zweifel steht. Von den letzten zwei Aggregatzuständen, nämlich dem gasförmigen und flüssigen, folgen wiederum die Gase einfacheren Regelmäßigkeiten, wenn auch der Physiker von heute zwischen diesen beiden Zuständen der Materie keine Wesensverschiedenheit mehr kennt, seitdem nämlich die kontinuierliche Überführung der Gase in den flüssigen Zustand und umgekehrt ohne besondere Schwierigkeiten gelingt. Doch haben diese beiden Zustände noch mehr Gemeinsames, insbesondere die leichte Verschiebbarkeit ihrer Teile gegeneinander, wodurch sie sich vom festen Aggregatzustand ganz wesentlich unterscheiden. Bringt man ferner ein Gas über ein anderes, spezifisch schwereres, so finden wir nach Verlauf einer gewissen Zeit, daß sie sich trotz ihrer verschiedenen Dichte und entgegen der Schwere miteinander vollständig gemischt haben. Die gleiche Erscheinung aber finden wir bei zwei miteinander mischbaren Flüssigkeiten wieder und bezeichnen dieselbe in beiden Fällen als Diffusion. In den Diffusionserscheinungen aber erblicken wir eine kräftige Stütze für jene sowohl bereits in der alten griechischen Philosophie, als auch in unserer modernen Wissenschaft angesehene und außergewöhnlich fruchtbare Theorie, welche die Annahme macht, daß die Materie eine diskontinuierliche Beschaffenheit besitzt und aus kleinsten Teilchen, Atomen oder Molekülen zusammengesetzt ist. Die dauernde Bewegung dieser kleinsten Teilchen wäre demnach die Ursache der Diffusion. Auf diese wichtige Frage kommen wir weiter unten zurück und gehen jetzt über zur Besprechung der Eigenschaften der Gase.

1. Der gasförmige Zustand.

Die Erkenntnis, daß nicht jede luftförmige Materie die gleichen chemischen Eigenschaften besitzt, sondern daß sie auf verschiedene Weise entstehen und sich verwandeln kann, ist in der Geschichte der Chemie sehr spät aufgetreten. Es ist das Verdienst des berühmten Iatrochemikers van Helmont (1577 bis 1644), die Verschiedenheit der Luftarten erkannt und den „unbekannten Geist“, der beim Einäschern von Holz entwich mit dem Namen Gas bezeichnet zu haben. Freilich konnte man mit Gasen so lange nicht erfolgreich operieren, bis man es gelernt hatte, Gase aufzufangen und aus einem Gefäß in das andere überzuführen. Robert Boyle (1626—1691) ist es gewesen, dem es gelungen ist, ein grundlegendes Gasgesetz zu entdecken, das gewöhnlich mit seinem Namen in Verbindung mit dem Mariottes, der das gleiche Gesetz 17 Jahre später unabhängig von Boyle wieder entdeckte, genannt wird.

Das Gesetz von Boyle.

Boyle bediente sich eines U -Rohres, das einen offenen und einen geschlossenen Schenkel besaß. In dasselbe brachte er ein Gas, das er mit Quecksilber in den geschlossenen Schenkel sperrte. Das Gas stand unter dem Druck des Quecksilbers. Wurde so viel vom letzteren in den offenen Schenkel nachgefüllt, daß sich der Druck verdoppelt hatte, so ging das Volumen des Gases auf die Hälfte zurück. Mit anderen Worten, der Druck ist dem Volumen umgekehrt proportional. Wir werden uns in der Folge stets bemühen, wenn irgendwie möglich, dergleichen experimentelle Befunde in eine algebraische oder analytische Form zu kleiden. Das Gesetz von Boyle lautet demgemäß:

$$p : p' = v' : v,$$

in welcher Gleichung p und v die in beliebigen Einheiten ausdrückbaren Größen für Druck und Volumen bedeuten. Dem Druck p entspricht das Volumen v , dem Druck p' das Volumen v' . Aus der Gleichung ergibt sich:

$$p v = p' v',$$

oder anders formuliert:

$$p v = \text{konstant} = k.$$

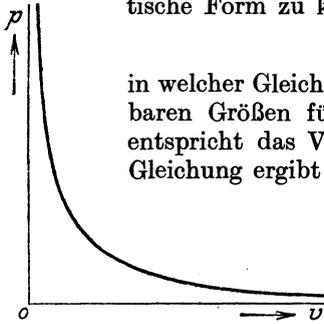


Abb. 39.

In Worten ausgedrückt lautet das Gesetz wie folgt: bei einer und derselben Temperatur ist das Produkt aus Druck und Volumen eines beliebigen Gases eine konstante Größe.

Auf S. 25 haben wir erfahren, daß das konstante Produkt zweier veränderlichen Größen als eine gleichseitige Hyperbel dargestellt werden kann, und zwar als eine, deren Asymptoten die beiden Koordinatenachsen sind. Die Isotherme eines Gases wird somit die Gestalt der Abb. 39 besitzen:

Das Gesetz von Gay-Lussac.

Ein zweites grundlegendes Gasgesetz verdankt seine Entdeckung Gay-Lussac im Jahre 1802. Es drückt die Abhängigkeit des Druckes und Volumens von der Temperatur aus. Wir bringen ein Gas in den geschlossenen Schenkel unserer U -Röhre unter einem bestimmten Druck und sorgen dafür, daß die Temperatur des Gases um 1° erhöht werde. Das Gas dehnt sich um einen bestimmten Betrag aus, der Druck, unter welchem es gestanden hat, bleibt jedoch der gleiche. Bei der Messung finden wir nun, daß die Ausdehnung des Gases genau $\frac{1}{273}$ des früheren Volumens beträgt. Diesen Bruch wollen wir den Ausdehnungskoeffizienten eines Gases nennen und ihn der Kürze halber mit α bezeichnen. Gehen wir mit der Temperatur um 2° in die Höhe, so beträgt die Ausdehnung 2α , für t Grade $t\alpha$. Algebraisch ausgedrückt, wird das neue Volumen v bei einer Erhöhung der Temperatur um t Grade

$$v = v' + v' \alpha t = v' (1 + \alpha t)$$

betragen, wenn wir vom Volumen v' ausgegangen sind.

Erwärmen wir das Gas und verhindern dabei seine Ausdehnung, indem wir in den offenen Schenkel des U -Rohres Quecksilber nachgießen, so daß das ursprüngliche Volumen v' erhalten bleibt, so wird der Druck erhöht und zwar im Betrage des nachgefüllten Quecksilbers. Wir finden, daß auch die Druckzunahme pro Temperaturgrad $\alpha = \frac{1}{273}$ beträgt. Der Ausdehnungskoeffi-

zient ist somit gleich dem Druckkoeffizienten. Bei einer Erhöhung der Temperatur um t Grade gelangen wir zum mit dem obigen analog hergeleiteten Ausdruck:

$$p = p' (1 + \alpha t),$$

wo p' den Druck bedeutet, von welchem wir ausgegangen sind.

Sowohl die Abhängigkeit des Volumens als auch des Druckes von der Temperatur stellen also lineare Funktionen dar. In der Formel

$$v = v' + v' \alpha t$$

ist v' eine konstante Größe a , $v' \alpha$ eine ebensolche Größe b . Setzen wir statt des Veränderlichen t das Zeichen x , statt v aber y , so erhalten wir den Ausdruck

$$y = ax + b.$$

Diesen Ausdruck kennen wir als die Gleichung einer Geraden von S. 15 her. Fragen wir uns, was aus dem Ausdruck

$$v = v' (1 + \alpha t)$$

wird, wenn wir für die Temperatur t den Betrag -273° wählen. Offenbar muß jetzt die rechte Seite der Gleichung verschwinden, d. h. 0 werden. Somit wird nach dieser Gleichung das Volumen v bei $t = -273^\circ$ gleich 0 und dasselbe können wir auch von Druck p behaupten, wenn wir für $t = -273$ in der Gleichung

$$p = p' (1 + \alpha t)$$

substituieren.

Es müßte somit nach dem Gesetz von Gay-Lussac das Volumen und der Druck eines beliebigen Gases bei $-273^\circ = 0$ werden, ein unvorstellbarer Zustand, dem ausschließlich eine abstrakte Bedeutung als mathematische Extrapolation zukommt. Physikalisch ließe sich dieser Zustand nicht realisieren. Man bezeichnet die Temperatur -273°C. als den absoluten Nullpunkt; er bietet in rechnerischer Hinsicht gewisse Vorteile, weshalb wir ihn in unseren folgenden Erörterungen zu diesem Zweck gebrauchen wollen.

Nach dieser Zählung ist die Temperatur des schmelzenden Eises gleich $+273^\circ$, jene des siedenden Wasser $+373^\circ$ usw. Diese absolute Temperatur wird mit T bezeichnet, wobei selbstverständlich

$$T = t + 273.$$

Die Zustandsgleichung der Gase.

Unsere nächste Aufgabe ist es, eine Gleichung ausfindig zu machen, die imstande ist, die Beziehung zwischen dem Volumen und Druck eines Gases bei einer beliebigen Temperatur zu versinnlichen. Wir suchen also eine Funktionsgleichung folgender Form:

$$v = f(p, T),$$

wo f das Symbol der Funktion, T die absolute Temperatur bedeutet.

Um unser Ziel zu erreichen, können wir uns der Gleichungen von Boyle und Gay-Lussac bedienen. Die erstere sagt uns, daß das Produkt $p v$ bei gleichbleibender Temperatur konstant ist; bei Änderung der Temperatur nehmen dagegen Druck und Volumen in gleichem Maße zu oder ab, so daß wir zur Gleichung

$$p v = p' v' (1 + \alpha t)$$

gelangen. Die gewünschte Beziehung haben wir hierdurch bereits zum Ausdruck gebracht, da aus der Gleichung folgt, daß

$$v = p'v'/p(1 + \alpha t),$$

welcher Ausdruck nichts anderes ist, als die Funktion

$$v = f(p, t).$$

Es bleibt nur noch übrig, t durch die absolute Temperatur T zu substituieren. In diesem Falle müssen wir t durch $T - 273$ ersetzen. Also ist

$$pv = p'v' [1 + \frac{1}{273} (T - 273)]$$

oder

$$pv = \frac{p'v'T}{273}.$$

Diese letzte Gleichung aber stellt die Funktion $v = f(p, T)$ vor. Wie wir wissen, sind p' und v' Druck und Volumen des Anfangszustandes bei einer bestimmten Temperatur T . Die Wahl dieses Anfangszustandes steht in unserer Macht und wir werden offenbar jenen wählen, der uns am geeignetsten erscheint. Nach Übereinkunft wählen wir die sog. normalen Bedingungen, als Temperatur die des schmelzenden Eises, nämlich $+ 273^\circ$; als Druck eine 760 mm hohe Quecksilbersäule vom Querschnitt 1 qcm. Durch die Wahl dieser beiden Größen ist das Volumen v' bereits bestimmt, wie dies aus der Gleichung

$$v = f(p, T), \quad \text{folglich auch} \quad v' = f(p', T')$$

hervorgeht.

In der Zustandsgleichung $pv = \frac{p'v'}{273 T}$ ist der Faktor $\frac{p'v'}{273}$ offenbar eine Konstante, die wir mit r bezeichnen wollen. In dieser Form ist r vorläufig eine universelle Konstante: sie bezieht sich auf die Einheitsmenge eines Gases, wobei uns noch frei steht, als Einheitsquantum eine uns passende Gewichtsmenge zu bestimmen. Diesen Schritt wollen wir vorderhand noch nicht unternehmen und begnügen uns mit der vorläufigen Form der Zustandsgleichung

$$pv = rT.$$

Dagegen wollen wir schon hier auf einen Umstand hinweisen, der uns allerdings erst im letzten Abschnitt, d. h. in der Thermodynamik näher beschäftigen wird. Der Ausdruck pv besitzt nämlich die Dimensionen einer Energie, und zwar von mechanischer Arbeit. Nach den Gesetzen der Mechanik können wir diese als das Produkt von Kraft \times Weg ausdrücken. Wenn sich ein Gas unter einem Druck p um das Volumen v ausdehnt, so leistet es gleichzeitig die Arbeit pv . Da das Volumen als Weg \times Fläche aufgefaßt werden kann, so ist $pv = \text{Kraft} \times \text{Weg} \times \text{Fläche}$ und stellt einen Betrag von Volumenenergie vor. Diese Beziehung der energetischen Änderungen zum Gasgesetz soll hier deshalb erwähnt werden, weil wir durch ihre Existenz in der Lage sind, die hier empirisch gefundenen Gasgesetze von energetischen Gesichtspunkten ausgehend, d. h. aus den Gesetzen der Thermodynamik, abzuleiten.

Begriff des idealen Gases.

Wenn wir in den vorhergehenden Darlegungen den Gasgesetzen eine absolute Richtigkeit zuerkannten, so machten wir gleichzeitig die stillschweigende Voraussetzung, bei den Veränderungen des Druckes und der Temperatur ge-

wisse Grenzen nicht zu überschreiten. Das Gesetz $p v = r T$ stellt in Wirklichkeit das Ideal einer Gesetzmäßigkeit vor, dem sich die Gase je nach ihrem individuellen Verhalten mehr oder weniger nähern können, sofern man die hierfür nötigen Bedingungen innehält. Die Gase zeigen aber eine Abweichung von diesem Gesetz, sobald man sie Drucken, bzw. Temperaturen aussetzt, die jenseits dieser Grenze liegen. Zunächst lassen sich die meisten Gase bei niederen

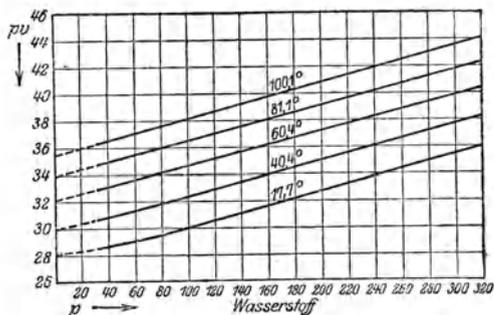


Abb. 40.

Drucken stärker zusammendrücken, als dies dem Gesetz von Boyle, $p v = \text{konstant}$, entspricht. Die Konstante wird nämlich unter diesen Bedingungen kleiner; ist der Druck p gegeben, so muß das Volumen v geringer werden, und das Gas wird sich also stärker komprimieren lassen, als es dem Gasgesetz entspricht. Da $p v$ eine Konstante ist, so muß in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die p -Werte, dessen Ordinate aber die Werte von $p v$ darstellt, die $p v$ -Kurve mit der Abszisse horizontal verlaufen. Das folgende Diagramm (Abb. 40) zeigt uns das Verhalten der Isothermen von Wasserstoff. Abb. 41 stellt das Diagramm des Stickstoffs dar. Wir sehen, daß mit zunehmendem Druck die $p v$ -Werte immer mehr zunehmen, wie also das Gas immer schwerer komprimierbar wird. Schon bei ganz kleinen Drucken ist also der Wasserstoff kein „ideales Gas“ mehr. In ähnlicher Weise sehen wir in Abb. 42 die Isothermen der Kohlensäure nach Amagat. Das Verhalten dieses Gases ist noch eigenartiger, da hier die $p v$ -Kurven, besonders bei niederen Temperaturen, durch ein Minimum gehen. Die gestrichelte, wie man sieht parabolisch verlaufende Kurve verbindet die Punkte der Minima auf den einzelnen Isothermen und es ließ sich durch Extrapolation berechnen, daß diese Parabel die $p v$ -Achse bei $T = 909^\circ$ schneidet. Erst oberhalb dieser Temperatur verhält sich die Kohlensäure so wie Wasserstoff bei Zimmertemperatur. Ein der Kohlensäure ähnliches Verhalten weisen Stickstoff, Methan, Äthylen usw. auf.

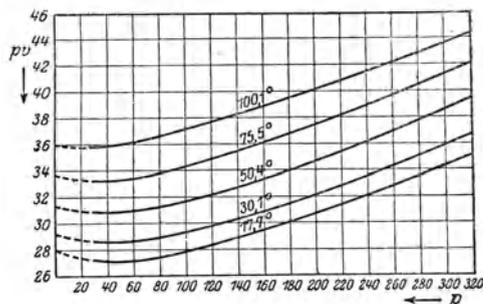


Abb. 41.

Drucken stärker zusammendrücken, als dies dem Gesetz von Boyle, $p v = \text{konstant}$, entspricht. Die Konstante wird nämlich unter diesen Bedingungen kleiner; ist der Druck p gegeben, so muß das Volumen v geringer werden, und das Gas wird sich also stärker komprimieren lassen, als es dem Gasgesetz entspricht. Da $p v$ eine Konstante ist, so muß in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die p -Werte, dessen Ordinate aber die Werte von $p v$ darstellt, die $p v$ -Kurve mit der Abszisse horizontal verlaufen. Das folgende Diagramm (Abb. 40) zeigt uns das Verhalten der Isothermen von Wasserstoff. Abb. 41 stellt das Diagramm des Stickstoffs dar. Wir sehen, daß mit zunehmendem Druck die $p v$ -Werte immer mehr zunehmen, wie also das Gas immer schwerer komprimierbar wird. Schon bei ganz kleinen Drucken ist also der Wasserstoff kein „ideales Gas“ mehr. In ähnlicher Weise sehen wir in Abb. 42 die Isothermen der Kohlensäure nach Amagat. Das Verhalten dieses Gases ist noch eigenartiger, da hier die $p v$ -Kurven, besonders bei niederen Temperaturen, durch ein Minimum gehen. Die gestrichelte, wie man sieht parabolisch verlaufende Kurve verbindet die Punkte der Minima auf den einzelnen Isothermen und es ließ sich durch Extrapolation berechnen, daß diese Parabel die $p v$ -Achse bei $T = 909^\circ$ schneidet. Erst oberhalb dieser Temperatur verhält sich die Kohlensäure so wie Wasserstoff bei Zimmertemperatur. Ein der Kohlensäure ähnliches Verhalten weisen Stickstoff, Methan, Äthylen usw. auf.

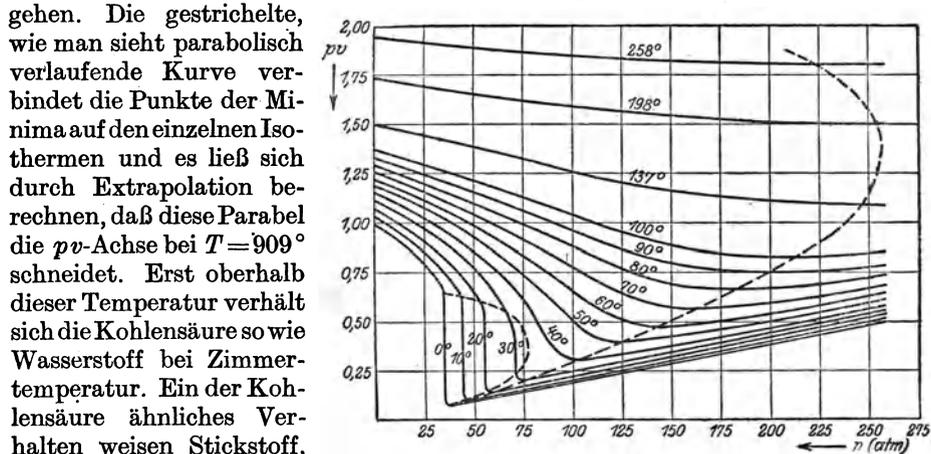


Abb. 42.

Im allgemeinen werden sich die Eigenschaften eines Gases denen eines idealen Gases um so eher nähern, je höher die Temperatur und je geringer der auf dem Gas lastende Druck ist.

Bevor wir zu den Erwägungen übergehen, die einerseits eine genügende Erklärung dieser Abweichungen vom Gasgesetz gestatten, andererseits aber auch die Aufstellung einer Zustandsgleichung viel allgemeinerer Natur zulassen, wollen wir uns mit dem Verhalten der Gase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen befassen, insbesondere aber mit den Kondensationserscheinungen.

Die Kondensationserscheinungen.¹⁾

Nachdem es im Jahre 1787 gelungen war, Ammoniakgas zu verflüssigen, und zwar durch Anwendung von hohen Drucken, ferner einige Jahre später (1800) die Kondensation desselben Gases bei tiefer Temperatur erreicht wurde, sprach Faraday die Vermutung aus, daß sich alle Gase verflüssigen lassen, wenn nur die Abkühlung tief genug ist.

Am Anfang des 19. Jahrhunderts untersuchte Cagniard de la Tour das Schicksal des flüssigen Zustandes bei hohen Pressionen. Es wurde Alkohol und Äther in Röhren eingeschmolzen und die Flüssigkeit erhitzt. Sie dehnten sich bei dieser Gelegenheit mehr und mehr aus, wurden spezifisch leichter, bis plötzlich bei einer für jede Flüssigkeit charakteristischen Temperatur die Oberfläche der Flüssigkeit verschwand und die Röhre mit einem vollständig durchsichtigen „Dampf“ gefüllt war. Kühlte man wieder ab, so kondensierte sich der Dampf alsbald zu einem Nebel, der sich sodann zu Tropfen verdichtet hatte. Die betreffende Temperatur wurde die kritische genannt und man sah, daß bei derselben die Flüssigkeit ihrer ganzen Masse nach in Dampf umgewandelt wurde.

Um diese Verhältnisse besser zu verstehen, stellen wir folgenden Versuch an. Wir nehmen einen Zylinder (Abb. 43), der wie die Zeichnung zeigt, oben mit einem verschiebbaren Kolben versehen ist. Wir füllen in denselben etwas Wasser und bringen ihn sodann in ein Heizbad, das auf 100° erwärmt ist und diese Temperatur während des Versuches stets beibehält. Wir wählen die Temperatur von 100° nur deshalb, weil hier das Wasser bei gewöhnlichem Druck (760 mm) siedet, wogegen wir bei niedrigeren Temperaturen Minderdrucke anwenden müßten, was für unsere Zwecke unbequemer wäre.

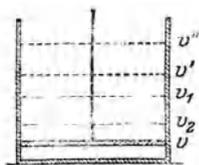


Abb. 43.

Nachdem wir den Apparat ins Bad getaucht haben, nimmt er die Temperatur desselben an, das darin befindliche Wasser dehnt sich aus, wobei der Stempel gehoben wird. Sobald das Wasser die Temperatur 100° angenommen hat, befindet sich dieser bei v . Von jetzt ab verwandelt sich das Wasser in Dampf und es sei der Stand des Stempels nach seiner völligen Verdampfung v' . Der ganze Raum im Innern des Zylinders ist in diesem Stadium des Stempels mit Dampf gesättigt. Es ist das Volumen des gesättigten Dampfes v' . Nunmehr heben wir den Stempel bis zum Volumen v'' des Zylinders. Wir erreichen hierdurch, daß der Inhalt des letzteren nicht mehr mit Dampf gesättigt ist, ferner daß dieser den dem Volumen v'' , sowie der Temperatur 100° entsprechenden Druck p'' besitzt. In diesem Zustande wird der Dampf den Gasgesetzen gehorchen, die wir oben kennengelernt haben. Wir gehen mit dem Stem-

¹⁾ Zum Spezialstudium empfehlen wir: J. P. Kuenen, Zustandsgleichung und Kontinuitätstheorie. Braunschweig 1907.

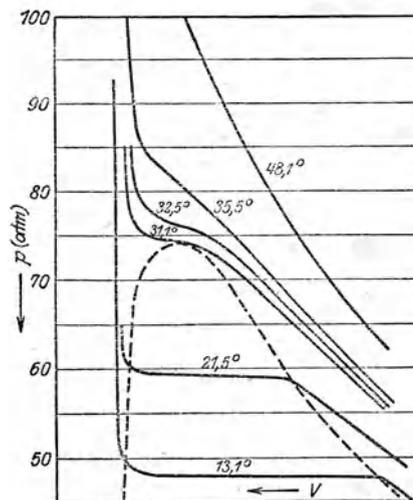
pel bis zum Volumen v' hinunter und erreichen dadurch wieder den Raum der Sättigung, wo der Druck bei Wasserdampf von 100° 760 mm betragen muß. Drücken wir jetzt den Stempel bis etwa v_1 hinab, so wird folgendes eintreten: ein Teil des Dampfes wird sich wieder zu Wasser kondensieren und der Raum über dieser Flüssigkeit wird weiterhin mit Dampf gesättigt bleiben. Folglich bleibt auch der Druck von 760 mm weiter bestehen. Beim Volumen v_2 wird der gleiche Vorgang stattfinden usw., bis das Volumen wieder auf v hinuntergesunken ist. Trotz der Volumenverkleinerung von v' auf v blieb also in diesem Gebiete, in welchem Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen, der Druck konstant und betrug 760 mm. Mit dem Volumen v aber haben wir das des flüssigen Wassers bei 760 mm erreicht. Ein weiteres Herabdrücken des Stempels stößt auf einen enormen Widerstand, weil die Kompression einer Flüssigkeit ungeheuer starke Drucke erfordert.

Wir finden als Ergebnis dieses Versuches, daß zwischen dem eigentlichen Gaszustand, in welchem das System den Gasgesetzen gehorcht und dem flüssigen, sich ein Gebiet befindet, in welchem Dampf und Flüssigkeit nebeneinander bestehen und wo der Druck vom Volumen unabhängig ist. Das Intervall $v' - v$, welches, wie wir sehen, der Volumverringerng beim Durchschreiten des Sättigungsgebietes entspricht, ist nun je nach der Temperatur ganz verschieden weit. Es gibt aber eine Temperatur, wo diese Differenz = 0 wird und der Zustand der gesättigten Dämpfe somit ganz ausbleibt. Bei dieser Temperatur geht das Gas seiner ganzen Masse nach in Flüssigkeit über, ohne daß zunächst ein zweiphasiges (d. h. inhomogenes) System, bestehend aus Flüssigkeit und Dampf, wie beim Wasserdampf von 100° , entsteht. Es geschieht dieser kontinuierliche Übergang eines Gases in eine Flüssigkeit bei der sog. kritischen Temperatur. Das Volumen $v' = v = v_k$ nennt man das kritische Volumen und den Druck, der diesem Volumen entspricht, p_k , den kritischen Druck.

Es ist Andrews (1869) gelungen, alle diese Erscheinungen bei einer und derselben gasförmigen Substanz, beim Kohlendioxyd nachzuweisen. Abb. 44 zeigt uns ein Druckvolumdiagramm dieses Gases in verschiedenen Temperaturgebieten. Betrachten wir zunächst die oberste Isotherme, nämlich die von 48° . Hier herrscht das Gasgesetz, denn wie man bemerkt, stellt die Kurve mit großer Annäherung eine gleichseitige Hyperbel vor.

Ein ganz verschiedenes Verhalten erblicken wir bei der untersten Isotherme von 13° . Ganz rechts sehen wir ein Stückchen von der Gaskurve, mit einem Male jedoch tritt ein Knickpunkt auf und der Druck bleibt trotz der bedeutenden Volumabnahme konstant: die Isotherme verläuft parallel zur v -Achse.

Dieser konstante Druck ist der Dampfdruck des Kohlendioxyds bei 13° . Dieses Gebiet ist das der gesättigten Dämpfe, von welchem wir oben beim Wasserdampf gehört haben. Der neue Knickpunkt links zeigt uns an, daß kein



Kohlendioxydisoothermen n. Andrews

Abb. 44.

Dampf mehr vorhanden ist und das ganze Volumen von flüssiger Kohlensäure ausgefüllt wird. Dementsprechend steigt die Isotherme von hier ab ganz steil in die Höhe. Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei $21,5^\circ$ an, mit dem Unterschiede, daß hier das Gebiet der gesättigten Dämpfe bedeutend schmaler geworden ist, und wir finden, daß diese Abnahme mit steigender Temperatur immer mehr zunimmt, bis endlich bei $31,1^\circ$ gar kein Sättigungsgebiet mehr auftritt und das Gas seinem ganzen Volumen nach verflüssigt wird. Diese Temperatur ist somit für Kohlendioxyd die kritische. Oberhalb derselben läßt sich dieses Gas, wie man aus dem Diagramm sofort ersieht, bei Herstellung noch so hoher Drucke nicht verflüssigen. Die kritische Isotherme berührt in diesem Punkte die in der Zeichnung sichtbare gestrichelte Kurve, die das Sättigungsgebiet umschließt und die wir Sättigungskurve nennen wollen. Im kritischen Punkte haben also gesättigter Dampf und Flüssigkeit das gleiche Volumen, sie sind gleich dicht, kurz identisch; jeder Unterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit hat aufgehört. Erhitzen wir eine Flüssigkeit auf ihre kritische Temperatur, so wird, sobald sich der kritische Druck eingestellt hat, der Meniskus der Flüssigkeit ganz verschwinden, als Zeichen dessen, daß sie kontinuierlich in den gasförmigen Zustand übergeführt wurde.

Man pflegt den Zustand oberhalb der kritischen Isotherme den Gaszustand zu nennen, rechts von der Sättigungskurve Dampf und links von ihr Flüssigkeit. Es bedarf keiner besonderen Erörterung, daß diese Bezeichnungen rein willkürlicher Art sind. Da wir einen Punkt kennen, in welchem jeder Unterschied zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustand aufhört, so müssen beide als verschiedene Formen eines und desselben Zustandes, nämlich des fluiden, angesprochen werden. Je nach dem Außendruck ist bei der kritischen Temperatur eine Masse bald homogen flüssig, bald homogen gasförmig. Es ist der Gedanke recht naheliegend, daß es unter diesen Umständen eine Gesetzmäßigkeit geben muß, die beiden Zuständen Rechnung trägt, d. h. sowohl für den flüssigen, als auch für den gasförmigen Zustand Gültigkeit besitzt. Will man ein ähnliches Gesetz, eine allgemeine Gleichung des fluiden Zustandes ausfindig machen, so dürfen wir nicht mehr bei rein empirischen Betrachtungen stehenbleiben, sondern müssen bestimmte Begriffe einführen, die uns gestatten, ein Bild vom inneren Bau der Materie zu entwerfen. Es gibt mehrere Möglichkeiten, um dieses Ziel zu erreichen, mindestens jedoch zwei, nämlich die Aufstellung von thermo-

Kritische Daten.

C°. Atm.

Substanz	t_k	p_k	v_k (Einheit = das Vol. d. Gases bei 0° 760 mm)
Äther	197,0	35,768	0,01584 (Batelli)
Äthylalkohol	243,6	62,76	0,00713 (Ramsay und Young)
Aldehyd	181,5		(van der Waals)
Chlor	141,0	83,9	(Dewar)
Essigsäure	321,6	57,11	0,0066 (Young)
Kohlendioxyd	30,92	77,0	0,0066 (Andrews)
	31,35	72,9	
Methylalkohol	240,0	78,63	(Young)
Sauerstoff	—118,0	50,0	(v. Wröblewsky)
Schwefelwasserstoff	100,0	88,7	(Olszewsky)
Wasserdampf	364,3	194,61	0,003864 (Batelli)
Wasserstoff	—243 bis		(Dewar)
	—241		

dynamischen Betrachtungen, ferner die Annahme, daß die Materie aus kleinsten Teilchen, Atome, bzw. Moleküle genannt, aufgebaut ist. Die thermodynamische Theorie soll uns erst im letzten Abschnitt beschäftigen. Auch die Atomhypothese, sowie die Molekulartheorie können erst später entwickelt werden, indessen wollen wir bereits hier die Vorstellung annehmen, wonach alles, was wir mit dem Namen Materie bezeichnen, diskontinuierlich beschaffen ist, d. h. aus kleinen, selbständig existierenden, weiter nicht teilbaren Teilchen aufgebaut, die wir als Moleküle bezeichnen.

Die kinetische Theorie.

Die Vorstellung, daß die gasförmigen Stoffe aus Molekülen bestehen, die sich wie starre und dennoch absolut elastische Kügelchen verhalten, ist schon recht alt und stammt von Bernoulli (1738). Ansehen gewann sie jedoch erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts, als Clausius in der Bewegung dieser kleinen Teilchen zugleich die Brücke zwischen mechanischer Energie und Wärme fand, eine Anschauung, die durch weitere geistvolle Untersuchungen von Maxwell, Boltzmann u. a. eine Vervollkommnung erhielt.

Wir stellen uns also vor, daß die Moleküle eines Gases absolut elastische Kügelchen sind, die außerdem im Vergleich zum Volumen des Gases zunächst bloß einen sehr geringen, vernachlässigbaren Raum für sich in Anspruch nehmen, sich fortdauernd in fortschreitender Bewegung befinden. Es sei hier gleich bemerkt, daß neben dieser Translationsbewegung man noch Rotationsbewegungen der Moleküle, ferner auch schwingende Bewegungen der chemischen Atome innerhalb des Moleküls, soweit nämlich mehratomige Gase in Frage kommen, annehmen muß, doch spielen diese Bewegungsarten bei unseren jetzigen Betrachtungen keinerlei Rolle und kommen erst bei der Behandlung der inneren Energie der Moleküle in Frage. Da wir gegenwärtig nur die durch den Druck sich nach außen kundgebende Energie in Erwägung ziehen, müssen wir nur mit der Translationsbewegung der Teilchen rechnen.

Es sei die Masse eines solchen Moleküls m und ihre Zahl sei in der Volumeneinheit n . Ferner machen wir die Annahme, daß sich alle diese n Teilchen mit der Geschwindigkeit u fortbewegen. Die Bewegungsgröße eines Teilchens ist in diesem Falle nach den Gesetzen der Mechanik mu .

Für n Teilchen beträgt dieselbe nmu . Stößt das Teilchen an die Wand des Gefäßes, die wir uns senkrecht zur Bewegungsrichtung der Teilchen vorstellen wollen, so gibt es wegen seiner vollkommenen Elastizität jener von seiner Bewegungsgröße nichts ab, sondern es kehrt die Bewegungsgröße einfach um, d. h. sie ändert ihr Vorzeichen. Ihre Änderung beträgt somit beim Anstoßen $mu - (-mu) = 2mu$. Für n Teilchen wird diese Größe $2nmu$ sein. Der Teildruck, den diese n Teilchen in der einen Dimension des Raumes auf die Flächeneinheit ausüben, ist daher

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2nmu^2 = \frac{1}{3} nmu^2.$$

(Der Bruch $\frac{1}{3}$ kommt daher, weil wir von den 3 zueinander senkrechten Dimensionen des Raumes auf eine beziehen; ferner ist bei der Ableitung zu berücksichtigen, daß die lebendige Kraft = $\frac{1}{2}$ · Bewegungsgröße · Geschwindigkeit.)

Die Annahme, daß alle n Teilchen die gleiche Geschwindigkeit besitzen, ist selbstredend unhaltbar, schon deshalb, weil die Teilchen unterwegs aneinander stoßen, so daß im allgemeinen alle denkbaren Geschwindigkeiten vorkommen werden. Maxwell hat jedoch auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung den Nachweis geliefert, daß wir wohl berechtigt sind, eine bestimmte

mittlere Geschwindigkeit anzunehmen, welcher wir, sozusagen einen statistischen Wert beimessen dürfen. Wenn die Statistik sagt, daß in einer Stadt $\frac{1}{3}$ aller Bewohner Arbeiter sind, so werden wir diese Behauptung kaum bestätigt finden, wenn wir auf der Straße gehend, willkürlich 3 Menschen herausgreifen. Bei 10 Menschen wird die Übereinstimmung bereits befriedigender sein, noch besser bei 100 Individuen und sie ist vollkommen, wenn wir alle Einwohner der Stadt berücksichtigen. Ähnlich verhält es sich mit den Molekülen. Je größer die Gruppe ist, die wir herausgreifen, um so genauer stimmt die angenommene mittlere Geschwindigkeit, deren mittleres Quadrat \bar{u}^2 ist. Es ist der Teildruck

$$p = \frac{1}{3} \cdot n m \bar{u}^2.$$

Es sei im Volumen v die Gesamtzahl der Teilchen N , so ist $n = N/v$ und folglich

$$p v = \frac{1}{3} \cdot N m \bar{u}^2.$$

Weil aber $N m$ nichts anderes ist als die Masse der in Rechnung gezogenen Moleküle, die wir mit M bezeichnen, so ist

$$p v = \frac{1}{3} \cdot M \bar{u}^2;$$

wenn wir diese Gleichung wie folgt schreiben:

$$p v = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} M \bar{u}^2,$$

so heißt dies in Worten ausgedrückt: das Produkt von Druck (pro Flächeneinheit verstanden) und Volumen ist gleich dem $\frac{2}{3}$ Teile der mittleren lebendigen Kraft der Masse aller Moleküle.

Andererseits sagt uns das Gesetz von Boyle, daß das Produkt $p v$ bei konstanter Temperatur unveränderlich ist. Folglich ist auch die lebendige Kraft (kinetische Energie) der Moleküle konstant, d. h. unabhängig von der Verdünnung des Gases und wird nur durch die Temperatur bestimmt. In der Sprache der mechanischen Wärmetheorie (Thermodynamik) heißt dies so viel, daß der Energieinhalt eines Gases unabhängig von der Verdünnung ist.

Das Gesetz von Avogadro.

Gewisse, erst in späteren Kapiteln (S. 287) näher entwickelbare Erscheinungen auf dem Gebiete der chemischen Umwandlung der Gase haben Avogadro im Jahre 1811 auf den Gedanken gebracht, daß gleiche Volumina jedes Gases, unabhängig von seiner chemischen Natur, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele kleinste Teilchen, d. h. Moleküle, enthalten müssen. Diese nach dem Entdecker benannte Hypothese ist in der Folgezeit eine der fruchtbarsten Lehren in den Naturwissenschaften geworden und eine der wichtigsten Fundamente unserer heutigen Chemie.

Es ist uns bekannt, daß das Volumen eines Gases die Funktion zweier Veränderlichen, des Druckes und der Temperatur ist: $v = f(p, T)$. Haben wir also für diese zwei Größen einen bestimmten Wert festgelegt, so ist das Volumen auch bestimmt. Die Gleichung der Funktion ist das uns ebenfalls geläufige Gasgesetz $p v = r T$, und hieraus ist $v = r T/p$. Wollten wir nun durch Einsetzung von p und T , für die wir 760 mm Hg, bzw. 0°C als Normaldruck und Normaltemperatur bestimmen, aus dieser Gleichung v berechnen, so wären wir vorläufig in großer Verlegenheit, denn wir kennen den Wert von r noch nicht, das wir bisher als eine universelle Konstante hingestellt haben. Wir müssen daher zunächst für r einen bestimmten Wert festsetzen und dies

erreichen wir durch Bestimmung des Gewichtes des Gases, das wir bei 0° unter 760 mm bringen. Erst durch Festlegung der beispielsweise in Grammen ausgedrückten Gewichtsmenge wird r eine zahlenmäßig ausdrückbare Konstante. Es ist ja klar, daß wir von vornherein jede beliebige Gewichtsmenge bei 0° unter 760 mm Druck bringen können.

Bei der Beantwortung der Frage, welches Gewicht wir für ein Gas wählen sollen, lassen wir uns von gewissen Gesichtspunkten der Atomtheorie leiten, aus der ja auch das Avogadro'sche Gesetz hervorgegangen ist. Sobald wir nämlich diese Gewichtsmenge für ein einziges ideales Gas festgesetzt haben, ist es auch für alle übrigen Gase dieser Art bestimmt, weil wir ja im Sinne der Hypothese von Avogadro in gleichen Volumina verschiedener Gase bei gleichen Außenbedingungen (Druck, Temperatur) gleichviel Teilchen oder Moleküle voraussetzen. Die Atomtheorie zwingt uns, für Sauerstoff das Gewicht von 32 Grammen anzunehmen. Diese Menge aber nimmt bei 0° , 760 mm, das Volumen von 22,4 Litern ein. Diese bezeichnen wir ein für alle Male als Normalvolumen, das mit dem Normaldruck und Normaltemperatur zusammen die Normalbedingungen bildet.

Um Wasserstoffgas unter Normalbedingungen zu bringen, müssen wir 2,016 Gramme abwägen, oder, was einerlei ist, 2,016 g Wasserstoff nehmen bei 0° , 760 mm das Volumen von 22,4 l ein. Für Kohlenoxyd, CO , beträgt diese Gewichtszahl 28 g, für Kohlendioxyd, CO_2 , 44 g; Chlorwasserstoff, HCl , 36,458 g usw.

Zur Erläuterung sei hinzugefügt, daß das Gesetz von Avogadro nur dann unbeschränkte Gültigkeit hätte, wenn alle diese Gase sich wirklich als ideale Gase verhielten, d. h. dem Gasgesetz ohne Einschränkung Folge leisteten. Dies ist aber, wie wir bereits vernommen haben, keineswegs der Fall, denn nicht alle oben erwähnten Gase nehmen bei 0° und 760 mm wirklich 22,4 l ein, sondern um eine Kleinigkeit mehr, bzw. weniger. Diese Abweichung kann jedoch, wie wir gleich unten hören werden, recht gut erklärt werden, und wir sind auch in der Lage festzustellen, welches Volumen die vom Gasgesetz abweichenden Gase einnehmen würden, falls sie sich ideal verhielten. Die solchermaßen vorgenommene Korrektur ergibt aber Zahlen, die voneinander praktisch nicht mehr abweichen und im Mittel 22,4 l betragen.

Da nun nach dem Avogadro'schen Gesetz 32 g Sauerstoff ebenso viele kleinste Teilchen (unter Normalbedingungen) enthalten, wie beispielsweise 2,016 Wasserstoff, so muß sich auch ein einzelnes Teilchen beider Gase so verhalten, wie $32 : 2,016$, ohne Rücksicht auf den Umstand, daß wir a priori gar nicht wissen können, wie groß die wirkliche Anzahl dieser Teilchen in 22,4 l ist. Wir wollen die wirkliche Teilchenzahl mit der unbekanntem Größe N , Avogadro'sche Zahl genannt, bezeichnen. Das Gewicht eines einzelnen kleinen Teilchens wäre bei Sauerstoff offenbar $32/N$ Gramm, bei Wasserstoff $2,016/N$, usw. Da N eine sehr große Zahl ist, wäre das Rechnen mit diesen kleinen Größen schon aus diesem Grunde unbequem, abgesehen davon, daß wir N vorläufig noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt haben und hier noch ein Problem der modernen Physik offen liegt (über Versuche, die auf eine Ermittlung der Avogadro'schen Zahl N ausgegangen sind, siehe weiter unten). Es ist folglich viel gegebener, statt der Gewichte der reellen Moleküle ihr Multiplicum mit N als Molekulargewichte zu bezeichnen, weil doch in letzter Hinsicht alles auf Verhältniszahlen herauskommt, und es einerlei ist, ob wir für das Verhältnis der Molekulargewichte des Sauerstoffs und Wasserstoffs $32 : 2,016$ oder aber $32/N : 2,016/N$ setzen.

Was wir also in der Zukunft Molekulargewicht nennen werden, ist gar nicht das Gewicht des wirklichen Moleküls, d. h. jenes kleinen Teilchens mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{u} , sondern das Grammgewicht der Summe sämtlicher Teilchen in 22,41 l. Dieses Gewicht heißt zum Unterschiede vom wirklichen Molekulargewicht Grammmolekulargewicht oder abgekürzt Grammol (auch Grammolekül). 1 Grammol Sauerstoff = 32 g.

Einführung der Gaskonstante.

Wir sind weiter oben zur Zustandsgleichung der Gase gelangt, die in der Form

$$p v = r T$$

die Tatsache zum Ausdruck bringt, daß das Produkt $p v$, das, wie schon erwähnt, die Dimensionen einer Energie, der Volumenergie, besitzt, der Temperatur proportional ist. Die Proportionalitätskonstante r haben wir als eine universelle Konstante bezeichnet, da

$$r = \frac{p' v'}{273},$$

und wir noch die Menge des Gases in Gewichten bestimmen müßten, um der Konstante einen bestimmten Zahlenwert zu verleihen. Zu diesem Zweck wählen wir das Grammmolekulargewicht, welches bei $T = 273^\circ$ ($t = 0^\circ$) das Volumen 22,41 l einnimmt. Erst hierdurch haben wir der Konstante r einen bestimmten Wert R gegeben, welcher $= 1 \cdot \frac{22,41}{273} = 0,08207$ beträgt. R bezeichnen wir in Zukunft als Gaskonstante.

Wir können R auch in absoluten Maßeinheiten ausdrücken. Statt 1 Atm. als Druckeinheit und 1 l als Volumeneinheit wählen wir für erstere 1 dyn pro qcm, für letztere aber 1 ccm. In diesem Falle ist

$$R = 76 \cdot 13,596 \cdot 981 \cdot \frac{22,41}{273} = 83,19 \cdot 10^6 \text{ Erg.}$$

Unsere Zustandsgleichung gewinnt also die Form:

$$p v = R T = 0,08207 T.$$

Da aber $p v$ die Dimensionen einer Arbeit besitzt, so wird, wenn wir als Arbeitseinheit die Grammc calorie einführen

$$R = 83,19 \cdot 10^6 : 41,89 \cdot 10^6 = 1,985 \text{ cal. (1 cal. = 41,89 Erg.)}$$

Zwischen dem Molekulargewicht M einer gasförmigen Substanz und ihrer Dichte gibt es nach dem Gesagten keinen Wesensunterschied. Beide werden definiert als die Grammgewichte eines bestimmten Volums unter Normalbedingungen von Druck und Temperatur.

Zu unserer aus der kinetischen Theorie abgeleiteten Formel

$$p v = \frac{\frac{2}{3} M \bar{u}^2}{2},$$

zurückkommend, wo wir nunmehr unter M das Grammmolekulargewicht zu verstehen haben, sehen wir, daß die Beziehung gilt:

$$\frac{\frac{2}{3} M \bar{u}^2}{2} = R T.$$

Diese Gleichung besagt somit, daß die mittlere lebendige Kraft des Grammküls mit der Temperatur in direkter Proportionalität steht. Erhöhen wir die Temperatur eines Gases, führen wir ihm Wärme zu, so wird jedem Grad Erhöhung ein bestimmter Zuwachs der kinetischen Energie entsprechen, und wir sehen in dieser außerordentlich wichtigen Beziehung eine Brücke zwischen Wärme und mechanischer Energie in einem gasförmigen System geschlagen, ja wir dürfen die Annahme machen, daß die einem Gase zugeführte Wärmeenergie, welche den Energieinhalt desselben vermehrt, in diesem der Hauptsache nach als Translationsenergie der Teilchen enthalten ist. Bei einatomigen Gasen ist dies restlos der Fall; bei mehratomigen dagegen wird ein Teil der zugeführten Energie für die Bewegung der Atome innerhalb des Moleküls verwendet, wie schon oben erwähnt wurde.

Die Ausströmungsgeschwindigkeiten der Gase (Effusion).

Bringen wir ein Gas in ein Gefäß, das durch eine kleine Öffnung mit einem zweiten, evakuierten Gefäß verbunden ist, so ist die Anzahl der Teilchen, die in der Zeiteinheit durch die Öffnung hinausströmt ihrer Geschwindigkeit proportional. Diese aber können wir aus der obigen Formel berechnen. Es ist

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Die Ausströmungsgeschwindigkeiten zweier Gase, u_1 und u_2 verhalten sich somit umgekehrt, wie die Quadratwurzeln aus ihren Molekulargewichten, folglich auch nach dem oben Gesagten, umgekehrt, wie die Quadratwurzeln aus ihren Dichten:

$$u_1 : u_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1} = \sqrt{d_2} : \sqrt{d_1}.$$

Dieses von Graham (1846) gefundene Gesetz wurde später von Bunsen dahin ergänzt, daß es bei der Ausströmung eines Gases in einen gaserfüllten Raum gleichfalls Gültigkeit besitzt.

Daß diese Übereinstimmung der kinetischen Theorie mit experimentell gefundenen Erscheinungen, wie es hier im Falle der Effusion vorliegt, die große Leistungsfähigkeit dieser Vorstellung, sowie der Avogadro'schen Lehre, bekräftigen, liegt auf der Hand. Eine weitere schöne Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt sich in der Frage der spezifischen Wärme der Gase. Wir wollen diese Frage hier kurz streifen.

Die spezifische Wärme der Gase.

Es wurde zuvor erwähnt, daß die einem einatomigen Gase, bei welchem also die innere Energie der Moleküle ganz außer Erwägung steht, zugeführte Wärme zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Teilchen, ihrer lebendigen Kraft, verwendet wird. Wir finden die Wärmeenergie als kinetische Energie wieder.

Die spezifische Wärme einer Substanz sagt uns, welche Wärmemenge (in Calorien ausgedrückt) wir zuführen müssen, um 1 g derselben von der Temperatur t° auf $(t+1)^\circ$ zu bringen. Wir bezeichnen sie mit c . Wenn wir also M g von t_1° auf t_2° erwärmen, so teilen wir dem Stoff die Wärmemenge $Mc(t_2 - t_1)$ mit.

Bei einem gasförmigen Stoff kann diese Erwärmung von t_1° auf t_2° auf zwei Arten vor sich gehen. Entweder lassen wir das Gas sich ausdehnen, so daß der Druck konstant bleibt, wogegen das Volumen von v_1 auf v_2 steigt oder

aber wir sorgen dafür, daß letzteres unverändert erhalten bleibt, in welchem Falle sodann der Druck von p_1 auf p_2 ansteigen wird.

Auf Grund der kinetischen Theorie können wir leicht die spezifische Wärme c_p eines Gases bei konstantem Druck und c_v , die bei konstantem Volumen berechnen. Daß diese beiden nicht gleich sein können, werden wir schon im voraus erwarten dürfen, denn beim Erwärmen unter konstantem Druck dehnt sich das Gas aus und leistet hierbei eine bestimmte Arbeit, die ebenfalls in Form von Wärme zugeführt werden muß, ein Umstand, der beim Erwärmen bei konstantem Volumen fortfällt. Also wird c_p bei einem einatomigen Gase bedeutend größer sein als c_v .

Bei der Erwärmung von 1 Gramm (M) Gas von t_1° auf t_2° bei konstantem Volumen erhöhen wir die kinetische Energie der Teilchen von $\frac{1}{2} M u_1^2$ auf $\frac{1}{2} M u_2^2$; also ist die zugeführte Wärmemenge

$$M c_v (t_2 - t_1) = \frac{1}{2} \cdot M (u_2^2 - u_1^2) \quad (1)$$

Arbeiten wir dagegen bei konstantem Druck, so wird dem Gase außerdem noch eine bestimmte Energiemenge E in Form von Wärme zugeführt, um die bei der Ausdehnung vom Volumen v_1 auf v_2 notwendige Arbeit leisten zu können. Also ist

$$M c_p (t_2 - t_1) = M c_v (t_2 - t_1) + E. \quad (2)$$

Den Wert von E aber können wir ermitteln. Da wir das Gas beim konstanten Druck p auf v_2 sich ausdehnen lassen, so ist die Arbeitsleistung:

$$E = p(v_2 - v_1).$$

Wir haben ja oben vernommen, daß das Produkt Druck · Volumen die Dimension einer Arbeit besitzt. Es ist nun

$$p v_1 = \frac{1}{3} M u_1^2$$

und

$$p v_2 = \frac{1}{3} M u_2^2,$$

folglich

$$E = p(v_2 - v_1) = \frac{1}{3} M (u_2^2 - u_1^2) = \frac{2}{3} M c_v (t_2 - t_1).$$

Also ist

$$M c_p (t_2 - t_1) = M c_v (t_2 - t_1) + \frac{2}{3} M c_v (t_2 - t_1),$$

somit

$$c_p = c_v + \frac{2}{3} c_v,$$

oder

$$c_p = 1,67 c_v. \quad (3)$$

In Worte gefaßt: Die spezifische Wärme bei konstantem Druck ist das 1,67fache der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen. Diese theoretische Schlußfolgerung steht mit dem Experiment in überraschendem Einklange. Alle einatomigen Gase, vor allem Quecksilberdampf¹⁾, ferner die sog. Edelgase der Atmosphäre (Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon (Rayleigh und Ramsay) besitzen $\frac{c_p}{c_v} = 1,67$. Bei mehratomigen Gasen ist dieser

Quotient kleiner als 1,67, und nähert sich im allgemeinen der Einheit um so rascher, je mehr Atome das Molekül enthält.

Wir sind in der Lage, die spezifische Wärme des Gramms eines einatomigen Gases zu berechnen. Oben (S. 90) sah man, daß

$$p v = \frac{1}{3} M u^2 = R T = 1,985 T \text{ cal} \quad (4)$$

¹⁾ Kundt und Warburg, Pogg. Annal. 157, 353 (1876).

ist. Ist c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, so ist offenbar $M c_v$ die spezifische Wärme eines Grammols. Aus Gleichung (1) ersehen wir, daß

$$M c_v = \frac{1}{2} M (u_{i_2}^2 - u_{i_1}^2),$$

wenn wir $t_2 - t_1 = 1$ setzen, weil sich doch die spezifische Wärme auf eine Temperaturerhöhung um 1°C bezieht. Aus Gleichung (4) aber geht hervor, daß

$$M c_v = \frac{1}{2} (M u_{i_2}^2 - M u_{i_1}^2) = \frac{3}{2} \cdot 1,985 (T_2 - T_1) \text{ cal},$$

nud weil auch $T_2 - T_1 = 1$ ist, so ist

$$M c_v = \frac{3}{2} \cdot 1,985 \text{ cal} = 2,98 \text{ cal}.$$

Folglich beträgt die grammolekulare spezifische Wärme eines einatomigen Gases 2,98, abgerundet 3 cal. Auch diese theoretische Konsequenz steht mit der Erfahrung in vollster Übereinstimmung. Die zuvor erwähnten einatomigen Gase besitzen in der Tat die spezifische Wärme 3 in jedem Temperaturintervall. Die 3 cal pro Mol werden bei diesen Gasen ausschließlich zur Vergrößerung der Translationsenergie, der lebendigen Kraft der geradlinigen Fortbewegung der Teilchen in den drei Dimensionen des Raumes verwendet. Die Teilchen dürfen sich daher gegenseitig nicht noch in Rotationsbewegungen versetzen, denn diese würde weitere Energiemengen verschlingen und die spezifische Wärme müßte in diesem Falle mehr als 3 cal betragen. Dies ist nun in der Tat bei den zwei- und mehratomigen Gasen der Fall, die spezifische Wärmen von ca. 5 bzw. 6 Calorien besitzen. Zu ersteren gehören Sauerstoff O_2 , Stickstoff N_2 , Wasserstoff H_2 , Chlorwasserstoff HCl , Kohlenoxyd CO , Stickoxyd NO , usw. Die beiden Atome dieser Gase vollführen um das Zentrum des Moleküls Rotationsbewegungen, die pro Mol eine bestimmte Energiemenge für sich beanspruchen und die wir sodann als innere Energie im Molekül aufgespeichert wiederfinden.

Der Wert für c_p eines Grammols (somit $M c_p$) folgt einerseits aus der Formel

$$c_p = 1,67 \cdot c_v = 4,97 \text{ cal};$$

andererseits können wir das Plus an äußerer Arbeitsleistung auch der Gleichung

$$p v = R T = 1,985 T \text{ cal}$$

entnehmen, weil ja die Arbeitsleistung eines Grammols bei konstantem Druck pro Grad $=R$ sein muß. Daher ist:

$$M c_p = 1,985 + 2,985 = 4,97 \text{ cal}^1).$$

Die Behandlung der inneren Energie der mehratomigen Gase setzt thermodynamische Begriffskenntnisse voraus und soll daher erst im betreffenden Abschnitt erfolgen.

Weitere Ergebnisse der kinetischen Theorie.

Wir haben vernommen, daß die Grundlage der kinetischen Gastheorie in der Annahme von vollkommen elastischen Teilchen besteht, die mit einer mehrere hundert Kilometer pro Sekunde betragenden Geschwindigkeit sich in allen Dimensionen des Raumes fortbewegen. Clausius verglich die Moleküle mit kugelförmigen Bällen. Es ist nun verständlich, daß diese kleinen Kügelchen auf ihren Wegen miteinander dauernd in Zusammenstöße geraten, so daß ein Molekül durch die immer wieder neu erhaltenen Stöße nach allen Richtungen des Raumes fortgeschleudert wird. So ist es erklärbar, daß Gase ver-

¹⁾ Aus den aufgestellten Formeln ergibt sich für $c_p - c_v = 1,99$ cal pro Mol.

schiedener Zusammensetzung sich miteinander zu einem homogenen Gemisch vermengen, ein Vorgang, der, wie schon erwähnt wurde, als Diffusion bezeichnet wird. Der leichte Wasserstoff und die schwere Kohlensäure diffundieren ineinander, so daß nach Ablauf einer gewissen Zeit ein gleichmäßig zusammengesetztes Gemisch beider Gase entsteht. Allein es erfordert jeder Diffusionsvorgang eine mehr oder weniger lange Zeit, was vielleicht dem ersten Anschein nach unverständlich ist, weil wir ja wissen, daß die Translationsgeschwindigkeit der Moleküle recht beträchtlich ist. Bedenken wir aber, daß jedes mit einer Geschwindigkeit einer Gewehrkegel fortbewegte Teilchen in der Zeiteinheit sounds oft mit anderen Teilchen zusammenstößt und gezwungen wird seine Richtung ebenso oft zu ändern, so wird uns die langsame Art des Diffusionsvorganges nicht weiter verwundern.

Clausius nahm weiterhin an, daß der Durchmesser der Moleküle so groß ist, wie die Entfernung der Mittelpunkte zweier aufeinanderstoßenden Moleküle, daß sich also die beiden Teilchen beim Anprall gegenseitig berühren. Nach Perrin¹⁾ stellen wir uns jedoch um das kugelförmige Teilchen eine mit ihm konzentrische Schutzhülle vor, so daß die größtmögliche Annäherung durch den Durchmesser dieser Schutzsphäre bestimmt ist. Die Annahme einer solchen Schutzhülle, die man z. B. sehr starken repulsiven Kräften zuschreiben darf, bietet manche Vorteile.

Das einzelne Molekül wird somit keineswegs den ganzen Raum v ausnützen können. Denken wir uns alle Teilchen stillstehend und nur ein einziges bewegt, so wird dieses von Molekül zu Molekül fortgeschleudert. Den Weg zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen nennen wir die freie molekulare Weglänge. Betrachten wir die Gesamtheit der Teilchen, so kommen wir an Hand ähnlicher statistischer Überlegungen, wie sie oben gemacht wurden, zum Begriff der mittleren freien molekularen Weglänge.

Wir haben soeben gehört, daß durch die Bewegung der Moleküle ein allmählicher Ausgleich einer etwaigen materiellen Verschiedenheit einzelner Gas-schichten, eine Diffusion, bewirkt wird. Eine weitere Schlußfolgerung sagt uns, daß ein gleiches Bestreben vorhanden sein muß, um die Abweichungen der Geschwindigkeiten, bzw. Bewegungsgrößen verschiedener Schichten auszugleichen. Denken wir uns zwei Schichten, in deren einer die Bewegungsgröße (Masse mal Geschwindigkeit) größer ist als in der zweiten, benachbarten. In diesem Falle wird jedes Teilchen, das aus der ersten in die zweite Schicht gelangt, von seiner Geschwindigkeit etwas den hier anwesenden Teilchen abgeben müssen, während diese an Bewegungsgröße reicher werden. Dieser Ausgleich führt zu einer vollständigen Homogenität der Bewegungsgrößen in den beiden Schichten und schließlich auch in der gesamten Gasmasse. Das Bestreben nach einem solchen Ausgleich kann mehr oder weniger groß sein, und je nachdem spricht man von einer geringeren, bzw. größeren inneren Reibung (Viscosität) eines Gases. Diese läßt sich auch experimentell bestimmen, und zwar durch folgende Anordnung. Man bringt in das Gas eine glattpolierte kreisrunde Scheibe, die um eine vertikale Achse sich dreht. Hängt man nun eine zweite, ähnliche Scheibe oberhalb der ersten an einem Torsionsfaden auf, so wird diese ebenfalls in drehende Bewegung versetzt. Die untere Scheibe reißt die unmittelbar anliegenden Gasteilchen mit sich. Hätte das Gas gar keine innere Reibung, so würde sich der hierdurch bedingte Geschwindigkeitsunterschied der Teilchen unendlich rasch ausgleichen. Dies ist aber nicht der Fall; es reißt vielmehr die erste Schicht eine

¹⁾ J. Perrin, Die Atome (übers. von A. Lottermoser). Dresden u. Leipzig 1914.

zweite mit sich usw., bis auch die obere Scheibe der Bewegung Folge leisten muß. Mit Hilfe dieser Anordnung läßt sich die innere Reibung bestimmen.

Zwischen der Viscosität eines Gases und der freien molekularen Weglänge fand Maxwell den Zusammenhang. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß die Wirkung eines Teilchens auf eine Schicht, in welche es eindringt, um so größer sein wird, von je weiter es kommt, d. h. je größer seine freie molekulare Weglänge ist. Auf eine ausführliche Behandlung dieser Frage können wir hier nicht weiter eingehen, wollen aber anführen, daß die mittlere freie molekulare Weglänge bei Sauerstoff und Stickstoff $0,1 \mu$ beträgt und das Doppelte für Wasserstoff. Dividieren wir die aus der Formel $p v = \frac{1}{3} M \bar{u}^2$ berechenbaren Wert von \bar{u} , der mittleren Geschwindigkeit, durch die freie molekulare Weglänge, so erhalten wir offenbar die Zahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Zusammenstöße im Molekül. Diese Zahl beträgt für die Luft ca. 5 Milliarden pro Sekunde.

Die Diffusion, sowie die innere Reibung eines Gases hängen somit von seiner freien molekularen Weglänge ab. Als eine dritte Funktion dürfen wir die Wärmeleitung in einem Gase betrachten. Wir haben bereits gehört, daß die einem Gase zugeführte Wärme als kinetische Energie der Teilchen wiederzufinden ist. Die Wärmeleitung aus einer Schicht in die andere besteht somit im Ausgleich der Differenzen in der lebendigen Kraft der Teilchen. Wir dürfen nach dem Gehörten drei Arten der Diffusion unterscheiden: Diffusion der Materie, der Bewegungsgröße und der lebendigen Kraft. Es ist klar, daß alle drei Erscheinungen miteinander untrennbar verbunden sind.

Die Ermittlung der Avogadroschen Zahl N .

Einer der Erfolge der kinetischen Gastheorie besteht in der Möglichkeit, die Zahl N , d. h. die Anzahl kleinster Teilchen in 1 Grammol, abzuschätzen, und es sei hier der Weg dazu wenigstens dem Wesen nach beschrieben. Wir haben zuvor vernommen, daß man aus der experimentell feststellbaren Größe der inneren Reibung eines Gases die freie molekulare Weglänge L nach Maxwell berechnen kann. Stellen wir uns vor, daß alle Moleküle, die im Volumen v des Grammols enthalten sind, in ihren Bewegungen plötzlich haltmachen müssen, bis auf ein einziges Teilchen, das weiterhin von Molekül zu Molekül sich fortbewegt. Es besitze die Schutzsphäre eines solchen Teilchens den Durchmesser D , und seine freie molekulare Weglänge sei L . Es wird somit das Teilchen in seinem Laufe einen Zylinder vom Volumen $\pi D^2 L$ beschreiben. Wenn sich alle N Teilchen fortbewegen, so wird die Summe aller dieser Zylinder $N \pi D^2 L = v^1$, dem Volumen eines Grammols, sein müssen. Da diese Gleichung zwei Unbekannte enthält, so ist noch eine weitere Gleichung erforderlich, um aus ihnen D und N zu ermitteln. Eine zweite Beziehung zwischen diesen beiden Größen ergibt sich aus dem Gesamtvolumen aller Schutzsphären, das nach der Formel des Kugelinhalts berechnet $N \frac{\pi D^3}{6}$ beträgt.

Gelingt es, diese Größe irgendwie zu bestimmen, so haben wir die gewünschte zweite Gleichung. Beim ersten Anblick scheint die Möglichkeit vorzuliegen, das nach der Verflüssigung des Gases erhaltene Flüssigkeitsvolumen mit dieser Formel gleichzusetzen. Diese Gleichung aber würde für D zu hohe Werte

¹⁾ Diese von Clausius stammende Gleichung wurde von Maxwell etwas modifiziert, welcher statt L den etwas höheren Wert $L\sqrt{2}$ einführte. Die theoretischen Gründe dafür mögen hier nicht weiter berührt werden.

ergeben, weil wir annehmen müssen, daß zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit gleichfalls Zwischenräume existieren. Zum Glück gibt uns die weiter unten aufgestellte Gleichung von van der Waals einen Aufschluß über den Wert von $N \frac{\pi D^3}{6}$, welchen Ausdruck wir B gleichsetzen dürfen, womit wir beide notwendigen Gleichungen zur Verfügung haben.

Am Schluß lassen wir einige Molekulargrößen einatomiger Gase folgen, die wir Perrin entnehmen.

Für Argon (Grammol = 40 g, Schutzsphäre $B = 7,5$ cm), $D = 2,85 \cdot 10^{-8}$, $N = 62 \cdot 10^{22}$.

Die Masse des Sauerstoffmoleküls ($O_2 = 32$ g) = $\frac{32}{N} = 52 \cdot 10^{-24}$ g, die des Wasserstoffmoleküls ($H_2 = 1,01$ g) = $1,6 \cdot 10^{-24}$ g usw.

Selbstverständlich besitzen diese Werte bloß auf eine angenäherte Richtigkeit Anspruch, weil ja die Gleichungen von Clausius, Maxwell und van der Waals ebenfalls nur eine angenäherte Gültigkeit besitzen.

Die Zustandsgleichung von van der Waals.

Wir haben S. 83 gehört, daß die meisten Gase bei höheren Drucken, sowie niederen Temperaturen dem Boyleschen Gesetz keine Folge leisten. Im ersteren Falle nimmt die Zusammendrückbarkeit des Gases ab, wie dies aus den $p v$ -Diagrammen S. 83 unmittelbar hervorgeht; bei niederen Temperaturen dagegen werden die Gase mehr zusammendrückbar, als dies dem Gasgesetz entsprechen würde.

Es ist leicht einzusehen, daß das Volumen v eines Gases nur so lange auch rechnerisch Genüge leistet, als das Eigenvolum (Innenraum) der Gesamtheit aller Moleküle im Vergleich zu v vernachlässigbar ist. Je weiter wir jedoch komprimieren, um so mehr macht sich jenes geltend, und wenn wir schließlich das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet haben, beträgt der Innenraum nach den Berechnungen von van der Waals den vierten Teil des Außenraumes. Wenn wir somit unsere molekularkinetischen Gesichtspunkte auf diese Fälle übertragen, so müssen wir zur Einsicht gelangen, daß das Volumen eine Korrektion im Sinne eines Abzuges erfordert, um den experimentellen Befunden Rechnung zu tragen. Durch solche Erwägungen gelangte van der Waals zur Gleichung

$$p(v - b) = RT.$$

Die Zahl b bedeutet hier das Vierfache des von den Molekülen eingenommenen Volums B . Somit ist $b = 4B$. b ist der Außenraum der Moleküle. Es ist dies der gleiche Raum, der oben als Schutzsphäre bezeichnet wurde.

Diese Korrektion besitzt bloß den Wert einer Annäherung, denn die Herleitung der Gleichung geschah unter der Annahme, daß die Moleküle eine Kugelform besitzen, was höchstens für die einatomigen Gase, wie Argon usw., richtig sein kann, nicht hingegen für die mehratomigen. Aus diesem Grunde gilt sie bei höheren Dichtigkeiten dieser Gase nicht.

Diese eine Korrektion genügt auch keineswegs. Die $p v$ -Diagramme zeigen, daß die Gase (mit Ausnahme von Wasserstoff) bei Erhöhung des Drucks anfangs leichter komprimierbar sind, als es dem Gesetz von Boyle entspricht, und erst später die umgekehrte Erscheinung aufweisen. Die $p v$ -Kurven gehen demnach durch ein Minimum. Um diesem Sachverhalt zu entsprechen, hat van der Waals die Molekularanziehung, d. h. die Kohäsion berück-

sichtigt. Während die im Innern der Gasmasse befindlichen Teilchen von den umgebenden Molekülen nach allen Richtungen gleich stark angezogen werden, so daß keine resultierende Kraft sich fühlbar macht, werden die Teilchen der äußersten Grenzschicht mit einem bestimmten Druck nach innen angezogen, welcher dem äußeren Druck p hinzuzufügen ist. Dieser Umstand bewirkt, daß das Gas zusammendrückbarer wird. Bei der mathematischen Formulierung dieser Erwägungen wurde angenommen, daß die Anziehung dem Quadrate der Dichte proportional, also dem Quadrate des Volums umgekehrt proportional sei. Das zum Druck p hinzuzufügende Glied wird daher die Größe a/v^2 besitzen, wo a eine vom Volum unabhängige Konstante zu bedeuten hat. Die Zustandsgleichung gewinnt also die Form:

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT.$$

Unter a kann man auch die Kohäsion des Mediums verstehen, die ihren Einfluß proportional dem Quadrate der Dichte ausübt.

Um die Bedeutung der zur Zustandsgleichung der Gase neu hinzugefügten Glieder zu verstehen, untersuchen wir zunächst den Einfluß des Gliedes a/v^2 . Zu diesem Zweck sehen wir vorläufig vom Korrektionsglied b ab und schreiben die Gleichung in der Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT, \quad \text{oder} \quad pv = RT - \frac{a}{v}.$$

Wenn das Volum sehr groß ist, wird das Glied a/v verschwindend klein, so daß das Produkt $pv = RT$ gesetzt werden darf, das Gesetz von Boyle also gültig ist, wie dies ja der Wirklichkeit entspricht. Wird dagegen das Gas komprimiert, so läßt sich der Quotient a/v nicht mehr vernachlässigen und muß von RT abgezogen werden. Das Produkt pv wird demnach kleiner, als es dem Gasgesetz entspricht, was bei gegebenem Druck p mit einer größeren Zusammendrückbarkeit des Gases gleichbedeutend wäre. Allein es macht sich auch der Einfluß von b , und zwar in entgegengesetztem Sinne, geltend. Er tritt besonders bei sehr hohen Kompressionen hervor und bewirkt, daß das Gas schwerer zusammendrückbar wird, als es das Gesetz von Boyle erfordert.

Während also im ersten Stadium der Kompression das Gas sich stärker zusammendrücken lassen wird (vorwaltender Einfluß des Gliedes a/v^2), wird bei sehr hohem Druck der entgegengesetzte Fall eintreten infolge Vorwaltens des Gliedes b . (Es ist klar, daß a/v^2 niemals größer werden kann als b , weil doch der Grenzwert von v durch b gegeben ist.)

Um die Abweichung bei tiefen Temperaturen mit Hilfe dieser Zustandsgleichung zu interpretieren, denken wir uns das Gas bei konstantem Volumen abgekühlt. Weil p immer kleiner wird, a/v^2 aber konstant bleibt, wird der Einfluß des ersteren neben p immer stärker hervortreten. Die Folge ist, daß das Gas stärker kompressibel sein wird, als es einem idealen Gase entspricht.

Selbstverständlich werden alle diese Überlegungen nur dann von Wert sein, wenn für jede Substanz zwei Konstanten a und b sich auffinden lassen, welche nach Einsetzung in die obige Zustandsgleichung dieser bei jedem Wert von p , v und T , wenigstens angenähert, Genüge leisten. Diese Möglichkeit wurde durch die Erfahrung in befriedigender Weise bestätigt. Man kann die beiden Konstanten numerisch bestimmen, indem man eine Serie von Isothermen beobachtet, die zusammengehörigen Werte für p , v und T ermittelt und beispielsweise aus zwei Gleichungen die beiden Unbekannten a und b berechnet.

Wie man bemerkt, besitzt die Zustandsgleichung von van der Waals nicht die stereotype Form jener für ideale Gase. Sie zieht im Gegenteil den individuellen Charakter des Gases mit in Betracht, und zwar durch Wahl der geeigneten Konstanten, die offenbar von der chemischen Beschaffenheit des Gases abhängig sind. Dafür gibt sie aber dem Verhalten der Gase im Bereiche einer sehr weiten Variationsmöglichkeit des Druckes, des Volums und der Temperatur einen genügenden Ausdruck. Ja, sie veranschaulicht sogar in leidlicher Annäherung den flüssigen Zustand, wie wir weiter unten sehen werden, wo wir diesen näher untersuchen.

Die aus der Zustandsgleichung von van der Waals konstruierten Isothermen.

Wählen wir als Beispiel das Kohlendioxyd, dessen Isothermen Andrews empirisch ermittelt hat, und die wir auf S. 85 in Form eines Diagramms abgebildet finden. Wir wollen jetzt die Isothermen auf Grund der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

konstruieren und diese mit den empirischen von Andrews vergleichen. Schon im voraus müssen wir eine gewisse Übereinstimmung erwarten, weil wir ja wissen, daß obige Gleichung sowohl für ein homogenes Gas, als auch für eine homogene Flüssigkeit Gültigkeit besitzen muß. Van der Waals berechnete bei Kohlendioxyd $a = 0,00874$, $b = 0,0023$, und zwar für 1 g Gas bei 1 Atm.

Druck. In diesem Falle haben wir rechts statt RT den Wert $\frac{R}{M} T$, wenn M das Grammolekulargewicht des Kohlendioxyds ist. Wir gelangen auf diese Weise zur Formel

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2}\right)(v - 0,0023) = 1,00646 \frac{273 + t}{273}.$$

Berechnet man nunmehr bei verschiedenen Temperaturen die zu bestimmten (gegebenen) Volumen v gehörigen Werte von p nach der aus der obigen sich ergebenden Gleichung

$$p = \frac{1,00646}{v - 0,0023} \cdot \frac{273 + t}{273} - \frac{0,00874}{v^2},$$

so erhält man beim Eintragen dieser Werte in ein Koordinatensystem die der gewählten Temperatur entsprechende Kurve, bekanntlich Isotherme benannt. Abb. 45 zeigt uns eine große Anzahl derselben.

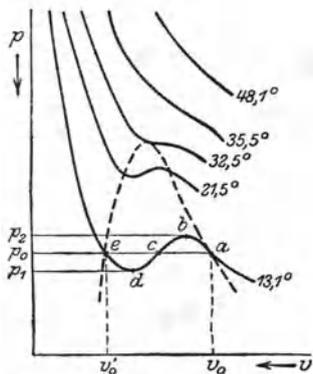


Abb. 45. Kohlendioxydisothermen nach der Gleichung von van der Waals konstruiert.

Was uns sofort auffällt, ist der große Unterschied in der Kurvengestalt bei Andrews Isothermen und den hier vorliegenden, besonders bei niederen Temperaturen, z. B. 13,1°, ferner 21,5° bis 32,5°, also bis zur berechneten kritischen Temperatur von Kohlendioxyd. Wenn wir die Isotherme von 13,1° genauer in Augenschein nehmen, so erkennen wir, daß nach Erreichen des Druckes p_0

(bei v_0), welcher dem Dampfdruck der Kohlensäure bei dieser Temperatur entspricht, dieser nicht konstant bleibt wie bei Andrews, was ja im Sättigungsgebiet der Fall sein sollte, sondern bis zu einem Maximum p_2 weiter steigt. Nun

tritt eine ganz eigenartige Erscheinung auf: Bei weiterer Kompression vermindert sich der Druck bis zu einem Minimum p_1 , erreicht dann wieder den Dampfdruck p_0 , um von hier aus steil anzusteigen. Da eine zur v -Achse parallele Gerade die Kurve in drei Punkten schneidet, so wird jeder Wert von p dreimal, d. h. bei drei verschiedenen Volumen erreicht. Ein solches Verhalten geht aus der zuletzt aufgeschriebenen Gleichung direkt hervor, da diese, wie wir sehen, in v dritten Grades ist. Eine Funktion dritten Grades besitzt nach dem auf S. 26 Gehörten die Eigenschaft, daß zu jedem y drei verschiedene x -Werte gehören, oder anders, jeder Wert der Funktion wird dreimal erreicht, auch der Wert 0. Jetzt ergibt sich für uns noch die Frage, wie wir diese mathematische Tatsache auch physikalisch deuten sollen. Wie wir aus dem Diagramm von Andrews entnehmen, folgt die experimentell aufgenommene Kurve keineswegs der theoretischen, sondern bleibt von a bis e der Abszisse parallel. Die Deutung des Kurvenstückes ab läßt sich physikalisch recht gut interpretieren. Dieses Gebiet veranschaulicht die übersättigten Dämpfe. Es entspricht der übersättigte Dampf in seinem Verhalten der Fortsetzung des Dampfzustandes vor der Sättigung, d. h. vor Erreichen von p_0 . Ebenso ist das Kurvenstück de erklärbar, wenn wir annehmen, daß es einer überhitzten Flüssigkeit entspricht. In der Tat lassen sich ja Flüssigkeiten leicht überhitzen, in welchem Falle ihr Dampfdruck geringer ist, als es die betreffende Temperatur wirklich erfordert. Während sich also diese beiden Kurventeile auch physikalisch verwirklichen lassen, ist dies beim Kurvenstückchen bd nicht möglich. Wie wir sehen, entspricht hier einer Volumverringerung eine Druckabnahme, ein unrealisierbarer Zustand, den man als labilen Zustand bezeichnet hat.

Wir wollen indessen die Theorie der labilen Zustände hier nicht weiter verfolgen, dafür aber das Diagramm wieder betrachten und feststellen, daß die drei Punkte gleichen Druckes, nämlich a , c und e , bei Erhöhung der Temperatur einander immer näher und näher rücken und schließlich beim kritischen Punkt völlig zusammenschmelzen. Bei Temperaturen, die die kritische übersteigen, gehört zu jedem Wert von p (ein Intervall $p_1 p_2$) nur ein Wert von v ; unterhalb der kritischen Temperatur hingegen drei verschiedene Werte.

Die Eigenschaften des kritischen Punktes und die analytische Herleitung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände.

Der kritische Punkt muß sich nach dem oben Gesagten auch analytisch leicht bestimmen lassen, wenn wir in Rücksicht ziehen, daß die drei Punkte p_0 , p_1 und p_2 in jenem Punkte zusammenfallen. Die Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

kann sehr leicht auf die Form

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$$

gebracht werden, welche der allgemeinen Form einer auf 0 reduzierten Funktion dritten Grades von v entspricht. Es müssen nach der Funktionslehre drei Werte von v existieren, drei Wurzeln, bei deren Substitution die linke Seite 0 wird, d. h. die Funktion verschwindet. Es seien diese drei Werte v_p , v_q und v_r . Es muß daher

$$(v - v_p)(v - v_q)(v - v_r) = 0$$

sein. Wir suchen aber gerade jenen Punkt, wo alle drei Wurzeln einander gleich sind, wo also $v_p = v_q = v_r = v_k$ (= kritisches Volumen) ist.

Daher ist auch

$$(v - v_k)^3 = 0,$$

folglich auch

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = (v - v_k)^3.$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich drei Beziehungen:

$$3v_k = b + \frac{RT}{p}, \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p}, \quad v_k^3 = \frac{ab}{p},$$

so daß schließlich nach erfolgter Elimination sich ergibt:

$$v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_k = \frac{8a}{27b}.$$

(Die zu v_k gehörigen Werte von p und T wurden mit dem Index k versehen, weil sie ja den kritischen Druck, bzw. die kritische Temperatur vorstellen¹⁾). Aus diesen Daten ergibt sich für

$$a = 3p_k v_k^2, \quad b = \frac{v_k}{3} \quad \text{und} \quad R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_k \cdot v_k}{T_k},$$

welche Werte in die Zustandsgleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ eingesetzt über die Gleichung

$$\left(p + \frac{3p_k v_k^2}{v^2}\right)\left(v - \frac{v_k}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_k \cdot v_k \cdot T}{T_k}$$

nach Division beider Seiten mit $\frac{p_k v_k}{3}$ zur Gleichung

$$\left(\frac{p}{p_k} + \frac{3v_k^2}{v^2}\right)\left(3\frac{v}{v_k} - 1\right) = 8\frac{T}{T_k}$$

führen. Setzen wir statt $\frac{p}{p_k} = \pi$, $\frac{v}{v_k} = \varphi$, $\frac{T}{T_k} = \vartheta$, so erhalten wir die reduzierte Zustandsgleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta.$$

Dieses ist somit die allgemeinste, für alle Stoffe identische Zustandsgleichung. Die zusammengehörigen Werte von Druck, Volumen und Temperatur

¹⁾ Viel eleganter kommt man zum gleichen Resultat, wenn man die auf S. 48 erörterte Maxima- und Minimaxrechnung anwendet. In Punkten b und d in Abb. 45 ist ein Maximum bzw. Minimum vorhanden: die Tangenten sind in ihnen mit der Abszisse parallel. Es muß somit $\frac{dp}{dv} = 0$ sein (konstante Temperatur vorausgesetzt!) Weil nun im kritischen Punkt zugleich ein Wendepunkt vorhanden ist, muß auch die Beziehung $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ gelten. Da $p = f(v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ ist, so gibt

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2p}{dv^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0.$$

Setzt man die beiden linken Seiten den Gleichungen gleich, so erhält man

$$\frac{1}{2}(v_k - b) = \frac{1}{3}v_k, \quad \text{oder} \quad v_k = 3b.$$

werden darin in Bruchteilen der entsprechenden kritischen Daten ausgedrückt. Bei $\pi = 1$, $\varphi = 1$ und $\vartheta = 1$ passiert die so erhaltene Isotherme den kritischen Punkt. π , φ und ϑ bezeichnet man als reduzierte Volumina, Drucke, bzw. Temperaturen, oder besser als übereinstimmende (auch korrespondierende). Obige Gleichung stellt somit die Gleichung der übereinstimmenden Zustände vor, die die Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur für alle homogenen Gase und Flüssigkeiten, also des fluiden Zustandes, veranschaulicht. Aus den oben bereits angegebenen Ursachen besitzt sie nur auf Annäherung Anspruch, nicht aber auf absolute Genauigkeit. Dies wird uns kaum verwundern, wenn wir die zum Teil recht willkürlichen Grundvoraussetzungen ins Auge fassen, die schließlich zu dieser kühnsten aller Gleichungen, die Naturgesetze verdolmetschen, geführt haben. Die Annahme von absolut starren und inkompressiblen Teilchen vollkommen kugelförmiger Gestalt, die ausschließlich ihre gegenseitige mittlere Entfernung voneinander ändern, ist wenig geeignet, um auch der chemischen Individualität aller Stoffe Rechnung zu tragen.

Das Eigenartige an dieser Gleichung ist nämlich der Umstand, daß sie keinerlei individuelle Naturkonstanten enthält (π , φ und ϑ sind Verhältnisziffern), weshalb sie in der Tat für alle Stoffe Gültigkeit besitzen müßte. Bei sämtlichen müßten für gleiche Werte ϑ die Isothermen vollständig zusammenfallen. Auf die einzelnen Ergebnisse der auf diesem Gebiete gemachten reichlichen Erfahrungen (durch Young, Amagat u. a.) kann indessen hier nicht eingegangen werden. Erwähnt sei nur, daß die ursprüngliche Annahme von van der Waals, wonach a und b unveränderliche Konstanten vorstellen, eine große Änderung erfahren hat, indem ihre Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck nachgewiesen wurde, ein Umstand, der bei den Berechnungen in Betracht gezogen werden muß und seinen Grund offenbar darin findet, daß die Teilchen doch kompressibel sind. Um ein Bild von der Genauigkeit der allgemeinen Zustandsgleichung zu geben, seien hier die Daten für die Kohensäure nach van der Waals Berechnungen den experimentellen Befunden von Andrews gegenübergestellt:

Kritische Temperatur	beob.	30,92°	ber.	32,5°
Kritischer Druck	„	77,0 Atm.	„	61,0 Atm.
Kritisches Volumen ¹⁾	„	0,0066	„	0,0069

2. Der flüssige Zustand.

Im vorhergehenden Kapitel konnten wir uns von der außerordentlichen Fruchtbarkeit der molekularkinetischen Theorie überzeugen. In Anbetracht dieser wollen wir auch bei der Behandlung des flüssigen Zustandes die Materie in kleinste Teilchen (Moleküle) gespalten denken, wozu wir um so eher berechtigt sind, als wir oben die Theorie der übereinstimmenden Zustände abgeleitet und einen Teil der Fragen, die sich auf den flüssigen Zustand beziehen, vorweggenommen haben.

Wir konnten bereits oben vernehmen, welchen bedeutenden Einfluß die molekulare Attraktion gewinnt, sobald man Gase stark komprimiert, eine Erscheinung, die wir als Kohäsion bezeichnen und die im flüssigen Zustand in eine ganz besondere dominierende Stellung gerät. Dennoch finden wir hier

¹⁾ Als Einheit des Volumens wurde das Volumen des Gases bei 0° 760 mm genommen. Somit ist das kritische Volumen der 0,0066fache Betrag des Volums unter Normalbedingungen.

noch immer eine große Beweglichkeit der Moleküle gegeneinander vor, ferner das Bestreben, sich bei jeder Temperatur teilweise in Dampf zu verwandeln. Jedem Wärmegrade entspricht eine bestimmte Dampftension, welche bewirkt, daß der Raum oberhalb der Flüssigkeit mit einer der betreffenden Temperatur entsprechenden Dampfmenge gesättigt ist. Es ist der flüssige Zustand der Materie der Schauplatz des Wettstreites zweier entgegengesetzten Kräfte. Eine derselben ist die Kohäsionskraft, die ihr entgegenwirkende aber die Molekularbewegung der Teilchen, die ihrerseits die Flüssigkeit mit dem Gaszustande verbindet. Die Molekularbewegung oder Wärmebewegung (wir sahen oben, wie die Bewegung der Teilchen mit der Wärme zunimmt) ist es, welche bewirkt, daß sich ein Teil der Moleküle von der Flüssigkeitsmasse losreißt und in den gasförmigen Zustand begibt.

Die Kohäsion und was damit eng zusammenhängt, nämlich die innere Reibung (die übrigens schon im Gaszustande vorhanden war), ferner die Dampftension sind die ersten beiden Haupteigentümlichkeiten des flüssigen Zustandes. Als drittes Merkmal kommt die Eigenschaft hinzu, wonach die Flüssigkeiten bestrebt sind, den möglichst kleinsten Raum einzunehmen. Daher entziehen sie sich der Wirkung der Schwere und nehmen die Kugelgestalt an, wie wir diese in der gewöhnlichen Tropfenform kennen; die Flüssigkeiten besitzen eine Oberflächenspannung. Dieses letztere Merkmal geht den Gasen völlig ab, indem bei ihnen der Druck die mächtigste Rolle spielt und damit das Bestreben, sich unbegrenzt auszudehnen. Wir beginnen unsere Ausführungen mit der Verdampfung einer Flüssigkeit, ein Thema, dessen Grundlagen wir bereits S. 85 zu erörtern begonnen haben.

Die Verdampfung.

Um uns das Wesen der Verdampfung klarzumachen, machen wir nochmals vom Zylinder mit dem verschiebbaren Stempel (S. 84) Gebrauch, ferner vom Diagramm in Abb. 44. Denken wir uns den Stempel bis zu einem bestimmten Volumen v bei der Temperatur T gesenkt und es sei dieser Raum vollständig mit einer beliebigen Flüssigkeit ausgefüllt, so daß sich oberhalb derselben kein Dampf befinde. Die Flüssigkeit aber stehe unter keinem Druck. Heben wir nunmehr den Stempel bis v , bei konstant innegehaltener Temperatur T (wir benutzen wieder ein Wärmebad). Ein Teil der Flüssigkeit wird verdampfen, der Raum über ihr wird mit Dampf gesättigt sein, und zwar wird die Verdampfung in einem Maße erfolgen, daß der Druck des gesättigten Dampfraumes, also der Druck auf den Stempel und die feste Zylinderwand der dieser Temperatur entsprechenden Dampftension gleich ist. Heben wir jetzt den Stempel wieder etwas höher, bis v_2 , so ist der Raum oberhalb der Flüssigkeit ungesättigt, es wird deshalb ein Teil der Flüssigkeit abermals in Dampfform umgewandelt, bis sich das Gleichgewicht wieder einstellt und der Raum gesättigt ist. Ein Blick auf die Kurven in Abb. 44 unterhalb des kritischen Punktes sagt uns, daß der sich neu einstellende Druck gleich dem früheren ist, weil die Tension des gesättigten Dampfraumes bei unveränderter Temperatur konstant ist. Wenn wir das Erweitern des Volumens genügend lange fortsetzen, erreichen wir ein v_n , bei welchem die gesamte Flüssigkeit verdampft wird, so daß der ganze Raum des Zylinders gesättigt ist. Es ist nun ohne Schwierigkeit einzusehen, daß falls wir den Stempel sofort auf dieses Volumen v_n gebracht hätten, die Flüssigkeit sofort ihrer ganzen Masse nach in Dampf übergegangen wäre. Bei einer weiteren Volumvermehrung gehorcht der Dampf, wie wir schon wissen, im großen und ganzen den Gasgesetzen.

Wir dürfen somit behaupten, daß bei jeder Temperatur ein Mindestvolumen in unserem Zylinder hergestellt werden kann, bei welchem die ganze Flüssigkeit in Dampf verwandelt wird. Dieses Volumen ist von der Größe, daß nach erfolgter Verdampfung der gesamten Flüssigkeit der zu ihm gehörige Druck jener des gesättigten Dampfes ist. Bei Wasser von 100° also müßte der Raum so groß sein, daß der Druck 760 mm Hg beträgt. Der Stempel darf selbstverständlich so hoch gehoben werden, daß der Druck weniger betrage als 760 mm Hg; in diesem Falle würde das Wasser rascher verdampfen. Ferner ist es klar, daß dieses Mindestvolumen um so kleiner sein wird, je höher die Temperatur ist, bei welcher wir den Versuch ausführen. Wir können somit auch umgekehrt sagen: zu jedem Druck (und Volum) wird eine Temperatur gehören müssen, bei welcher eine gegebene Flüssigkeitsmenge vollständig verdampft. Dieses vollständige Verdampfen einer Flüssigkeit ist unter Umständen mit einer Erscheinung verbunden, die wir Sieden nennen. Es gehört zu jedem Druck eine Siedetemperatur. Beim kritischen Druck und Volum ist diese Temperatur die kritische. Hier verwandelt sich die Flüssigkeit ihrer ganzen Masse nach mit einem Male ohne Volumänderung in Dampf, indes beim gewöhnlichen Sieden die Verdampfung allmählich vor sich geht.

Wie ist es nun, wenn wir die Flüssigkeit statt in einem allseitig geschlossenem Zylinder in ein offenes Gefäß bringen? In diesem Falle steht sie offenbar mit der ganzen Atmosphäre in Verbindung, welche in bezug auf den Dampf ungesättigt ist. Das Volumen ist also unendlich groß. Es wird sich auch hier bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampfraum einstellen wollen, folglich wird die Flüssigkeit allmählich ganz verdampfen. Die Geschwindigkeit dieser Verdampfung hängt von der Temperatur ab und der Tension, welche die Flüssigkeit bei jener Temperatur besitzt. Wird eine Temperatur gewählt, bei welcher diese genau soviel beträgt wie der über der Flüssigkeit lastende Druck, der Atmosphärendruck, so erfolgt das Verdampfen so rasch, daß wir die Erscheinung des Siedens wahrnehmen. Je nach dem herrschenden Außendruck wird sich daher die Siedetemperatur einer Flüssigkeit verändern. Wasser siedet über dem Meeresspiegel bedeutend höher, als an der Spitze des Montblancs. Verbinden wir das Gefäß, in welchem sich die Flüssigkeit befindet, mit einer Pumpe, die wir evakuieren, so wird die Siedetemperatur sehr tief sein, je nach dem Minderdruck der in der Pumpe erzeugt wird. Man macht davon in modernen chemischen Betrieben und Laboratorien viel Gebrauch. Die Wasserstrahlpumpen des chemischen Laboratoriums besitzen einen Druck von ca. 14 mm Hg, so daß das Wasser bereits bei etwa 20° destilliert werden kann. Wenn wir also den Siedepunkt einer Flüssigkeit genau bestimmen wollen, so müssen wir neben der Temperatur gleichzeitig den Druck beobachten, bei welchem sie siedet. Besser ist es, wenn man die Flüssigkeit gleich unter einen bestimmten Druck bringt und die Siedetemperatur beobachtet.

Tensionen des Wasserdampfes.

0° . . .	4,579 mm	70° . . .	233,79 mm
10° . . .	9,179 „	80° . . .	355,47 „
20° . . .	17,406 „	90° . . .	526,00 „
30° . . .	31,555 „	100° . . .	760,00 „
40° . . .	54,97 „	110° . . .	1075,4 „
50° . . .	92,17 „	150° . . .	3581,00 „
60° . . .	149,21 „	200° . . .	11288,00 „
		230° . . .	20925,00 ..

In der Tabelle finden wir die Dampftensionen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen vor. Tragen wir diese zusammengehörigen Werte von Temperatur und Druck in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhalten wir die Dampfdruckkurve. Es ergibt sich nunmehr die Frage nach einer Theorie, um die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur rein rechnerisch ermitteln zu können. Wir suchen also eine Funktion von der Form $p = f(T)$, wo T die absolute Temperatur bedeutet. Auch hier hat die Theorie der übereinstimmenden Zustände fruchtbar gewirkt, indem sie zur folgenden von van der Waals aufgestellten empirischen Formel geführt hat:

$$\log \frac{p}{p_k} = \log \pi = f\left(1 - \frac{T}{T_k}\right), \quad \text{oder} \quad \log \pi = f\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right).$$

In dieser Formel finden wir die gewünschte Abhängigkeit zwischen Druck und Temperatur wieder. π und ϑ bedeuten hier wieder die reduzierten Größen (S. 100); f ist eine Konstante. Wenn die Formel der Wirklichkeit entspricht, so müssen die nach Einsetzung der experimentell ermittelten zusammengehörigen Werte von T und p die zugehörigen berechneten f -Werte miteinander übereinstimmen, d. h. eine wahre Konstanz aufweisen. Die folgende Tabelle zeigt die Verhältnisse bei Kohlendioxyd und wir finden hier in der Tat eine recht befriedigende Konstanz vor.

$$T_k = 273,09 + 31,35 = 304,44 \quad p_k = 72,9.$$

t	T	p	f	t	T	p	f
20°	293,09	56,3	2,90	- 10°	263,09	26,0	2,85
10°	283,09	44,2	2,88	- 30°	243,09	14,0	2,84
0°	273,09	34,3	2,85	- 60°	213,09	4,30	2,87

Obleich die obige Gleichung ursprünglich eine empirisch ermittelte war, steht sie mit thermodynamischen Betrachtungen in Übereinstimmung, so daß man sie auch von diesen ableiten kann.

Es ergibt sich aber die Frage, ob sich die obige Funktion auch ganz allgemein, d. h. für alle Stoffe bewährt, zum mindesten aber, ob die einzelnen Werte von f verschiedener Körper bei übereinstimmenden Temperaturen untereinander gleich sind, wie dies die Theorie der übereinstimmenden Zustände erfordern würde. Im Sinne dieser müßten alle Dampfdruckkurven einen übereinstimmenden Verlauf nehmen.

Wir müssen hier auf unsere früher gemachte Bemerkung zurückkommen, nach welcher wir der Theorie der übereinstimmenden Zustände keine unbeschränkte Gültigkeit eingeräumt haben. Die Stoffe lassen sich in dieser Beziehung in mehrere Gruppen einteilen. Insbesondere hat man unterscheiden müssen zwischen sog. normalen und anormalen Stoffen. Während nun die ersteren unter sich eine recht gute Übereinstimmung aufweisen, weichen die anormalen Stoffe von den normalen ab und zeigen ferner auch untereinander keine Übereinstimmung. Dieses verschiedene Verhalten der Stoffe ist durch die Beschaffenheit ihrer Moleküle im flüssigen Zustande bedingt. Bei den normalen Stoffen ist das flüssige Molekül mit dem gasförmigen identisch, und es ist bei ihnen gegenüber dem Gaszustand noch die molekulare Attraktion hinzugetreten. Bei den anormalen Stoffen dagegen ist das Molekül der Flüssigkeit mit diesem im Gaszustande nicht mehr identisch, sondern mehr oder weniger größer. Es sind mehrere Gasteilchen zusammengetreten und man spricht hier von einer Assoziation, d. h. von einer Verdichtung zu zusammen-

gesetzten Gruppen. Typische Repräsentanten dieser assoziierten Stoffe sind das Wasser, die Essigsäure, ferner die Alkohole. Bei der Essigsäure gibt sich dieser Umstand schon im Dampfzustande kund, und zwar durch ihre zu hohe Dampfdichte.

Bezüglich der normalen Stoffe ist zu erwähnen, daß auch diese Gruppe kein durchaus einheitliches Verhalten zeigt, denn die einatomigen Substanzen, wie Quecksilber und die Edelgase, die in anderer Hinsicht unbedingt zu den normalen Stoffen zu zählen sind, verhalten sich zwar untereinander gleich, korrespondieren jedoch mit den anderen normalen Körpern nicht. Jedenfalls ist man zur Behauptung berechtigt, daß das wahre Verhalten der normalen Stoffe sich der Zustandsgleichung annähernd anpaßt, wogegen die andere Klasse der van der Waalsschen Gleichung keine Folge leistet.

Die Tabelle zeigt uns die Größe der Konstanten f für verschiedene chemische Stoffe. Es ist einleuchtend, daß ein hoher Wert von f nach der oben gegebenen Formel einen relativ starken Anstieg der Tension mit der Temperatur zu bedeuten hat. Die anormalen Stoffe, die bei niedrigen Temperaturen relativ niedrige Drucke besitzen, sind durch große f -Werte gekennzeichnet, weil sie bei hoher Temperatur dissoziieren, d. h. dem normalen Zustande zustreben, was mit einer Vergrößerung der Tension einhergeht.

Normale Stoffe.

Kondensierte Gase	{	Wasserstoff	$f = 2,10$	Äthylen	$f = 2,75$
		Stickstoff	$f = 2,27$	Äthan	$f = 2,60$
		Sauerstoff	$f = 2,50$	Kohlensäure	$f = 2,86$
		Argon	$f = 2,18$	Äther	$f = 3,01$
		Krypton	$f = 2,30$	Schwefelkohlenstoff	$f = 2,64$
		Xenon	$f = 2,34$	Benzol	$f = 2,89$

Anormale Stoffe.

Wasser	$f = 3,26$
Essigsäure	$f = 3,48$
Methylalkohol	$f = 3,75$
Äthylalkohol	$f = 3,91$
Propylalkohol	$f = 3,93$
Isobutylalkohol	$f = 4,17$

Es ist ferner von Guldberg, ferner Guye nachgewiesen worden, daß die reduzierten Siedepunkte $\frac{T}{T_k} = \vartheta$ (T = Siedetemperatur bei 760 mm, T_k = kritische Temperatur bei p_k , dem kritischen Druck) für eine große Anzahl von Stoffen innerhalb sehr engen Grenzen variieren, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

	T	T_p	ϑ	p_k in Atm.
Äthyläther	308	467	0,66	35,6
Äthylalkohol	351	516	0,68	63,0
Äthylazetat	346	523	0,66	39,7
Benzol	353	562	0,63	47,9
[Chlorwasserstoff	238	325	0,73	86,0]
Sauerstoff	92	155	0,60	50,0
Stickoxydul	183	309	0,59	73,6
Wasser	373	637	0,59	194,6

usw.

Die Verdampfungswärme.

Wir haben soeben vernommen, daß im flüssigen Aggregatzustande der Kohäsionskraft die Molekularbewegung entgegenwirkt und daß dieser Umstand die Verdampfung einer Flüssigkeit hervorruft. Bei dieser Gelegenheit aber sind die Moleküle zu einer Arbeitsleistung gezwungen, um nämlich die Kohäsion überwinden zu können. Es ist aus der Erfahrung hinlänglich bekannt, daß die Verdampfung einer Flüssigkeit, beispielsweise des Wassers, Energie erfordert; daß wir dem Wasser Wärme zuführen müssen, um es zum Sieden zu bringen. Es ist nun, wie schon erwähnt wurde, die Aufgabe der Thermodynamik, sich mit der Umwandlung der Energie zu beschäftigen und die zur Verdampfung notwendige Energiemenge zu berechnen. Allein die Molekulartheorie setzt uns in stand, auch ohne Zuhilfenahme thermodynamischer Begriffe in dieser Richtung gewisse Ziele zu erreichen, ja die Möglichkeit des doppelten Weges gestattet uns, die Ergebnisse beider Theorien miteinander zu vergleichen, eine höchst willkommene Gelegenheit, um die Leistungsfähigkeit wissenschaftlicher Begriffe zu beurteilen.

Bevor wir aber auf die Frage der Verdampfungsenergie eingehen, wollen wir überlegen, welche Arbeit wohl verrichtet wird, wenn ein ideales Gas von einem bestimmten Volumen v_1 auf ein anderes, v_2 , gebracht wird. Zunächst müssen wir zwei Arten von Arbeitsleistung von vornherein unterscheiden. Die eine ist die äußere Arbeit, d. h. die von einem System gegen eine Außenkraft geleistet wird. So z. B. ist die Überwindung des auf das Gas lastenden Außendruckes mit einer Leistung von solcher äußerer Arbeit verknüpft. Die zweite Art von Arbeitsleistung ist eine innere. Wir haben vernommen, daß im Innern einer Flüssigkeit die Kohäsionskraft wirksam ist. Jede Änderung des flüssigen Systems, bei welcher gegen die Kohäsion Arbeit geleistet wird, ist mit einer inneren Arbeitsleistung untrennbar verbunden. Ebenso gehört in diese Kategorie der inneren Arbeit, wenn die Atome eines mehratomigen Moleküls innerhalb des letzteren Gegenkräfte überwinden, ihre schwingenden Bewegungen vermehren usw.

Lassen wir ein Gas zunächst ohne Leistung äußerer Arbeit bei konstanter Temperatur sich ausdehnen, was so verwirklicht werden kann (und von Gay-Lussac und Joule in der Tat verwirklicht wurde), daß man das Gas in ein Vakuum ausströmen läßt, in welchem Falle kein Außendruck zu überwinden ist. Es erweist sich in diesem Falle, daß nicht bloß die äußere Arbeit = 0 ist, sondern, wenigstens bei idealen Gasen, die keine Assoziationen eingehen, auch die innere Arbeitsleistung. Es ist nach dem, was wir gehört haben, durchaus einleuchtend, daß bei einer solchen Ausdehnung ohne Überwindung eines Außendruckes und bei konstanter Innehaltung der Temperatur T die lebendige Kraft der Teilchen unverändert bleiben muß. Veränderungen erfährt nur die mittlere freie molekulare Weglänge, die Dichte usw., nicht aber die Geschwindigkeit der Moleküle, so daß $\frac{M \bar{u}^2}{2}$ gleich bleibt.

Man kann diesen Befund in dem Satze ausdrücken, daß die innere Energie eines idealen Gases bei konstanter Temperatur vom Volumen unabhängig ist.

Läßt man also ein Gas ohne Leistung äußerer Arbeit sich ausdehnen, so beobachtet man keinen thermischen Effekt. Ganz anders liegt aber der Fall, wenn es sich unter Leistung äußerer Arbeit ausdehnt, wenn es beispielsweise gezwungen wird, den äußeren Druck zu überwinden und einen Stempel, auf

welchem der Außendruck lastet, zu heben usw. In diesem Falle können wir die Feststellung machen, daß sich das Gas abkühlt. Unter der Voraussetzung, daß keinerlei Energie zugeführt wird, um dem Gas die zur Verrichtung der Arbeit nötige Menge an solcher zu verleihen, entnimmt es die Energie sich selber. Dies kann nur auf Kosten der Molekularbewegung geschehen, so daß diese verringert wird, weil die kinetische Energie der Teilchen um den Betrag der geleisteten Arbeitsenergie ärmer wird. Da, wie wir bereits wissen, die Molekularbewegung zugleich die Wärmebewegung ist, werden wir in diesem Falle als thermischen Effekt eine Abkühlung des Gases beobachten können. (Wollen wir eine isotherme Ausdehnung bewirken, also eine solche ohne Abkühlung, so müssen wir dem Gassystem eine der zu leistenden äußeren Arbeit äquivalente Wärmemenge von außen zuführen.)

Der soeben beschriebene Vorgang ist aber umkehrbar (reversibel). Wird nämlich das Gas durch Kompression wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht, so wird ihm die zuvor abgegebene Arbeitsenergie zurückgegeben und das Gas wird sich nach Maßgabe des Energiebetrages erwärmen.

Die soeben besprochenen Erscheinungen stellen nichts anderes dar als das Gesetz von der Erhaltung der Energie, d. h. den ersten Hauptsatz der Thermodynamik, auf welche wir im letzten Abschnitt zurückkommen werden.

Stellen wir uns jetzt vor, daß eine Flüssigkeit bei der Temperatur T verdampft und fragen wir danach, welche Arbeitsleistungen hier wohl in Betracht kommen können? Zunächst müssen sich die Teilchen freimachen von der Kohäsionskraft, die sie zurückzuhalten bestrebt ist. Diese Arbeit ist eine innere und wir bezeichnen die Energiemenge, die von der als Einheit angenommenen Stoffmenge bei der Ausdehnung um das Volumeteilchen ∂v gebraucht wird mit $\partial \varepsilon$. Da die Kohäsionskraft (S. 97) $\frac{a}{v^2}$ beträgt, so ist $\partial \varepsilon = \frac{a}{v^2} \cdot \partial v$ (falls die Substanz der Zustandsgleichung genügt).

Diese Energie muß bei der Verdampfung als Wärme dem verdampfenden Stoff zugeführt werden. Sie wird daher als die innere Ausdehnungswärme bezeichnet. Wenn sich nun die Einheit des Stoffes vom Volumen v_{fl} , das sie als Flüssigkeit einnimmt, auf das Volumen v_g , das sie im Gaszustande besitzt, ausdehnt, so wird die ganze innere Ausdehnungswärme

$$\varepsilon = \int_{v_{fl}}^{v_g} \frac{a}{v^2} \partial v = \frac{a}{v_{fl}} - \frac{a}{v_g}, \quad \text{wo} \quad v_g > v_{fl}.$$

betragen.

Da v_g bei geringem Außendruck groß ist gegenüber v_{fl} , so ist $\frac{a}{v_g}$ vernachlässigbar und wir erhalten annähernd $\varepsilon = \frac{a}{v_{fl}}$, einen sehr einfachen Ausdruck für die innere Ausdehnungswärme.

Zum zweiten aber müssen wir eingedenk der Tatsache sein, daß die Teilchen bei ihrer Ausdehnung vom Volumen v_{fl} auf v_g den äußeren Druck zu überwinden und demnach äußere Arbeit zu leisten haben. Ist der Außendruck $= p$, so ist diese Arbeit nach den uns bereits bekannten Gasgesetzen $p(v_g - v_{fl})$. Ist auf Grund unserer obigen Voraussetzung p nicht erheblich, so ist v_{fl} gegenüber v_g zu vernachlässigen, und wir erhalten für die äußere Arbeit $= p \cdot v_g$. Geschieht nun die Verdampfung bei der konstanten Temperatur T , so ist, da das Volumen des gesättigten Dampfes unter nicht zu hohem Druck annähernd dem Gasgesetz gehorcht, $p v_g = RT$ für ein Mol Gas, nach S. 90 $= 1,985 T$.

Auch diese Energiemenge muß dem Stoff als Wärme zugeführt werden, so daß die Verdampfungswärme λ sich (für 1 Mol Stoff) aus der Summe

$$\lambda = \frac{a}{v_{fl}} + 1,985 T$$

zusammensetzt. Man nennt diese Wärme *latente Wärme*, weil sie aufgenommen wird, ohne daß ein thermischer Effekt wahrzunehmen ist, d. h. ohne vom Thermometer angezeigt zu werden. λ ist jene Wärmeenergie, die benötigt wird, um 1 Mol Substanz bei der Temperatur T vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu verwandeln. Aus dem erörterten Sachverhalt geht als Ergebnis hervor, daß der gasförmige Zustand an innerer Energie viel reicher ist, als der flüssige. Bei der Kondensation des Dampfes zur Flüssigkeit wird diese innere Energie ($= \lambda$) wieder abgegeben.

Da die eigentliche Gleichung für λ , d. h. die ohne Fortfall der vernachlässigbaren Größen resultiert, die Form

$$\gamma = \frac{a}{v_{fl}} - \frac{a}{v_g} + p(v_g - v_{fl}) \quad \text{besitzt,}$$

so geht daraus hervor, daß beim kritischen Punkt, wo $v_{fl} = v_g$ ist, die Verdampfungswärme $= 0$ sein muß.

Wir stehen jetzt vor der Frage, wie sich der oben mitgeteilte Ausdruck für λ mit der Erfahrung deckt. Wir können die Verdampfungswärme experimentell bestimmen, indem wir die Verdampfung in einem geeignet eingerichteten Calorimeter vor sich gehen lassen. Die folgende Tabelle gibt uns sowohl die so ermittelten, als auch die nach obiger Gleichung berechneten λ -Werte einiger Stoffe an; die Tabelle stammt von J. Traube.

Stoff	λ' cal calorimetrisch ermittelt	λ cal $\lambda = \frac{a}{fT} + 1,99T$	$\frac{\lambda'}{\lambda}$
Quecksilber	14 540	14 660	0,99
Isopentan	6 000	2 910	2,06
n-Octan	8 090	3 680	2,19
Äthyläther	6 260	3 020	2,07
Tetrachlorkohlenstoff	7 130	3 510	2,03
Benzol	7 290	3 510	2,08
Essigsäureäthylester	7 640	3 390	2,22
Wasser	9 660	4 980	1,94

Mit Ausnahme des in Dampfform einatomigen Quecksilbers, bei welchem das beobachtete λ mit dem berechneten übereinstimmt, ist der calorimetrische Wert durchwegs etwa doppelt so groß als der berechnete. Die mehratomigen Stoffe bedürfen einer doppelt so großen Energiemenge bei der Verdampfung, weil bei ihnen die innere Ausdehnungswärme entsprechend größer ist. Die Atome, die innerhalb des Teilchens (Moleküls) um Gleichgewichtslagen schwingende Bewegungen vollführen, steigern diese im entsprechenden Maße und entnehmen die dazu notwendige Energie den von außen her dargebotenen Energiequellen. Man pflegt auch von einem Affinitätsdruck im Molekül mehratomiger Stoffe zu sprechen, dessen Überwindung Arbeit erfordert, und da $\lambda' = \text{ca. } 2\lambda$ beträgt, so muß diese Arbeit offenbar ebensoviel betragen, wie die Summe der Arbeiten, die zur Überwindung der Kohäsion sowie des äußeren Druckes nötig sind.

Hinzugefügt werde die Bemerkung, die übrigens aus dem Gesagten ohne

weiteres hervorgeht, daß das verdampfende System die notwendige Energie sich selber entnimmt, falls äußere Quellen nicht vorhanden sind. In diesem Falle erfolgt eine Abkühlung, d. h. eine Abnahme der inneren Energie (der Wärmebewegung), so daß der Vorgang nicht mehr isotherm verlaufen kann, wie es in den oben gegebenen Betrachtungen vorausgesetzt wurde.

Daß die Verdampfung mit Wärmeverbrauch verbunden ist, lehrt uns hinlänglich die tägliche Erfahrung. Wir empfinden die Kühle der Luft in der Umgebung des Wassers, die Wärme vor Regenwetter usw. Es ist ja bekannt, daß die latente Verdampfungswärme (und umgekehrt, die Kondensationswärme) für den Meteorologen von größter Bedeutung ist. Die Energiemenge, die bei der Verdampfung als latente Wärme aufgenommen wurde und den Energieinhalt des verdampfenden Systems bereichert hatte, wird bei der Kondensation des Dampfes zu Flüssigkeit wieder frei und der Umgebung abgegeben. Die Flüssigkeit ist energieärmer als der gasförmige Stoff. Gewaltige Abkühlungen und Erwärmungen der Atmosphäre finden dadurch ihre Erklärung, ebenso wie der Transport von Wärmeenergie durch die Dampfmasse der Wolken von einem Orte der Erde nach dem anderen.

Die Oberflächenspannung.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß jede frei bewegliche Flüssigkeitsmasse, z. B. ein Tropfen, das Bestreben besitzt, die kugelförmige Gestalt, mit anderen Worten, ihrem eigenen Dampf gegenüber die kleinste Oberfläche anzunehmen. Dieses Bestreben zeigt sich durch das Vorhandensein einer Oberflächenspannung, die wir nach einer Methode von Maxwell folgendermaßen nachweisen können. Es sei in Abb. 46 an den rechtwinklig gebogenen Draht $ABCD$ das Stück EF frei verschiebbar. In den sich hierdurch ergebenden Rahmen $ABEF$ bringen wir eine Seifenlamelle, welche infolge der Verkleinerung ihrer Oberfläche das verschiebbare Drahtstück emporziehen bestrebt ist. Wir bringen an diesem Draht ein Gewicht Q an, das dieses Bestreben der Lamelle gerade aufzuheben imstande ist. Vergrößern wir die Belastung, dann muß die Lamelle schließlich reißen, weil das Gewicht die Oberflächenspannung übersteigt. Das Gewicht Q entspricht der doppelten Oberflächenspannung der Lamelle, weil deren beide Flächen die Zugwirkung ausüben. Ist die Oberflächenspannung durch Q ausgeglichen und schieben wir das Gewicht mit dem Drahtstück nach unten, so leisten wir gegen die Oberflächenspannung Arbeit, welche mit dem Gewicht Q und mit der Größe der Oberflächenvermehrung proportional sein muß. Diese Arbeit besteht in einer Änderung der Oberflächenenergie, die wir $=$ Oberflächenspannung \times Oberfläche setzen. Die Oberflächenspannung ist also die pro Oberflächeneinheit wirksame Oberflächenenergie. Weil nun die Energie $=$ dyn. cm, die Oberfläche aber cm^2 ist, so ist der Ausdruck der Oberflächenspannung offenbar $=$ dyn. cm/cm² $=$ dyn/cm.

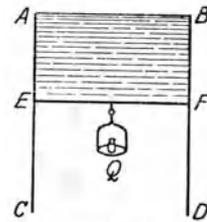


Abb. 46.

Wenn also den Flüssigkeiten, deren Oberflächen mit dem Dampfraum in Berührung stehen, der Drang eigen ist, ihre Oberfläche möglichst zu reduzieren, so ist dies, wie man leicht einsehen kann, gleichwertig mit dem Bestreben, die potentielle Energie der Oberfläche auf ein Minimum zu bringen. Ähnliche Eigenschaften finden wir in der Natur überall vorhanden, wo wir Energie nachweisen können. Der Stein fällt von der Höhe in die Tiefe, weil seine potentielle Energie (Energie der Lage), die er infolge Existenz der Schwerkraft besitzt, durch den

Fall verringert wird. Die Elektrizität fließt vom Orte des höheren Potentials dorthin, wo die elektrische Spannung geringer ist usw. Die Oberflächenenergie bildet also keine Ausnahme, sondern schließt sich unseren Vorstellungen über das Wesen der Energie an.

Diesen Drang der Oberflächenverkleinerung haben die Physiker bereits vor mehreren Jahrhunderten beobachtet. Er tritt nämlich dann ganz auffallend zum Vorschein, wenn wir in ein mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß eine enge, sog. capillare Röhre eintauchen. Das Niveau der Flüssigkeit stellt sich in diesem Falle in der engen Röhre höher als außen, entgegen dem Gesetz von den kommunizierenden Gefäßen. Je enger die Capillarröhre ist, desto höher steigt die Flüssigkeit darin. Diese eigenartige Erscheinung wurde früher durch die Anziehung der Flüssigkeit seitens der Glaswand der Röhre erklärt, ohne daß man freilich eine Beziehung zwischen Wandstärke und Anziehung auffinden konnte, da die Steighöhe von der Dicke des Glases unabhängig war. Die Bedingung ist aber, daß die Flüssigkeit die Wand des Rohres benetze. Macht man dagegen den Versuch mit einer die Wand nicht benetzenden Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, so stellt sich die Oberfläche in der Capillare tiefer als im Außengefäß. Schon aus diesem Verhalten der verschiedenen Flüssigkeiten ergibt sich, daß das Ansteigen in einer Capillare nur als Folgeerscheinung einer primär vorhandenen Bedingung aufgefaßt werden kann, nämlich der Existenz einer Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Glas, wie dies bei benetzenden Stoffen der Fall ist. Fehlt diese, so fällt auch die Folgeerscheinung fort.

Das Ansteigen der Oberfläche einer die Wand benetzenden Flüssigkeit können wir auf Grund der erwähnten Tendenz der Oberflächenreduktion erklären. Die Abb. 47 zeigt uns eine diesem Fall entsprechende Anordnung. Wir

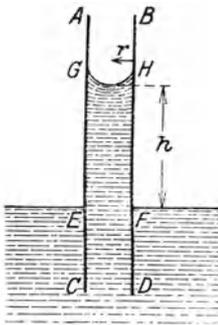


Abb. 47.

t tauchen das Capillarrohr $ABCD$ in eine Flüssigkeit der besagten Art, z. B. in Wasser. Im Innern des Capillarrohres ist infolge der Benetzung die ganze Wand $ABEF$ mit Flüssigkeit behaftet. Diese Fläche stellt demgemäß die ursprüngliche Oberfläche vor. Das Wasser steigt aber rasch in die Höhe, weil die sich neu einstellende Oberfläche nunmehr auf die Fläche $ABGH$ verringert wurde. Im Falle des Gleichgewichtes wird das Gewicht der Flüssigkeitssäule $ABGH$ der Oberflächenspannung, die sich durch einen Zug nach oben äußert, die Wage halten. Durch diese Anordnung ergibt sich auch eine Methode, die Oberflächenspannung benetzender Flüssigkeiten zu messen. Man nennt diese Art der Bestimmung die Steighöhenmethode.

Um zu der Berechnung der Oberflächenspannung zu schreiten, müssen wir noch bemerken, daß die Oberfläche der Flüssigkeit, des Wassers im gegebenen Falle, eine konkave Gestalt besitzt, und zwar nahezu die einer hohlen Halbkugel mit dem Radius r , welche Größe gleichzeitig der Radius der Röhrenperipherie ist. Der obere Rand der Halbkugel, woselbst der aufwärts gerichtete Zug der Oberflächenspannung angreift, besitzt daher den Umfang $2r\pi$. Ist σ die Oberflächenspannung, so ist die Größe dieses Zuges $2r\pi\sigma$. Das Gewicht der Wassersäule aber ist $r^2\pi h d$, wenn h die Steighöhe und d die Dichte bedeuten. Nach der oben gesagten Gleichgewichtsbedingung ist

$$2r\pi\sigma = r^2\pi h d$$

und hieraus

$$\sigma = \frac{1}{2} r h d.$$

Mit Ausnahme der Steighöhe sind die Größen der rechten Seite dieser Gleichung bekannt. Die letztere muß somit bestimmt werden, was mit Hilfe einer Skala oder eines Kathetometers zu bewerkstelligen ist. Obgleich noch zahlreiche Methoden zur Messung der Oberflächenspannung zu Gebote stehen, wollen wir uns mit dieser gebräuchlichsten begnügen und verweisen diesbezüglich auf ausführliche Beschreibungen in Spezialwerken¹⁾.

Es ergibt sich nunmehr die Frage, wie sich die Erscheinung der Oberflächenspannung zur Theorie des flüssigen Zustandes verhält, insbesondere zu jener, die wir im vorhergehenden entwickelt haben und die zur Grundlage die Existenz kleinster Teilchen, Moleküle genannt, besitzt. Bekanntlich haben wir mit Hilfe der Theorie des flüssigen Zustandes die Feststellung gemacht, daß zwischen den kleinsten Teilchen Anziehungskräfte walten, Kohäsionskräfte, die sich im Gaszustande nur unter hohen Kompressionen nachweisen lassen und die von dem Umstande herrühren, daß die Moleküle einer Flüssigkeit viel dichter aneinandergedrängt sind, als die eines Gases. Wir müssen weiter mit La place die Vorstellung annehmen, daß diese Anziehungskräfte nur auf sehr kurze Strecken wirken, daß somit die Wirkungssphäre eines Moleküls eine außerordentlich begrenzte, keineswegs in die Ferne reichende ist. Machen wir diese Annahme, so gelangen wir auch zugleich zur Ansicht, daß sich im Innern der Flüssigkeit die in entgegengesetzten Richtungen, von Molekül zu Molekül wirkenden Kräfte gegenseitig aufheben, so daß sich hier keine resultierende Kraft ergeben kann. Ganz anders jedoch erscheinen die Verhältnisse an der Oberfläche. Die oberste Schicht der Flüssigkeit, die an den Gasraum grenzt, wird nach innen gezogen, weil auf der entgegengesetzten Seite die Anziehung fehlt, die diese Resultierende aufheben könnte. Es muß somit eine sich frei überlassene Flüssigkeitsmasse schon darum das Minimum der Oberfläche einnehmen, weil die Bewegung der Moleküle nach der Oberfläche Arbeit kosten würde, die sodann der Oberflächenenergie ein höheres Potential verleihen müßte, wir aber kein System kennen, das eine energetische Umwandlung dieser Art, nämlich eine freiwillige Erhöhung der potentiellen Energie erfährt.

Als Ergebnis dieser Betrachtung dürfen wir somit die Oberflächenspannung als Folge der Kohäsionskräfte entstanden denken und ihr Wesen als einen nach dem Innern der Flüssigkeit gerichteten Druck ansprechen.

Betrachten wir (Abb. 48 a) eine konvex gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche kugelförmiger Gestalt und es sei r der Halbmesser dieser Kugel, welche die Ebene des Papiers im Kreise AB schneidet.

Bei P grenzen wir die Flächeneinheit e ab und errichten den senkrecht nach innen zu gehenden Flüssigkeitszylinder Z . Dann übt die den Zylinder umgebende Flüssigkeit f eine Anziehung auf letzteren aus, und diese äußert sich bei e durch eine Zugkraft, die auf dieses Einheitsflächenstück ausgeübt wird. Schon La place hatte berechnet, daß dieser Zug, oder wenn wir wollen, der auf die Einheitsfläche nach innen gerichtete

Druck, aus zwei Teilen zusammengesetzt ist. Der eine dieser ist konstant, der andere verändert sich mit dem Krümmungsradius r . Die Gleichung ist daher von folgender Gestalt:

$$\text{Zug}_f = K + \frac{C}{r},$$

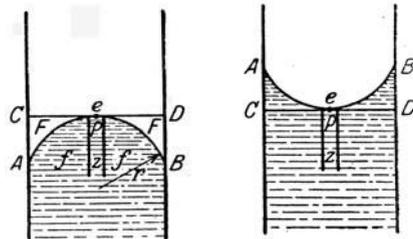


Abb. 48 a u. b.

¹⁾ S. z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1907.

wo K und C konstante, von der Natur der Flüssigkeit abhängige Größen bedeuten. Ist die Grenzfläche eben, so fällt das zweite Glied fort ($r = \infty$) und der Druck wird gleich K . Diesen Anteil, der also von der Krümmung ganz unabhängig ist, bezeichnet man als den Binnendruck. Der zweite Ausdruck hingegen wächst, wenn der Radius geringer wird. Denken wir uns den Raum zwischen den Schnitten der Kugellinie AB und der Tangentialebene CD mit Flüssigkeit F ausgefüllt, so würde durch diese das Flächenelement e mit einem nach oben gerichteten Zug angezogen werden. In diesem Falle aber wäre die Grenzfläche (CD) eben und der nach innen gerichtete Zug $= K$. Also muß die Differenz der von den Flüssigkeiten f und F auf e ausgeübten Zugkräfte K ergeben:

$$\text{Zug}_J - \text{Zug}_F = K .$$

Aus dieser Gleichung aber folgt, daß

$$\text{Zug}_F = \frac{C}{r} .$$

Mit anderen Worten, das zu K hinzuzufügende Glied $\frac{C}{r}$ ergibt sich durch den Ausfall der Flüssigkeit F , welcher Umstand durch Vorhandensein einer konvexen Grenzfläche hervorgerufen wird. Ähnlichen Erwägungen zufolge hat man im Falle einer konkaven Grenzfläche das Glied $\frac{C}{r}$ von K abzuziehen (Abb. 48 b).

Wir gelangen zum Ergebnis, daß der Molekulardruck in einen konstanten Teil K zerfällt, dessen Wert einzig und allein vom Wirkungsgesetz der Molekularkräfte und der Zahl der Moleküle im Wirkungsbereich, d. h. von der Dichte abhängig ist, ferner aus einem veränderlichen Teil $\frac{C}{r}$, der mit der Größe der Krümmung zunimmt. Diesen Anteil des Druckes, der wirklich vorhanden ist, ersetzen wir durch die Annahme einer Oberflächenspannung, die wir uns gleichsam als den Druck einer um die Flüssigkeitsmasse gespannten elastischen Flüssigkeitshaut vorstellen und, wie wir oben sehen konnten, mit Hilfe der Steighöhe der Flüssigkeit in einer Capillare messen können.

Während nun der Oberflächenspannung sehr geringe Werte zukommen, höchstens 100 dyn/cm, besitzt der Binnendruck K außerordentlich große Werte, etwa 1000 Atm. Die Oberflächenspannung bestimmt nur die Gestalt der Oberfläche, wogegen der Binnendruck auf das Volumen einer Flüssigkeit den ausschlaggebenden Einfluß ausübt. Eine genaue und zuverlässige Methode zu seiner Bestimmung ist nicht bekannt; man kann nur aus der Größe von $\frac{a}{v^2}$,

die sich aus der Zustandsgleichung (S. 96) ergibt, die molekulare Attraktion vorstellt und K gleichgesetzt werden darf, auf diese Größe indirekt schließen.

Wir haben hier nur den Fall ins Auge gefaßt, in welchem eine Flüssigkeit an den Gasraum oder an eine Gefäßwand grenzt. In beiden Fällen ergeben sich andere Werte für die Oberflächenspannung, die wieder verändert wird, wenn eine Flüssigkeit an eine zweite grenzt, und ebenso ergeben sich zwischen der Grenzfläche einer Flüssigkeit und eines festen Stoffes andere Werte. Auf diese Fälle kommen wir weiter unten zurück, sobald wir nämlich zu Systemen gelangen, in denen die Oberfläche die ausschlaggebende Rolle einnimmt, wie sie in den sog. dispersen Gebilden vorliegen, als welche wir z. B. kolloide Systeme zu erblicken

haben. In diesen Systemen, mit ihren riesig entwickelten Oberflächen, tritt die sonst ziemlich geringe Oberflächenenergie ganz erheblich in den Vordergrund und wirkt auf die physikalischen und chemischen Vorgänge, die hier Spielraum haben, bestimmend.

Oberflächenspannungen einiger Stoffe gegen Luft.

Stoff	Beobachtungstemperatur	$\sigma = \text{dyn/cm}$
Wasserstoff	-252°	2,0
Sauerstoff	-182,7°	13,0
Stickstoff	-195,9°	8,3
Chlor	-72°	33,6
Kohlendioxyd	+15,2°	1,8
Ammoniak	-29°	41,8
Eisen	+1200°	ca. 1000
Quecksilber (im Vakuum)	+15°	436,0
Blei	+389°	500,0
Kochsalz (geschmolzen)	+820°	120,0
Soda (geschmolzen)	+850°	213,0
Wasser	+20°	72,5
Äthylalkohol	+20°	22,0
Propylalkohol	+20°	28,6
Isobutylalkohol	+20°	22,5
Isoamylalkohol	+20°	23,5
Äthyläther	+20°	16,5
Glykol	+20°	46,1
Glycerin	+18°	65,0
Ameisensäure	+20°	37,1
Essigsäure	+20°	23,5
Propionsäure	+20°	26,2
Buttersäure	+20°	26,3
Chloroform	+20°	26,0
Anilin	+20°	43,8
Pyridin	+20°	38,0

Die Abhängigkeit des σ von der chemischen Natur des betreffenden Stoffes muß nicht erst betont werden.

In welcher Abhängigkeit die Oberflächenspannung von der Temperatur steht, läßt sich aus unseren vorhergehenden Betrachtungen leicht herleiten. Mit der Erhöhung der Temperatur verändert sich die Dichtigkeit der Flüssigkeit, indem sie geringer wird. Mit anderen Worten, es müssen in diesem Falle die Kohäsionskräfte abnehmen, was selbstverständlich auch eine Verkleinerung der Oberflächenkräfte, die ja aus der Kohäsion entspringen, nach sich zieht. In der Tat entspricht diese Voraussetzung der Erfahrung: die Oberflächenspannung nimmt mit steigender Temperatur ab, und zwar erfolgt diese Veränderung in den meisten Fällen linear, der Formel $\sigma_t = \sigma_0(1 - \gamma t)$ entsprechend. Bei der kritischen Temperatur aber wird sie gleich Null, was schon aus dem Charakter dieses Zustandes folgen muß.

Die Existenz einer Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten wurde oben bereits erwähnt. Im ganzen und großen sind die hier herrschenden Verhältnisse denen ähnlich, die zwischen einer Flüssigkeit und einem Gase vorhanden sind. Da beide Phasen beweglich sind, so kann ihre Trennungs-

fläche jedwede Gestalt annehmen, d. h. der in ihr herrschenden Spannung Folge leisten. Mischt man zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht auflösen, so beobachtet man, daß sich die eine in der zweiten in kleinen kugelförmigen Tröpfchen verteilt. Löst sich die eine der beiden auf, so nimmt die anfangs vorhandene gegenseitige Oberflächenspannung rasch ab und wird = Null, sobald das System homogen geworden ist.

Da sich ferner die meisten Flüssigkeiten ineinander wenigstens im geringen Grade lösen, so wird die ursprünglich vorhandene Oberflächenspannung infolge allmählichen Eintretens eines Lösungsgleichgewichtes nur von kurzer Beständigkeit sein und einem eigenen Gleichgewichte zustreben. Man bezeichnet demgemäß die diesem Gleichgewicht entsprechende Grenzflächenspannung als statische, im Gegensatz zur anfänglich vorherrschenden dynamischen, deren Lebensdauer nur vorübergehend ist und außerdem je nach dem Lösungsstadium der zwei Flüssigkeiten verschieden groß sein wird.

Die Viscosität (innere Reibung) der Flüssigkeiten.

Das Vorhandensein der Kohäsionskraft in Flüssigkeiten bringt es mit sich, daß man beim Bestreben die Flüssigkeitsteilchen gegeneinander zu verschieben, auf Widerstände stößt, die unter Umständen ganz erhebliche Dimensionen annehmen. Hiervon kann man sich leicht überzeugen, wenn man den Versuch macht, die ruhende Flüssigkeitsmasse mit einem festen Körper, beispielsweise einem Stab, zu durchschneiden. Der sich entgegenstellende Widerstand ist bei Flüssigkeiten, wie Glycerin oder Honig ganz gewaltig, geringer z. B. bei Wasser oder gar Äther. Man spricht daher von einer inneren Reibung der Flüssigkeiten, auch von einer Zähflüssigkeit oder Viscosität. Der eben erwähnte Versuch mit dem Stabe beruht gerade darauf, daß wir die Flüssigkeitsteilchen gegeneinander verschieben, wobei wir freilich noch voraussetzen, daß der Stab von der Flüssigkeit benetzt wird. In diesem Falle dürfen wir die Annahme machen, daß die am Stabe haftende Schicht dessen Bewegung mitmacht und daher gegen die ruhende Flüssigkeitsmasse verschoben wird. Um die Viscosität einer Flüssigkeit zu bestimmen, könnten wir die soeben geschilderte Anordnung benutzen, doch ist die umgekehrte viel handlicher, wo nämlich die Bewegung der Flüssigkeit an einer festen, benetzenden Gefäßwand vorbei verwirklicht wird, was ja im Prinzip mit dem vorigen Versuch übereinstimmt. Hier wird eine ruhende Schicht der Flüssigkeit an der

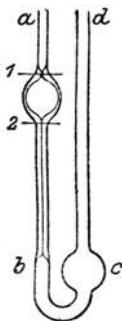


Abb. 49.

Wand festhaften und die übrige Masse vorbeifließen. Um diesen Versuch auszuführen, sind sog. Viscosimeter ersonnen worden, deren einen Abb. 49 zeigt, welche Form von Wilh. Ostwald herührt und als Modifikation früherer Apparate zu betrachten ist. Man bringt die betreffende Flüssigkeit in die U-förmige Röhre, deren linker Schenkel zum Teil capillar ist und bei *c* und *d* Marken trägt, zwischen welchen die Röhre kugelig gestaltet ist. Man saugt z. B. 10 ccm Flüssigkeit bis über die Marke *c* und bestimmt die Zeit, die nötig ist, damit der Meniskus von *c* bis *d* falle, kurz, die Ausflußzeit aus der Capillare *b*. Um die Ermittlung der verwickelten Konstanten des Apparates zu umgehen, bedient man sich bei den meisten Bestimmungen der sog. spezifischen Viscositäten, indem man die Ausflußzeit von ebenfalls 10 ccm destilliertem Wasser im gleichen Apparat ermittelt, diese = 100 setzt und die Werte hierauf bezieht. Die Viscositätszahl 200 würde also bedeuten, daß die Flüssigkeit in der doppelten Zeit als Wasser ausfließt usw.

Die Ermittlung der Viscositätszahlen hat bei der Beurteilung vieler Fragestellungen, insbesondere in der Kolloidchemie, eine ganz hervorragende Bedeutung gewonnen. Wir können aus den Änderungen, welche die Zähflüssigkeiten der Lösungen bestimmter Stoffe unter ganz bestimmten Bedingungen erfahren, auf die molekularen Veränderungen der gelösten Stoffe selbst Rückschlüsse ziehen. So rein theoretisch der Gegenstand auch erscheint, ist er heute ein wichtiges praktisches Hilfsmittel auf vielen Gebieten geworden.

3. Die Krystalstruktur¹⁾.

Bei weitaus den meisten festen Stoffen, daneben aber auch bei einer geringen Zahl von Flüssigkeiten können wir eine besondere strukturelle Beschaffenheit erkennen, die wohl zu den gefälligsten Erzeugnissen in der Natur gehört und die wir als Krystalform bezeichnen. Bald sehen wir schöne ausgebildete geometrische Gestalten auftreten, bald sind es mehr oder weniger unentwickelte Formen; oft ist die krystallinische Beschaffenheit zwar vorhanden, allein die Dimensionen des Krystals sind so klein, daß man nur unter dem Mikroskope Formen erkennen kann. Ja, es gibt sogar Fälle, in denen eine Form, eine geometrische Gestalt, überhaupt nicht zu sehen ist, wir aber dennoch von einer Krystalstruktur sprechen müssen, da uns andere Hilfsmittel das Vorhandensein einer solchen mit Sicherheit ergeben. Zu Beispielen dieser Gattung gehören gerade die krystallinischen Flüssigkeiten, von welchen die Rede sein wird.

Wir stehen also vor der Frage, worin sich das Wesentliche der Krystalbeschaffenheit eigentlich äußert. Soviel wir schon vernommen haben, ist es weniger die gesetzmäßig ausgebildete Form, auf die es ankommt, als gewisse andere Merkmale, und zwar solche physikalischer Art. Im krystallinischen Stoff herrscht eine physikalische Verschiedenheit der Richtungen und damit auch der inneren Struktur, des inneren Baues im Krystal. Man spricht bei den Krystallen dementsprechend von einem vektorialen Bau, womit eben die Eigenschaften als Funktionen der einzelnen Richtungen gemeint sind. Die Mannigfaltigkeit dieser untereinander ungleichwertigen Richtungen ist von den Symmetrieverhältnissen im Krystal abhängig, von der vorhandenen Zahl von Symmetrieebenen, bzw. -achsen, die beim Wachsen des Krystallkörpers bestimmend gewirkt haben. Wie wir sogleich hören werden, dürfen wir von Symmetrieklassen reden und wir behaupten nunmehr, daß die Eigenschaften der Lichtbrechung, der Wärmeleitung, der Spaltbarkeit usw. in den einzelnen Richtungen allgemein genommen miteinander nicht übereinstimmen, daß aber die Zahl der übereinstimmenden Richtungen von der Symmetrieklasse, der jener Krystal angehört, abhängig ist. Die geometrische Gestalt, d. h. die ausgebildete Krystalform ist nun ebenfalls eine Funktion der vorhandenen Symmetrieelemente, weil ja ihr Zustandekommen vom inneren Aufbau des Krystals abhängt, hier aber wiederum die Symmetrieverteilung der physikalischen Werte von Belang ist, weil diese schließlich die eigentlichen bestimmenden Faktoren beim Wachstum sind. Ist somit die Form, die man auf Grund der Symmetrie zu erwarten hätte, unvollkommen oder gar nicht ausgebildet, so ändert dies wohl die äußere Gestalt des Körpers, nicht aber den inneren Aufbau und wir werden die Krystalstruktur mit den Methoden der Physik leicht nachweisen können, indem wir beispielsweise das Schicksal des in verschiedenen

¹⁾ Eine genauere Übersicht der neuen Entwicklung der Krystallographie siehe bei H. Baumhauer, Die neue Entwicklung der Krystallographie. Braunschweig 1905.

Richtungen einfallenden Lichtstrahles untersuchen und die Anzahl der vorhandenen Symmetrieelemente auf diese Weise ermitteln.

Durch das Vorhandensein untereinander ungleichwertiger Richtungen unterscheiden sich die Krystalle von den sog. isotropen Stoffen, die in allen beliebigen Richtungen die gleichen physikalischen Werte aufweisen. Zu diesen gehören außer den zum regulären System gehörigen Krystallen, z. B. Glas, Hartgummi, Gußeisen usw. Bei diesen Stoffen ist die Lichtbrechung, Wärmeleitung, Elastizität, Ausdehnung usw. nach allen Richtungen die gleiche.

Zu den isotropen Substanzen müssen wir auch im allgemeinen die Flüssigkeiten rechnen, mit Ausnahme jenes Zustandes einer Flüssigkeit, den man nach O. Lehmann als flüssig-krystallinisch bezeichnet, und den man an einigen chemischen Stoffen recht gut studieren kann, wie z. B. am p-Azoxyphenetol. Erhitzt man diesen Körper, so schmilzt er zu einer trüben Flüssigkeit, welche beim längeren Erhitzen klar wird. Man könnte auf den Gedanken fallen, daß die trübe Schmelze ein sog. Krystallbrei ist, z. B. ein Gemisch von schon geschmolzener Masse mit noch unveränderten Krystallen. Allein eine genauere Beobachtung belehrt uns, daß hier eine einheitliche Flüssigkeit vorliegt, die jedoch zum Unterschied von den gewöhnlichen Flüssigkeiten optisch anisotrop beschaffen ist, woher auch die Trübung rührt. Der Lichtstrahl wird nicht in allen Richtungen ungehindert durchgelassen, sondern erleidet am Wege zahlreiche Brechungen und Reflexionen, weshalb die Schmelze getrübt erscheinen muß. Ganz einwandfrei läßt sich dieser Tatbestand nachweisen, wenn man das Schmelzen der festen Krystalle unter dem Polarisationsmikroskop vornimmt.

Ferner konnte Lehmann die sog. fließenden Krystalle beobachten. Erhitzt man Cholesterylbenzoat oder p-Azoxybenzoesäureäthylester, so kann man sehen, wie die festen Krystalle plötzlich in die flüssige Modifikation übergehen. Erhitzt man stärker, so entsteht eine klare und isotrope Schmelze, die bei der Abkühlung wiederum die fließenden Krystalle ergibt. Auch ölsäure Salze, die in heißem Alkohol gelöst wurden, krystallisieren aus dieser Lösung in Gestalt von fließenden spitzen Nadelchen aus, die eine ähnliche lebhaft bewegte Bewegung zeigen, wie etwa auf Wasser schwimmende Fetttropfen, und wie diese bestrebt sind, sich zu größeren Tropfen zu vereinigen.

Es ist auffallend, wie viele der biologisch wichtigen Substanzen flüssige Krystalle zu bilden vermögen, insbesondere aber jene, die man mit dem Sammelnamen Lipide bezeichnet. Zu diesen gehören vor allem die chemischen Stoffe der Nervensubstanz, somit auch des Gehirns, so das Lecithin, Cholinoleat, Cholesterinester, ferner die noch nicht gut definierbaren Protagone usw. Nach der Meinung des Entdeckers der flüssigen Krystalle, O. Lehmann, sind diese aber nicht die einzigen flüssig-krystallinischen Substanzen der belebten Materie, denn die Unterscheidung von amorphen und krystallinischen Flüssigkeiten bietet Schwierigkeiten und die oben aufgezählten Stoffe konnten nur infolge ihrer ausgesprochenen Doppelbrechung, ein Kennzeichen des anisotropen Charakters (siehe unten), leichter entdeckt werden.

Bringt man z. B. flüssig-krystallinisches Ammoniumoleathydrat mit Wasser in Berührung, so entstehen jene Myelinformen, die Virchow zum ersten Male vor etwa 50—60 Jahren beim Zerdrücken von Rückenmarkszellen unter Wasser beobachten konnte. Die austretende Substanz nimmt hier bei ihrer Zerteilung eigenartige Formen an, die an Schläuche, Röhren, Kugeln usw. erinnern und die nach Lehmanns Ansicht nichts anderes sind, als besonders wasserreiche Mischkrystalle, deren ursprüngliche Doppelbrechung mit der Was-

seraufnahme proportional abnimmt. Analog kann man das Aufquellen von Protagon und Phrenosin (von O. Rosenheim) unter Bildung von Myelinformen erklären, wenn man sie mit Wasser erwärmt. Ob nun diese an die lebende Materie erinnernde Formen selbst mit dem organischen Leben wirklich zusammenhängen, bleibe dahingestellt. Daß aber die Energieentfaltungen, die mit der Entstehung jener Myelinformen, und zwar infolge der chemischen Umwandlungen, welche das Molekül bei der Bildung von Mischkrystallen, ebenso wie bei manchen Quellungserscheinungen erfährt, verbunden sind, bei Lebensvorgängen eine Rolle als Energiequellen spielen dürften, ist höchstwahrscheinlich.

Erinnern wir uns an die Rolle der anisotropen, d. h. doppelbrechenden Schicht in der quergestreiften Muskelsubstanz bei der Kontraktion des Muskels. Es tritt bei dieser Gelegenheit Substanz aus der isotropen Schicht in die anisotrope über, die sich vergrößert, wie bei einer Aufquellung, dabei aber auch weniger lichtbrechend wird. Bei der Expansion hingegen tritt aus der anisotropen Schicht dünnflüssigere Substanz wieder in die isotrope Schicht über. Daß die Beobachtungen an den flüssigen Krystallen an diese Vorgänge lebhaft erinnern, braucht nicht erst betont zu werden, insbesondere auch aus dem Umstande, weil die Bildung jener Myelinformen mit ganz erheblichen Kraftentfaltungen verbunden ist, worin ja auch der Zweck der Muskelarbeit besteht.

Eine befriedigende Theorie zur Erklärung der Erscheinungen, die man bei den flüssigen Krystallen oder wie man sich heute vielleicht vorsichtiger ausdrückt, den anisotropen Flüssigkeiten, vorgefunden hat, gibt es noch nicht. Es gelang nicht, diese im Hinblick auf die optische Vektorialität räumlich orientierten Gebilde mit den molekulartheoretischen Ansichten auf dem Gebiete des flüssigen Zustandes, die sich sonst so gut bewährt haben, in Übereinstimmung zu bringen. Ja, O. Lehmann¹⁾ war sogar geneigt, die letzteren vollends umzustürzen. Was wir mit Sicherheit feststellen dürfen, ist die Tatsache, daß die gestaltliche und optische Vektorialität miteinander nicht unbedingt zusammengehen müssen. Um aber die anisotropen Flüssigkeiten in molekulartheoretischer Beziehung in der Welt der Stoffe endgültig unterzubringen, müssen unsere Kenntnisse über das Wesen der Krystalle noch bedeutende Fortschritte zurücklegen.

Die Grundgesetze der Krystallographie.

Es ist einleuchtend, daß die schönen Krystallformen die Naturforscher schon in älteren Zeiten angelockt hatten, sich mit ihnen zu befassen, und so finden wir, daß 1669 Nikolaus Steno die Winkel mißt, die von den Flächen eingeschlossen werden, und zum Ergebnis gelangt, daß sie bei den verschiedensten Exemplaren einer und derselben Krystallgattung stets die gleichen bleiben. In der Folgeperiode konnte dieses Gesetz von der Konstanz der Begrenzungsflächen bestätigt werden. Ferner fand René Just Haüy am Schluß des 18. Jahrhunderts, daß auch die vielfältigsten Krystallformen einem anderen einfachen Gesetz gehorchen, nämlich jenem der rationalen Achsenschnitte. Wir wollen hier dieses Gesetz nicht in der Ausdrucksweise wiedergeben, deren sich noch Haüy bedienen mußte, sondern in einer moderneren, von Weiß, dem Begründer der heute herrschenden Krystallographie her-

¹⁾ O. Lehmann, Biochem. Zeitschr. **63**, 74 (1914). — Weitere Literatur über „flüssige Krystalle“: R. Schenk, Krystallinische Flüssigkeiten, Leipzig 1905. — D. Vorländer, Krystallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908. — Bose, Physikal. Zeitschr. **9**, 708 (1908); **10**, 32, 230 (1909).

rührenden. Er führte nämlich zum ersten Male die Achsen ein, und zwar wählte er drei Achsen, die den drei Schnittlinien dreier nicht parallelen Flächen des Krystalls, also drei Kanten entsprachen. Diese verschob er parallel zu sich selbst, so daß alle drei durch den gleichen Mittelpunkt gingen und damit ein räumliches Achsensystem bildeten. Der Mittelpunkt heißt einfach Achsenmittelpunkt.

Nach Einführung der krystallographischen Achsen lautet nun das Gesetz von Haüy so, daß alle Flächen eines Krystalls, denkt man sie durch einen Punkt einer Achse gelegt, die beiden anderen so schneiden, daß alle drei Achsenschnittstücke (vom Achsenmittelpunkte aus gemessen) zueinander in einfachen, rationalen Zahlenverhältnissen stehen.

Die auf Grund des von ihm aufgestellten Achsensystems von Weiß erfundene Symbolik, die einfach von den Achsenschnitten oder Parametern ausging, konnte sich lange Zeit hindurch nicht einbürgern und mußte der Naumannschen Zeichensprache weichen, die rein symbolischer Natur war. Erst in neuerer Zeit fand die Weißsche Bezeichnung Eingang in die Literatur, aber nicht in der ursprünglichen, sondern in der von Miller modifizierten Form, als sog. Miller-Weißsche Symbole.

Wir gehen von den 3 Achsen aus, von welchen die von vorne nach hinten gehende mit a , die von rechts nach links verläuft mit b und die vertikale mit c bezeichnet wird (s. Abb. 50). Die Schnittpunktsgößen einer Fläche seien z. B.

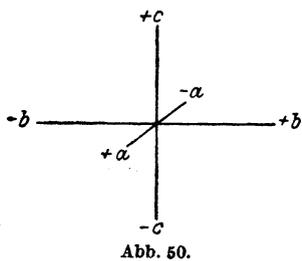


Abb. 50.

$a : 2b : 3c$. Dies wäre das Weißsche Symbol. Nach Miller führen wir statt dieser Achsenschnitte die reziproken Werte ihrer Koeffizienten ein und nennen sie Indices, allgemein h, k und l . In unserem Falle ist das Verhältnis $h : k : l = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$. Der Bequemlichkeit zuliebe multiplizieren wir mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen 6 und erhalten $h : k : l = 6 : 3 : 2$. Aus diesen ergibt sich das Millersche Zeichen (632) . Ein regulärer Oktaeder besitzt demnach das Symbol (111) , weil ja alle

3 Achsen in gleichen Abschnitten getroffen werden. Beim Würfel wäre das Weißsche Symbol offenbar $a : \infty b : \infty c$, folglich ist $h : k : l = \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty}$; da wir $\frac{1}{\infty}$ als 0 auffassen wollen, so ist $h : k : l = 1 : 0 : 0$ und das Symbol

der Würfeläche (100) . Der Würfel besitzt jedoch 6 Flächen, von welchen letzteres Symbol bloß der vorderen entspricht. Den übrigen kommen daher die folgenden Symbole zu: $(0\bar{1}0)$ $(\bar{1}00)$ (010) (001) und $(00\bar{1})$. Um die Aufzählung aller dieser zu einer Form gehörigen Flächen zu ersparen, schreiben wir einfach $\{100\}$ und deuten durch die geschlungene Klammer den Inbegriff aller zusammengehörigen Flächen an.

Ferner verdankt die Krystallographie Weiß noch die Entdeckung einer weiteren, höchst wichtigen Gesetzmäßigkeit, nämlich der, daß alle Flächen eines Krystalls miteinander im Zonenverbande stehen. Unter einer Zone aber versteht man den Inbegriff aller Flächen, die zu einer Geraden parallel sind. Das Bedeutende dieses Zonengesetzes besteht darin, daß man sämtliche Flächen eines Krystalls aus einer Grundform rein geometrisch ableiten kann, daß ferner das Gesetz von Haüy der rationalen Achsenschnitte aus dem Zonengesetz mit mathematischer Notwendigkeit ableitbar ist, da alle in einem Zonenverband stehenden Flächen das Achsensystem in rationalen Verhältnissen schneiden

müssen, ebenso wie umgekehrt rationale Achsenschnitte stets einen mehr oder weniger vollständigen Zonenverband erforderlich machen.

Die soeben erörterten Gesetze riefen schon rechtzeitig gewisse Vorstellungen über den inneren Aufbau der Krystalle hervor, die für uns schon deswegen von Interesse sind, weil sie sich auf eine diskontinuierliche Beschaffenheit der festen Materie gründen, somit auf eine Vorstellung, die der Molekulartheorie der Gase und Flüssigkeiten sehr nahe steht. Bei diesen Aggregatzuständen sahen wir die Fruchtbarkeit der Theorie, die eine Zusammensetzung der Materie aus diskreten Teilchen annimmt, und schicken nun voraus, daß eine analoge Anschauung bei den festen Stoffen, insbesondere den Krystallen, ebensolche große Vorzüge sichert. Vor allen Dingen sind wir in der Lage, mit Hilfe einer in diesem Sinne aufgebauten Theorie einerseits die Grundgesetze der Krystallographie ungezwungen zu erklären, so z. B. das Gesetz der rationalen Achsenschnitte usw., ferner aber auch die einzelnen Symmetrieklassen abzuleiten, indem wir gleichsam die innere, verborgene Mechanik enthüllen, welche die Natur zwingt, nach den Regeln der Geometrie vorzugehen und geometrisch vollkommene Formen zu erzeugen.

Theorie der Raumgitter.

Wir gehen von der uns schon geläufigen Vorstellung aus, daß die Moleküle gleichmäßig verteilt sind, daß ferner die Molekülzentra unendlich kleine, d. h. punktförmig gedachte Dinge sind, so daß ihre Gesamtheit im Raume ein Punktsystem bildet. Und nun entstand das Problem, aus solchen Punktsystemen sämtliche Symmetrieklassen der Krystallographie abzuleiten. Diese rein geometrische Aufgabe wurde durch Mathematiker, wie Frankenheim, Bravais, Möbius und besonders später von Sohnke gelöst. Wir beginnen hier der Darstellung Bravais (1848) folgend¹⁾.

Um ein System von im Raume regelmäßig verteilten Punkten zu erhalten, gehen wir zunächst von zwei willkürlich gewählten Punkten aus, die wir durch eine Gerade verbinden, welche wir nach beiden Seiten hin ins Unendliche verlängert denken können. Wir tragen auf die Gerade in den gleichen Entfernungen wie die ersten zwei waren, weitere Punkte, so daß wir ein geradliniges System äquidistanter Punkte, Punktreihe genannt, erhalten.

Jetzt bringen wir eine zweite vollständig ähnliche Punktreihe in irgendeiner beliebigen Ebene zur früheren parallel an und legen durch beide Punktreihen eine Ebene. In dieser konstruieren wir eine Schar solcher Punktreihen, die alle äquidistant und miteinander parallel sind. Endlich lassen wir jede einzelne Punktreihe in ihrer Längsrichtung gleiten, bis die Ausgangspunkte sämtlicher Punktreihen in eine Gerade (Punktreihe) fallen, deren Richtung zu der Punktreihenschar geneigt ist. Das so erhaltene Gebilde nennen wir Punktnetz, die Ebene auch Netzebene. Von diesem Netz bis zum Gitter ist es nur noch ein Schritt; wir müssen unser System bloß in den Raum hinausbauen. Zu diesem Zweck bewirken wir eine Parallelverschiebung aller Teile unserer ersten Netzebene um eine beliebige Entfernung und wiederholen dies, so oft es uns gut dünkt, jedoch stets in gleichen Distanzen, ferner so, daß alle homologen Teile genau gleich gerichtet sind. Auf diese Weise erreichen wir zunächst eine Schar von äquidistanten Netzebenen, die wir noch in ihrer eigenen Richtung so gleiten lassen müssen, daß wiederum alle Ausgangspunkte auf einer und derselben

¹⁾ A. Bravais, Abhandlung über die Systeme von regelmäßig auf einer Ebene oder im Raume verteilten Punkten. — In Ostwalds Klassiker Nr. 90, Leipzig 1897.

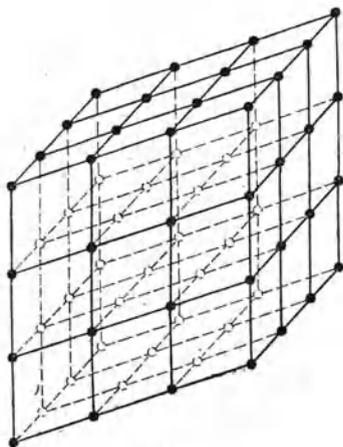


Abb. 51.

Geraden zu liegen kommen. Die folgende Abbildung beleuchtet das so entstehende Gebilde noch näher.

Das so erhaltene Raumgitter ist nach den drei Dimensionen des Raumes unbegrenzt und besitzt außerdem folgende, sehr leicht verstehbare Eigenschaften. Zunächst unterscheidet sich kein Gitterpunkt durch seine relative Lage von den anderen, ferner ist die Konfiguration des Punktsystems die gleiche, welchen Punkt wir auch als Ausgangspunkt unserer Messungen, d. h. als Koordinatenanfangspunkt, nehmen würden.

Nummehr ergibt sich die Aufgabe, durch Einführung bestimmter Symmetrieelemente, d. h. Symmetrieebenen und -achsen, die möglichen Symmetrieklassen, die der Krystallograph kennt, abzuleiten. Welche sind diese?

Die Symmetrieklassen.

Um die möglichen Symmetrieklassen abzuleiten, wollen wir für eine kurze Zeit das Gebiet molekularer Betrachtungsweisen wieder verlassen und rein geometrisch vorzugehen versuchen. Zu diesem Zweck gehen wir von einem bestimmten, angenommenen Achsensystem aus, das wir als krystallographische Achsen, gleichzeitig aber auch (mit einigen weiter unten zu erwähnenden Ausnahmen) als Symmetrieachsen betrachten, worunter wir Gerade verstehen, die so beschaffen sind, daß das ganze System bei einer Drehung um eine dieser Geraden als Achse nach Zurücklegung eines bestimmten Winkels mit sich selbst zur Deckung kommt. Ferner kann diese Achse so beschaffen sein, daß ein Symmetriezentrum existiert, d. h. daß das System mit sich selbst zur Deckung gebracht werden kann, wenn man die Achse in ihrer eigenen Richtung umkehrt. Indem man nun solche ein- und zweiseitige Achsen in bestimmter Art miteinander kombiniert, gelangt man zu den möglichen Krystalsystemen, deren es 32 gibt und die wir hier, soweit es der Raum gestattet, in aller Kürze besprechen wollen. Es sei noch hinzugefügt, daß die Kombination der Achsen verschiedenen Wertes Symmetrieebenen hervorbringt, ferner, daß wir in der folgenden Darstellung von diesen Symmetrieelementen sekundärer Natur aus dem Grunde einen weitgehenden Gebrauch machen wollen, weil sie der Vorstellung weit mehr entgegenkommen als die Achsen.

Das reguläre System. Wir gehen von 3 aufeinander senkrechten und vollständig gleichwertigen Symmetrieachsen aus (s. Abb. 50, S. 118), so daß also $a = a = a$ sein wird. Denken wir uns nun eine Fläche, die alle 3 Achsen, und zwar in verschiedenen Achsenschnitten schneidet, so können wir sie durch das Symbol $ma : na : a$ kennzeichnen. Das Millersche Zeichen muß somit (hkl)

sein, z. B. (123) , dem Weißschen Zeichen $a : \frac{a}{2} : \frac{a}{3}$ entsprechend. Ziehen

wir zunächst von den 8 Oktanten, die von unseren 3 Symmetrieachsen gebildet werden, nur einen einzigen in Betracht, so finden wir, daß sich beim Achsenschnittverhältnis $ma : na : a$ 6 Möglichkeiten ergeben, nämlich mln , mln , nml , nlm , lmn und lnm ; entsprechend den Permutationen der 3 Größen. Wiederholen wir diese Rechnung für alle Oktanten, so kommen wir zur Zahl 48,

wobei selbstverständlich auch negative Achsenschnitte vorkommen werden, wie wir dies oben näher auseinandergesetzt haben. Wir können diese 48 Flächen noch von einem anderen Gesichtspunkte aus ableiten. Die 3 gleichwertigen Symmetrieachsen bedingen zunächst 3 ebensolche Symmetrieebenen, die zueinander senkrecht stehen und in welchen die Achsen liegen. Die Symmetrieebenen sind neben den Achsen die zweite Art von Symmetrieelementen, und man stellt sich unter ihnen am besten Spiegelflächen vor. Rechts und links, bzw. über und unter einer Symmetrieebene verhalten sich die Gestalten gleich Spiegelbildern. Die soeben genannten bezeichnen wir als Hauptsymmetrieebenen; sie teilen den Raum in die erwähnten 8 Oktanten. Sie erfordern aber die Existenz von weiteren Symmetrieebenen, die nämlich den Winkel zwischen je 2 Hauptsymmetrieebenen halbieren, also mit jeder der letzteren 45° einschließen, da die 3 Hauptsymmetrieachsen miteinander vertauschbar sind. Von diesen untereinander gleichwertigen gewöhnlichen Symmetrieebenen werden 6 vorhanden sein müssen, so daß also im ganzen 9 Symmetrieebenen da sind, die außer den 3 Symmetrieachsen, die uns als Ausgangspunkt dieser Betrachtungen dienen und auf die wir auch die Achsenschnitte beziehen (die somit gleichzeitig (als Schnittlinien der Symmetriefflächen) kristallographische Achsen sind), das Vorhandensein von weiteren 10 Symmetrieachsen bedingen. Ohne uns auf diese Symmetrieverhältnisse, auf die Wertigkeit der Achsen usw. näher einzulassen, wollen wir nur feststellen, daß die 9 Symmetrieebenen den Raum in 48 Teile teilen und da diesen 48 Krystallflächen entsprechen, wird dieser Fall dem höchsten Symmetriegrade entsprechen müssen, der überhaupt möglich ist. Die 48flächige Form, der Hexakisoktaeder mit dem Symbol (hkl) hat den Habitus der Abb. 1 der Tafel I. Da es keinen höheren Grad der Symmetrie geben kann, ohne mit dem Gesetz der rationalen Achsenschnitte in Konflikt zu geraten, müssen wir zu einfacheren Formen übergehen, die als Spezialfälle dieses allgemeinsten Falles gelten können.

Zu diesen einfacheren Spezialfällen gelangen wir, indem wir z. B. zwei Achsenschnitte gleich wählen, so daß ihr Verhältnis $ma : ma : a$ sein wird. Wir werden hier statt wie zuvor 48, bloß 24 Flächen erhalten, also einen Ikositetraeder (Abb. 2). Gleichfalls 24 Flächen besitzt die Form $ma : a : a(hhl)$ welche den Triakisoktaeder vorstellt (Abb. 3).

Werden alle 3 kristallographischen Achsen im gleichen Verhältnisse geschnitten, also nach $a : a : a$, so gelangen wir zum Oktaeder (111) , einer der häufigsten in der Natur vorkommenden Formen des regulären Systems, welche jedem Oktanten entsprechend 8 Flächen besitzt (Abb. 4).

Den Triakisoktaeder können wir aus dem Oktaeder so konstruieren, daß wir auf jede Fläche des letzteren eine dreiseitige Pyramide aufbauen. Analog erhalten wir aus dem Oktaeder die anderen Formen, nämlich den Ikositetraeder und den Hexakisoktaeder.

Wir wollen jetzt weitere Achsenverhältnisse betrachten. Es ergeben sich sogleich neue Möglichkeiten, sobald wir eine Fläche wählen, die eine Achse im ∞ schneidet, mit anderen Worten, die zu einer der Achsen parallel ist. Gehen wir wieder vom allgemeinsten Falle aus, wo $ma : na : a$ ist, und setzen wir statt m ∞ ein, so wird die neue Form $\infty a : na : a$ sein und das Millersche Symbol $(hk0)$ besitzen. Sie besitzt 24 Flächen und stellt, wie Abb. 5 zeigt, einen Würfel vor, welcher auf jeder Fläche eine vierseitige Pyramide trägt, also ein Tetraakishexaeder. Lassen wir im Hexakisoktaeder je 2 Flächen in eine einzige verschmelzen, so kommen wir zu dieser Form. Es ist nicht schwer, die nahe Beziehung der beiden Formen zu erkennen. Fixieren wir die Abbildung des

48-Flächners, so können wir beim Wegdenken der Schnittlinien a den Tetrakis-hexaeder deutlich sehen.

Die Form $\infty a : a : a$ (1 1 0) stellt den Rhombendodekaeder vor (Abb. 6), den wir auf ähnlichem Wege aus dem Triakisoktaeder erhalten, nämlich durch Wegdenken der Schnittlinien a in Abb. 6.

Wählen wir eine Fläche, die zu zwei Achsen parallel ist, die dritte aber in a schneidet, so gelangen wir zu $\infty a : \infty a : a$ oder (1 0 0), welches Symbol den regulären Würfel vorstellt und den wir auch erhalten, wenn wir im Iko-sitetraeder (Abb. 7) die 4 Flächen 1 2 3 4 in eine verschmelzen lassen.

Mit den hier besprochenen Formen hätten wir jedoch die Möglichkeiten des regulären Systems noch nicht erschöpft, bloß die sog. holoedrischen oder vollflächigen Formen, d. h. solche, in denen alle möglichen, d. h. durch die Symmetrieverhältnisse bedingten Flächen zur vollen Entwicklung gelangt sind. Der Holoedrie gegenüber steht die Hemiedrie bzw. Tetartoedrie. Zu den Formen der letzteren gelangen wir, wenn wir im regulären System ($a = a = a$) von den vorhandenen Symmetrieelementen einige zum Verschwinden bringen, wodurch selbstverständlicherweise sich die Anzahl der Flächen der hemiedrischen und tetartoedrischen Krystallformen auf die Hälfte, bzw. ein Viertel reduzieren. Wir können z. B. die Hauptsymmetrieebenen fortfallen lassen, so daß also nur die 6 gewöhnlichen übrigbleiben. Oder wir bewirken den Ausfall der letzteren, während die 3 Hauptsymmetrieebenen erhalten bleiben. Endlich können alle Symmetrieebenen zum Wegfall kommen, so daß nur noch die Symmetrieachsen übrigbleiben, und auch diese können in ihrer Zahl gekürzt werden durch die Ausschaltung von Symmetrieebenen.

Als Beispiel für eine solche hemiedrische Form wollen wir die Tetraeder anführen. Zu diesem Zwecke prüfen wir, was aus der Fläche (1 1 1) wird, also aus jener, welche in der Holoedrie den Oktaeder ergibt, wenn wir die 3 Hauptsymmetrieebenen verschwinden lassen. Es entsteht die in Abb. 26 oder 27 gezeichnete 4flächige Gestalt, die wir als Tetraeder bezeichnen. Zugleich sehen wir in der Abbildung zwei Formen nebeneinander. Je nachdem, ob wir von der Fläche (1 1 1) oder aber (1 $\bar{1}$ 1) ausgehen, erhalten wir die eine bzw. andere tetraedrische Form. Man bezeichnet diese beiden als positive und negative Form und die eine kann durch eine entsprechende Drehung mit der zweiten zur Deckung gebracht werden. Kombinieren sich beim Wachsen ein positiver und ein negativer Tetraeder miteinander, so ergeben sie eine Form, die äußerlich vom Oktaeder nicht unterscheidbar ist, deren inneren Symmetrieverhältnisse jedoch ganz anders sein müssen, weil ja zwei einander gegenüber liegende Oktaederflächen miteinander nicht mehr gleichwertig sind; fehlt doch die diese Gleichwertigkeit erst bedingende Symmetrieebene. Ebenso liegt der Fall beim Würfel. Hier ist eine geometrisch hemiedrische Form nicht möglich, so daß der hemiedrische Würfel vom holoedrischen äußerlich in keiner Weise verschieden sein wird. Dennoch müssen zwei gegenüberliegende Flächen wegen Ausfall der Hauptsymmetrieebenen ganz verschiedene physikalische Werte aufweisen, so daß bloß eine Scheinsymmetrie vorliegen kann.

Lassen wir alle 9 Symmetrieebenen verschwinden, so gelangen wir zu einer Hemiedrie, die man als pentagon-ikositetraedrische, auch plagiedrische bezeichnet. Wir erhalten nämlich aus der 48flächigen holoedrischen Form, dem Hexakisoktaeder, einen 24-Flächner, nämlich den Pentagon-ikositetraeder (Abb. 24 u. 25). Die beiden entsprechen der Grundfläche ($k h l$) bzw. ($h k l$). Man nennt sie rechte und linke Form und sie unterscheiden sich von den beiden Formen des Tetraeders ganz wesentlich dadurch, daß sie durch einfache Drehung

miteinander nicht zur Deckung gebracht werden können. Sie verhalten sich demnach so, wie sich die rechte zur linken Hand verhält, und wir nennen zwei Formen mit dieser Eigenschaft *enantiomorph*. Ein Symmetriezentrum ist hier nicht vorhanden. Auf diese Formen kommen wir bei der Besprechung der optischen Eigenschaften der Krystalle noch zurück, bei welcher Gelegenheit wir auch vernehmen werden, wie hoch die Bedeutung der Entdeckung der enantiomorphen Formen der Weinsäure durch Pasteur für die ganze Entwicklung der Biologie geworden ist.

Wir wenden uns nun zum **tetragonalen System**. Bei diesem System, das man auch als quadratisch zu bezeichnen pflegt, gehen wir wiederum von drei zueinander senkrechten kristallographischen Achsen aus; zum Unterschiede vom regulären System aber ist die vertikale (*c*-) Achse (Hauptachse) nicht gleichwertig mit den beiden horizontalen Neben- (*a*-) Achsen, die unter sich gleichartig sind. Aus diesem Grunde wird bei natürlichen Formen, die diesem System angehören, in der Richtung der *c*-Achse ein von den anderen Richtungen abweichendes Verhalten in physikalischer Hinsicht zu beobachten sein. Auch ist die *c*-Achse der Größe nach länger oder kürzer als die beiden Nebenachsen.

Die allgemeinste Form, $a : na : mc$ (hkl) führt hier zu einer spitzen oder stumpfen Pyramide (je nach dem Verhältnis des Achsenschnittes mc zu den beiden anderen Achsenschnitten), die in jedem Oktanten 2 Flächen enthält, im ganzen also 16 Flächen besitzt. Die Abbildung 11 zeigt uns die Gestalt einer solchen biquadratischen (auch ditetragonalen) Pyramide.

Das Achsenschnittverhältnis $a : a : mc$ (hhl) ergibt dagegen eine tetragonale Pyramide mit 8 Flächen (Abb. 8), die dem regulären Oktaeder sehr ähnlich ist, insbesondere dann, wenn der Achsenschnitt an der *c*-Achse der Größe nach von den beiden Achsenschnitten der Nebenachsen nicht sehr abweicht. In der Regel findet man allerdings bei natürlichen Formen einen ziemlich stark ausgeprägten Unterschied. Ist der *c*-Achsenschnitt im Vergleich zu den anderen recht erheblich, so entstehen lange Spieße, Nadeln usw., an denen man die tetragonale Form schon äußerlich gut erkennen kann.

Läßt man im Achsenschnittverhältnis $a : na : mc$ die Größe *m* ins Unendliche wachsen, entsprechend $a : na : \infty c$, so erhalten wir ein achtseitiges ditetragonales Prisma, das vorläufig noch oben unabgeschlossen ist. Es tritt mit zwei basischen Endflächen zusammen auf, welche das Prisma oben und unten abschließen. Diese Form mit dem Zeichen ($hk0$) zeigt die Abb. 8. Das gleiche Verfahren führt beim Achsenschnittverhältnis $a : a : \infty c$ ($hh0$) zum 4flächigen (tetragonalen) Prisma (Abb. 9).

Wird dagegen eine der Nebenachsen im ∞ geschnitten, z. B. $a : \infty a : mc$ ($h0l$), so gelangen wir wieder zu einer Pyramide, die aber gegenüber den früheren Pyramiden um 45° um die Hauptachse gedreht ist, so daß die Achsen nicht die Ecken, sondern die Mitten der Seitenkanten treffen (Abb. 12), und die man als Pyramiden zweiter Art bezeichnet; $a : \infty a : \infty a$ (100) stellt analog ein Prisma zweiter Art vor (Abb. 10).

Endlich wäre noch als letzte Möglichkeit das Achsenverhältnis $\infty a : \infty a : mc$ zu erwähnen, welche Form (001) die basische Endfläche vorstellt, die man kurz die Basis nennt.

Es wäre für unsere Zwecke zu weitgehend, die Hemiedriemöglichkeiten des tetragonalen Systems zu besprechen, die sich dem Wesen nach ganz ähnlich ableiten lassen, wie jene des regulären Systems. Wir müssen daher auf ausführliche Lehrbücher über Krystallographie verweisen¹⁾.

¹⁾ P. Groth, Physikalische Krystallographie, Leipzig 1905. In F. Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie, Stuttg. 1912.

An Symmetrieebenen unterscheiden wir im tetragonalen System eine Hauptsymmetrieebene, nämlich die Ebene der beiden Nebenachsen, oder wenn wir wollen, die Basis selbst, die wir in die Ebene der Nebenachsen parallel verschoben denken. Ferner haben wir 4 abwechselnd gleichwertige Symmetrieebenen, die zur Hauptsymmetrieebene senkrecht stehen und als gemeinsame Schnittlinie die Hauptachse besitzen. Je zwei gleichwertige sind zueinander senkrecht und je zwei benachbarte schließen einen Winkel von 45° mit einander ein. Die Schnittlinien dieser 4 Symmetrieebenen mit der in der Ebene des Papiers gedachten Hauptsymmetrieebene zeigt die nebenstehende Zeichnung (Abb. 52).

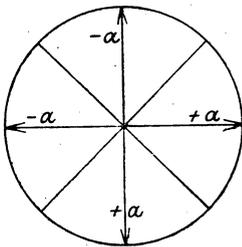


Abb. 52.

Das hexagonale System. Es unterscheidet sich vom tetragonalen System nur dadurch, daß die Anzahl der horizontalen Achsen, der Nebenachsen, statt zwei drei beträgt. Von der Hauptachse läßt sich das gleiche mitteilen, wie im tetragonalen System. Auch hier wird diese mit c bezeichnet, während die Nebenachsen, die miteinander Winkel von 60° einschließen, a -Achsen genannt werden. Die Ableitung der Formen wird daher dem

Wesen nach die gleiche sein, wie oben im tetragonalen System, nur wird die allgemeinste Form ($h \bar{i} h l$) hier 24 Flächen besitzen und ist eine dihexagonale Pyramide (Abb. 14). Das Achsenschnittverhältnis ist $a : na : pa : mc$. Die Flächenzahl reduziert sich auch hier auf die Hälfte, nämlich 12, sobald das Achsenverhältnis $a : a : \infty a : mc$ ($h \bar{h} 0 l$), z. B. (1101) wird, wo die Pyramidenfläche zwei Nebenachsen im gleichen Abstände, die dritte aber notwendigerweise im ∞ schneidet. Die neue Form ist die hexagonale Pyramide (Abb. 13). Aus diesen Pyramiden lassen sich analog wie wir es im tetragonalen System gesehen haben, die entsprechenden Prismen ableiten, d. h. das dihexagonale Prisma ($a : na : pa : \infty c$) (Abb. 15) und das hexagonale Prisma ($a : a : \infty a : \infty c$) (Abb. 16), sobald die Hauptachse im ∞ geschnitten wird. Auch hier werden wir Pyramiden und Prismen zweiter Art ableiten können und endlich wird auch die das Prisma oben und unten abschließende Basis vorhanden sein, oben (0001) und unten (000 $\bar{1}$).

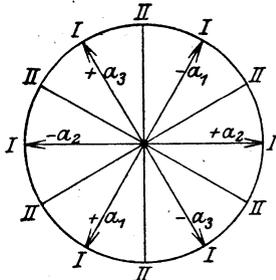


Abb. 53.

Die Verteilung der Symmetrieebenen zeigt die Zeichnung in Abb. 53, wobei wir uns die Hauptsymmetrieebene wiederum in der Zeichenfläche denken, wohin wir ihre Schnittlinien mit den gewöhnlichen Symmetrieebenen, deren es 6 geben muß, eintragen. Die letzteren sind nicht gleichwertig, sondern je 3 bilden eine gleichwertige Gruppe für sich, die miteinander 60° einschließen. Man spricht auch von primären und sekundären Hauptschnitten.

Die Hemiedrien des hexagonalen Systems dürfen wir nicht übergehen, da hier sehr wichtige, in der Natur stark vertretene Formen ableitbar sind. Wir müssen uns daher kurz mit der sog. rhomboedrigen Hemiedrie beschäftigen.

Wenn die Hauptsymmetrieebene und die primären Hauptschnitte ihren Charakter als Symmetrieebenen einbüßen, so ergeben die dihexagonalen Pyramiden Formen, die wir Skalenoeder nennen (Abb. 29 der Tafel I), die hexagonalen Pyramiden aber führen zu den Rhomboedern. Wir sehen sie in Abb. 28 abgebildet. Von beiden sind hier wieder je 2 Formen möglich, die

nicht enantiomorph, sondern kongruent, d. h. gegeneinander um 60° gedreht sind und die wir konsequenterweise als $+$ - bzw. $-$ -Formen bezeichnen. Eine ungemein große Zahl von natürlichen Krystallen besitzt die hexagonal-rhomboedrische Gestalt, u. a. die Eiskristalle (H_2O), der Kalkspat ($CaCO_3$), Hämatit (Fe_2O_3), Korund (Al_2O_3), isomorph mit Hämatit, z. B. Rubin, Saphir, Smirgel usw.

Das rhombische System. Wir haben wieder nur 3 krystallographische Achsen, die aufeinander senkrecht stehen, so wie im regulären und tetragonalen System, allein alle 3 sind ungleichwertig; a , b und c sind die Zeichen. Die allgemeinste Form, nämlich $a : n b : m c$ stellt eine rhombische Pyramide mit 8 Flächen vor, wie wir sie in Abb. 19 dargestellt sehen. Eine flächenärmere Pyramide gibt es nicht, denn auch die Sonderfälle $a : b : m c$ ($h h l$), sowie $a : b : c$, in welchem Falle alle 3 Achsenschnitte die Einheit vorstellen, somit $(1 1 1)$, sind Oktaeder mehr spitzer oder nach der Breite ausgedehnter Form, wie man es aus der Abbildung ersieht. Ferner haben wir rhombische Prismen, die entstehen, wenn der eine Achsenschnitt unendlich wird (Abb. 20). Wird die Vertikalachse ∞ , also $a : n b : \infty c$, so entstehen vertikale Prismen, die oben und unten durch die Basis $(0 0 1)$ ihren Abschluß finden. Wird dagegen eine der horizontalen Achsen im ∞ geschnitten, so entstehen horizontale Prismen, die entweder der längeren, oder der kürzeren Horizontalachse parallel gerichtet sind. Man nennt diese Prismen Domen, und man spricht von Makro- und Brachydomen (Abb. 22 bzw. 23) je nachdem, ob die längere (Makro-) oder die kürzere (Brachy-)Achse im ∞ geschnitten wird. Diese Domen werden beiderseits von Flächen abgeschlossen, die eine der Horizontalachsen, ferner die Vertikalachse im ∞ schneiden und Pinakoide genannt werden. Die Zeichen dieser Flächen sind $(1 0 0)$ oder $(0 1 0)$.

Von Symmetrieebenen gibt es im rhombischen System 3 (entsprechend den drei Achsen), sie stehen aufeinander senkrecht, ferner sind sie ungleichwertig.

Das monosymmetrische (auch monokline) System. Während in den bisher behandelten Systemen die krystallographischen Achsen zugleich auch Symmetrieachsen waren, ist im monosymmetrischen System die Zahl der Symmetrieachsen auf eine einzige reduziert, und zwar beschränkt sich diese Eigenschaft auf jene, die wir in vertikaler Richtung wählen (c -Achse). Diese steht senkrecht zu der Horizontalebene, die unsere einzige Symmetrieebene vorstellt und in welcher die beiden anderen Achsen (a und b) liegen, die jedoch ausschließlich krystallographische (d. h. Koordinaten-)Achsen sind. Sie schließen miteinander einen Winkel ein, der von 90° verschieden ist. Gehen wir somit von der Fläche $a : n b : m c$ ($h k l$) aus, so entspricht dieser eine zweite Fläche infolge Anwesenheit der Symmetrieebene. Ferner bedingt die Symmetrieachse, die hier zweizählig ist, eine der ($h k l$)-Fläche gegenüberliegende Fläche, zu welcher zufolge der Symmetrieebene gleichfalls eine weitere (ebenfalls unten gelegene) Fläche gehört. Im ganzen wird also die Form aus 4 Flächen zusammengesetzt, somit keine Pyramide mehr sein, sondern ein offenes Prisma vorstellen. Konstruieren wir uns zu diesen 4 zusammengehörigen Flächen weitere 4 unter sich zusammengehörige, so haben wir die 8 Flächen beisammen (Abb. 21), um eine Pyramide, also eine geschlossene Gestalt, zu bilden. Allein diese Pyramide wird in Wirklichkeit nur eine Scheinpyramide sein, weil sie in Wahrheit aus zwei 4flächigen Formen zusammengesetzt ist, die miteinander nichts gemein haben. Folglich ist auch die Bezeichnung „Pyramide“, „Oktaeder“ usw. rein willkürlich. Dieser Umstand ist für das Verständnis der krystallographischen Form ganz besonders hervorzuheben. Während die 8 Flächen des regulären

Oктаeders eine Form bilden und untereinander gleichartig sind, und das gleiche gilt z. B. von der tetragonalen Pyramide oder vom hexagonalen Prisma usw., kann eine hemiedrische Form, wie wir dies beim hemiedrischen Würfel gesehen haben, in Wirklichkeit aus mehreren ungleichen Teilen zusammengesetzt sein. Ähnliches finden wir hier im monoklinen System: eine monokline Pyramide ist unbekannt. Ebenso wenig werden 4flächige Prismen existieren, denn gehen wir von der Fläche (110) oder (100) aus, so wird einer solchen wegen Vorhandenseins der Symmetrieachse eine zweite analoge Fläche gegenüberliegen, damit aber auch die Flächenzahl dieser Form erschöpft sein, denn da eine solche Fläche zur Symmetrieebene senkrecht steht, wird diese keine weiteren Flächen bedingen können. Ein Doma, das wir hier den rhombischen ähnlich konstruieren, wird wieder ein 4flächiges prismatisches Gebilde vorstellen. Außer diesen Formen haben wir auch hier die Basen und Pinakoide, welche die Prismen, bzw. Domen abschließen.

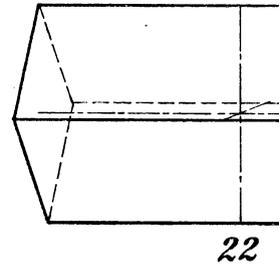
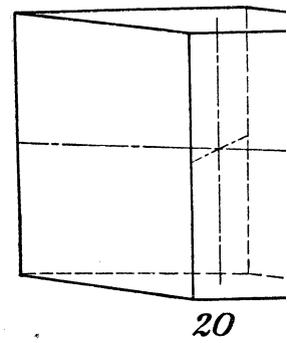
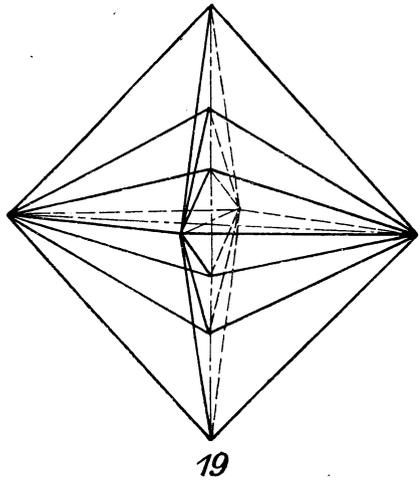
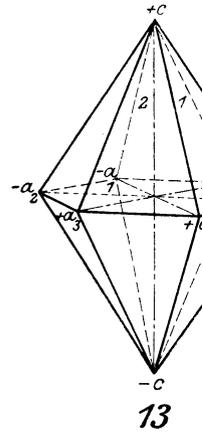
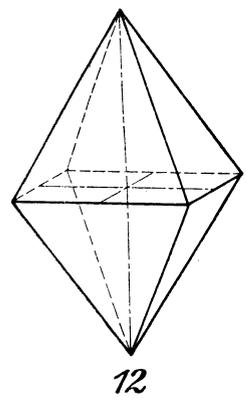
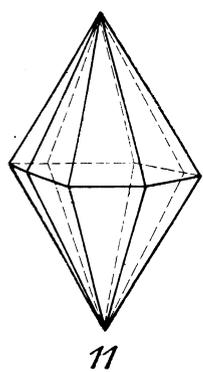
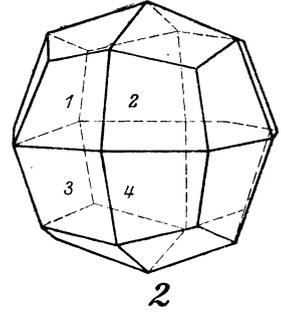
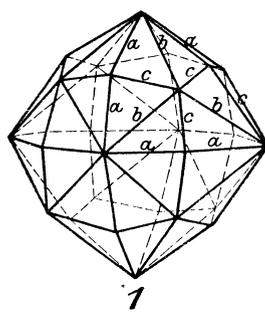
Das asymmetrische System. (Auch triklinen System genannt.) Dieses kennt weder eine Symmetrieebene, noch eine Symmetrieachse, und das einzig vorhandene Symmetrieelement ist ein Symmetriezentrum, welches wir am besten in den Schnittpunkt der 3 krystallographischen Achsen legen. Diese errichten wir in der Weise, daß eine von ihnen vertikal gestellt ist, indes die beiden andern in verschiedenen Ebenen liegen und sowohl miteinander, als auch mit der Vertikalachse einen schiefen Winkel einschließen, was auch die Benennung triklin bedingt. Das Symmetriezentrum verlangt zu jeder Fläche eine einzige Gegenfläche, so daß bloß noch 2flächige Formen vorhanden sein können.

Weiteres über Raumgitter.

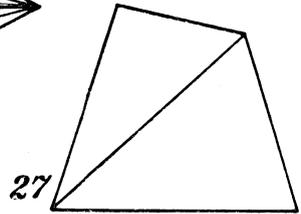
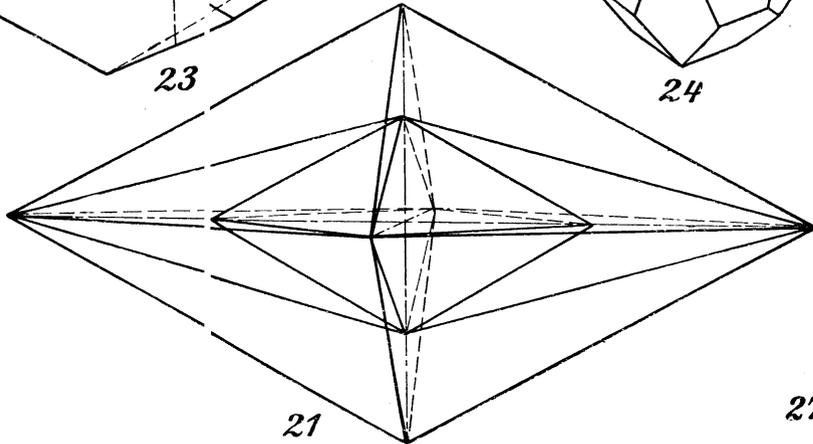
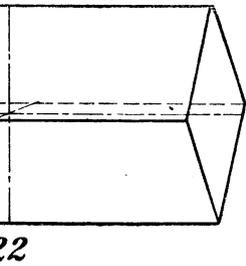
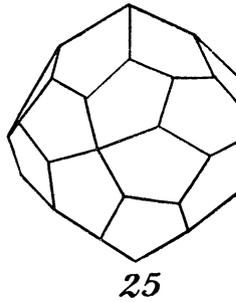
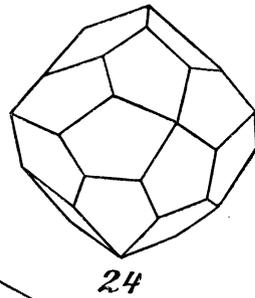
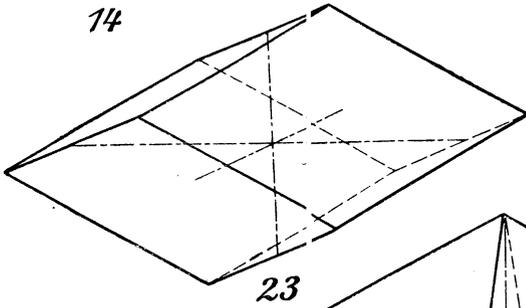
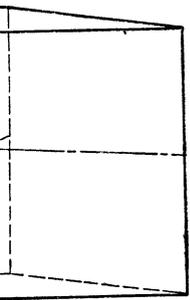
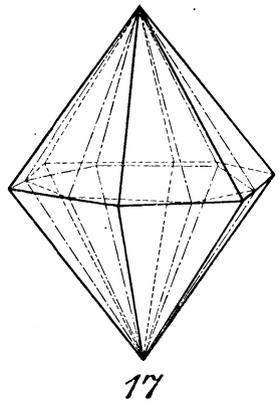
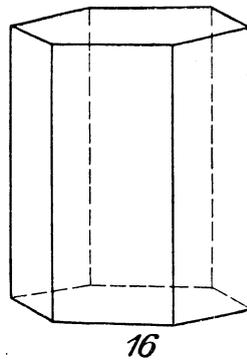
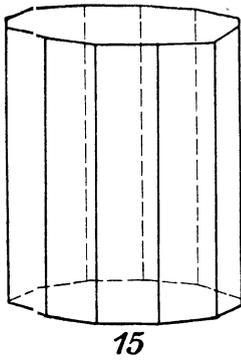
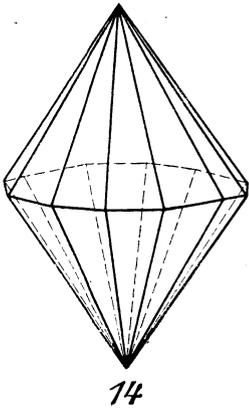
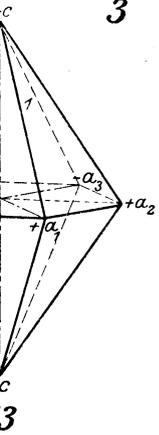
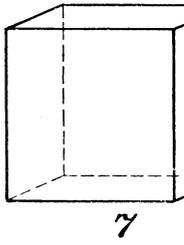
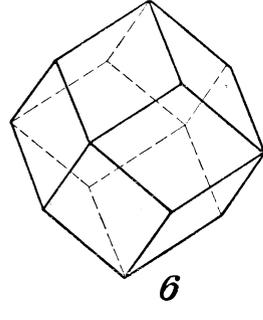
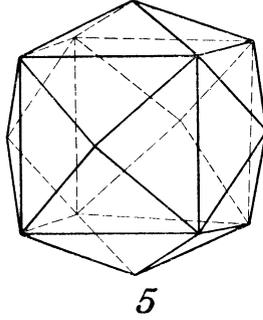
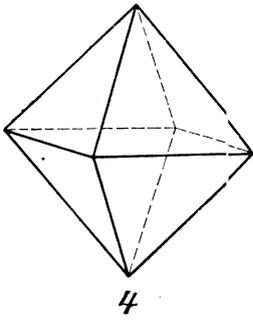
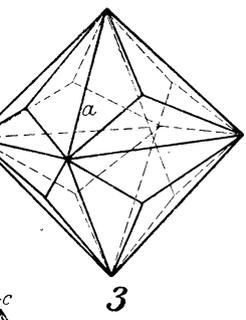
Nun kehren wir zu unserem dreidimensionalen Punktsystem, zum Raumgitter zurück. Wie die Abb. 51 zeigt, ist dieses ein rhomboedrisches Netzwerk, in welchem die verschiedenen Kanten der Rhomboeder gleich lang sind. Sind keinerlei Symmetrieelemente als Bedingung gegeben, so paßt ein solches Punktsystem für einen asymmetrischen Krystall.

Wenn wir dagegen die Anwesenheit einer Symmetrieebene als Bedingung stellen, so muß unser Punktsystem so geordnet sein, daß die Symmetrieebene einerseits auf einer Punktebene senkrecht steht, ferner den Winkel der Rhomben halbiert, somit durch die Diagonalen der Rhomboeder geht. Die Symmetrieebene muß so beschaffen sein, daß bei ihrer Parallelverschiebung die Punktnetze in allen parallelen Punktebenen in der Richtung der Diagonalen halbiert werden, denn in diesem Falle ist eine wirkliche Spiegelung seitens der Symmetrieebene vorhanden. Ein solches Punktsystem entspricht dem monoklinen Krystall. Wir haben hier ein Netzwerk von Punktparallelpipeden mit rhombischer Basis.

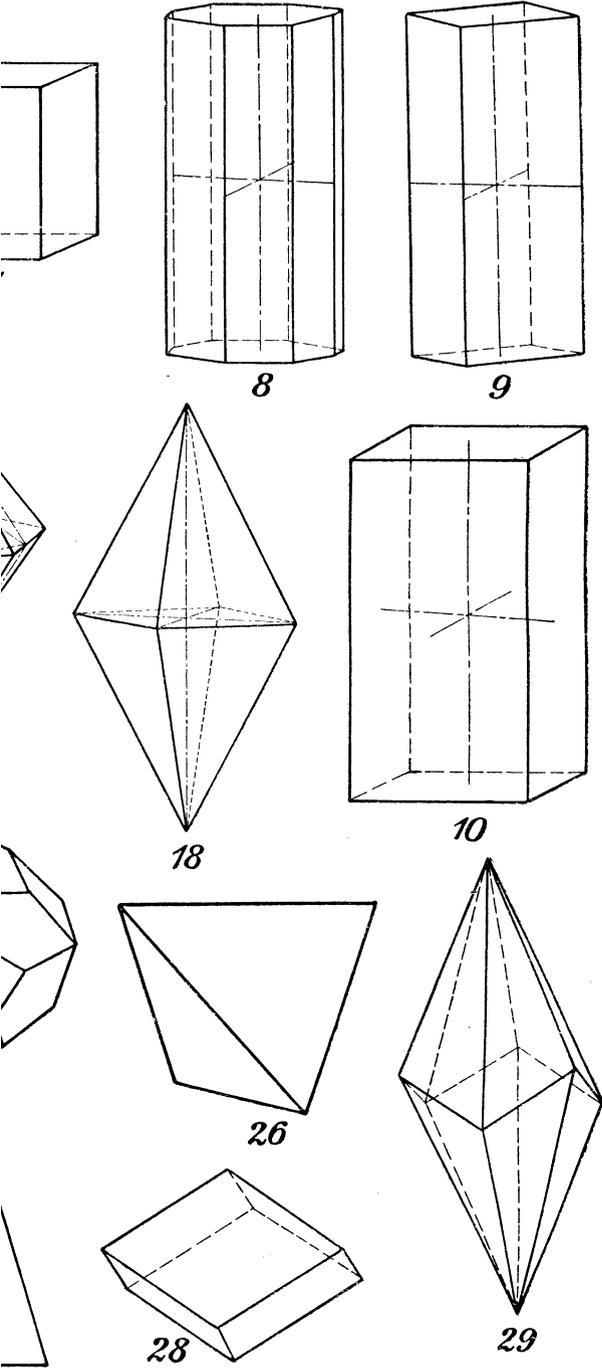
Wollen wir auch das rhombische System aus Punkten konstruieren, so müssen wir in das Punktsystem noch mehr Ordnung bringen. Wir müssen die Anwesenheit einer zweiten Symmetrieebene fordern, ferner müssen diese beiden zueinander senkrecht stehen. Dieser Umstand aber bedingt die Anwesenheit einer dritten, zur Schnittlinie der ersteren senkrechten Symmetrieebene, wie wir wissen, die Symmetriebedingungen des rhombischen Systems. Die beiden zueinander senkrechten Symmetrieebenen bedingen nämlich, daß die Masche eines Punktnetzes rhombisch oder rechteckig ist; das mit diesem parallele Punktnetz muß wieder so liegen, daß die Punkte genau senkrecht übereinander, oder senkrecht über den Diagonaldurchschnitten zu liegen kommen. Nun kön-



Krystallographische Formen.



Tafel I.



nen wir dieses parallele Punktnetz über und auch unter der ersten Punktnetzebene anbringen und demzufolge wird auch diese zu einer Symmetrieebene. Infolgedessen bedingen 2 oder mehrere Symmetrieebenen, die sich in einer Geraden schneiden die Anwesenheit einer dritten, zu der Schnittlinie senkrechten Symmetrieebene.

Wir haben für den Winkel, den die beiden Ausgangssymmetrieebenen miteinander einschließen, 90° gewählt. Dies war nicht etwa Zufall. Wenn wir nämlich einen beliebigen Winkel, d. h. $\frac{180}{n}$, wo n eine beliebige Zahl ist,

wählen, so würde dieser Umstand eine unendliche Zahl von Symmetrieebenen, die alle durch die gleiche Schnittlinie gehen, hervorrufen, was geometrisch eine Unmöglichkeit bedeutet. Für n müssen wir vielmehr eine ganze Zahl nehmen. Bei $n = 2$ sahen wir das rhombische System verwirklicht; ist $n = 3$, so können wir das hexagonale System auf Grund eines analogen Gedankenganges ableiten. Bei $n = 4$ erhalten wir das quadratische System, wogegen die Ableitung des regulären Systems schon verwickelter ist, da sich $n = 5$ (oder mehr) nicht verwirklichen läßt. Aus diesem Grunde wird das reguläre System aus dem tetragonalen abgeleitet, was aber hier nicht entwickelt werden kann.

Es ergibt sich also das überraschende Resultat, daß man von einem Punktsystem ausgehend nicht jede beliebige geometrische Form abzuleiten imstande ist, sondern ausschließlich jene, welche die Natur bei der Krystallbildung hervorbringt. Dieser Sachverhalt war die erste wichtige, freilich rein theoretische Stütze der Raumgittertheorie, zu welcher sich, wie wir sogleich hören werden, noch weitere gesellen.

Die alte Auffassung von Bravais, die auch wir hier vorausgesetzt haben, daß nämlich alle Krystallelemente parallel liegen, wurde in neuerer Zeit von Sohncke durch eine viel allgemeinere ersetzt, daß um jedes Element die anderen übereinstimmend geordnet sind. Die unter dieser Voraussetzung möglichen Strukturformen, die nach ihm regelmäßige Punktsysteme heißen, sind daher als aus mehreren kongruenten Raumgittern bestehend zu definieren. Von diesen verschiedenen Punktsystemen sind wieder eine Anzahl ineinander gestellt. Wir kommen darauf weiter unten zurück. Die Bravaisschen Raumgitter erscheinen dann als Spezialfälle dieser. Auf diese Weise gelang es Sohncke 24 der 32 möglichen Krystallklassen abzuleiten, während die übrigen 8 Klassen die Einführung besonderer Hilfhypothesen erforderten.

Die neuere Entwicklung dieser Hypothesen, die auch an die Namen von Fedorow, ferner Schönflies geknüpft ist, besteht in einer weiteren Verallgemeinerung, in der Anwendung dieser Vorstellungen für die Dimensionen der Moleküle und insbesondere in der Einführung neuer Symmetrieelemente. Wir haben oben kennengelernt, daß als solche in Betracht kommen: zunächst Drehachsen, die 2-, 3-, 4- und 6zählig sein können. Der letztere Fall, nämlich Sechszähligkeit, ist im hexagonalen holoedriscen System der Fall, wo wir um die 6zählige c -Achse drehend, sechsmal zur gleichen gegenseitigen Lage der Teile gelangen. Eine weitere Art der Symmetrieelemente bilden die uns ebenfalls bekannten Symmetrieebenen, die Spiegelflächen vorstellen. Endlich kann ein Symmetriezentrum vorhanden sein, d. h. eine Drehspiegelung. Wir denken uns durch das Zentrum eine Gerade als Achse gelegt und drehen um diese den Krystall um 180° (die Achse 2zählig gedacht), worauf wir zum gleichen Bild gelangen wie vor der Drehung. Eine andere Art der Symmetrie braucht überhaupt nicht vorhanden zu sein, was ja im triklinen System der Fall war.

Neben diesen, uns schon bekannten Symmetrieelementen, nimmt nun die neuere Forschung noch die Gleitspiegelung an. Die Abb. 54 zeigt uns das Bild einer solchen. Es wird hier die Spiegelung mit einer zur Spiegelfläche parallelen Verschiebung vereinigt. Ferner nimmt man als ein weiteres Symmetrieelement

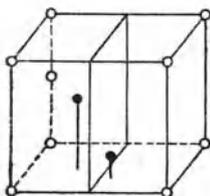


Abb. 54.

die Schraubung an, d. h. eine Drehung, wie bei einer gewöhnlichen Achse, allein mit gleichzeitiger zur Achse parallel gerichteten Verschiebung (Abb. 55). Von dieser erweiterten Zahl von Symmetrieelementen ausgehend, werden die Raumgittertypen ungemein vermehrt, so daß ihre Zahl weit mehr beträgt, als die natürlich vorkommenden Klassen, sofern man nämlich keine molekularen Dimensionen in Betracht zieht, wobei man zu berücksichtigen hat, daß die Entfernungen der Moleküle auf 10^{-8} cm geschätzt werden müssen. Es ergibt sich nunmehr die Frage, wie man solche kleine Entfernungen methodisch beobachten kann. Dies bringt uns aber zu einer zweiten Fragestellung, nämlich zu jener, wie sich die Erfahrung zu diesen theoretischen Vorstellungen stellt. Haben wir Erfahrungsmaterial zu Gebote, durch welches diese Ansichten gestützt werden? Bei den Gasen sahen wir, daß dort die experimentellen Erfahrungen, die bei Boyle anknüpfen, die Aufstellung der Molekulartheorie geradezu unentbehrlich gemacht haben, wogegen hier bei den Krystallen die Theorie, d. h. die Vorstellung, nach unserer Darstellung den Erfahrungen vorauszuweichen schien.

Das Bedürfnis nach einer Theorie, wie sie in der entwickelten vorliegt, ergibt sich zunächst mit dem Bestreben, das Gesetz der rationalen Indices einleuchtend erklären zu können, ein Verlangen, das wir schon bei Hauy vorfinden. Er gelangte denn auch zur Ansicht, daß die natürlichen Grenzflächen des Krystalls Netzebenen sind, d. h., daß sie durch Punkte des Raumgitters gehen, die in einer Ebene liegen und ein Netz von nach kongruenten Parallelogrammen geordneten Molekülen bilden. Die Möglichkeit, das Gesetz der rationalen Achsenschnitte von diesen Betrachtungen ausgehend mathematisch abzuleiten, war bis vor kurzer Zeit die wesentlichste Stütze der Gittertheorie.

Aber erst in der allerneuesten Zeit ist es gelungen, Methoden ausfindig zu machen, die einen sicheren Einblick in diese Verhältnisse gewähren und den Nachweis erbringen, daß Raumgitter in der Tat existieren. Diese Methoden schließen sich eng an die bei den Gittererscheinungen gewonnenen Erfahrungen in der physikalischen Optik. Ohne auf diese Kapitel der Physik eingehen zu können, möchten wir hier die in Betracht kommenden Grundsätze, den Auseinandersetzungen von M. v. Laue¹⁾, dem Vorkämpfer auf diesem neuen und noch unausgearbeiteten Gebiete folgend, hervorheben.



Abb. 55.

Wenn man ein optisches Gitter mit einer ebenen Welle monochromatischen Lichtes bestrahlt, so sieht man, wenn man die Strahlen auf einem Schirm auffängt, eine Anzahl von punktförmigen Gitterspektren, die auf einer meist nur wenig gekrümmten Kurve liegen. Erzeugt man ein ähnliches Spektrum eines nach zwei Richtungen periodisch konstruierten Gitters, sog. Kreuzgitters, so erfüllen die Spektren netzartig einen Teil des Schirms. Dazu gehört aber beim Kreuzgitter ein passendes Verhältnis zwischen der Wellenlänge des Lichtes und den Abständen der Gitterteile (Gitterkonstanten). Ist nämlich die Wellenlänge größer als diese, so verschwinden die Spektren mit Ausnahme desjenigen, das die Fortsetzung des einfallenden Strahles darstellt.

¹⁾ M. v. Laue, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 50, 8 (1917).

Die Anwendung von Raumgittern war in der Physik bis vor kurzem noch nicht in Gebrauch, doch läßt sich nach einem mathematischen Analogieschluß der Beweis erbringen, daß auch bei ihm unter günstigen Umständen Spektren auftreten können. Weil aber die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes viel größer ist, als bei den Raumgittern der Krystalle die Gitterkonstanten, so hatte man in der längst bearbeiteten Krystalloptik niemals Erscheinungen wahrgenommen, die an Gitter erinnert hätten. Nimmt man hingegen das kurzwellige Röntgenlicht, wie man es aus einer technischen Röntgenröhre erhält, so gewinnt man auf der photographischen Platte Spektren, d. h. Beugungsbilder, die auf das Vorhandensein von Gitterstrukturen der Krystalle hinweisen.

Oblgleich die Lage der Spektren darauf schließen läßt, daß die Entstehung des Röntgenstrahlspektrums den geometrischen Gesetzen der gewöhnlichen Lichtreflexion gehorcht, sind beide Vorgänge einander durchaus fremd. Die Spektrenbildung ist eine Volumenerscheinung und tritt ohne Rücksicht auf die Oberflächenbeschaffenheit des Krystalls auf, d. h. auch wenn letztere rauh ist und daher von einer Reflexion keine Rede sein kann. Ferner werden nur ganz bestimmte Wellenlängen gespiegelt. Welche, das hängt einerseits von der Richtung des einfallenden Strahles, andererseits vom Abstände der im Gitter benachbarten Netzebenen ab. Würde die technische Röntgenröhre kein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum besitzen, so könnte man im allgemeinen kein Gitterspektrum herstellen, weil die Spiegelung auf ganz bestimmte Wellenlängen beschränkt ist. So aber kann sich jede Netzebene die ihr passende Wellenlänge auswählen. Ferner muß ganz nachdrücklich hervorgehoben werden, daß das erhaltene optische Bild nicht etwa ein photographisches oder mikroskopisches Bild des Gitters ersetzt: Raumgitter lassen sich geometrisch-optisch überhaupt nicht abbilden. Man erhält lediglich bestimmte Interferenzbilder, aus denen man zu bestimmten logischen Schlußfolgerungen berechtigt ist. Die Anschauung ist also keine direkte, ebensowenig wie die strukturelle Anordnung der Atome im Molekül (s. S. 297), von welcher wir uns ein Bild ausschließlich auf chemischen Reaktionen fußend entwerfen.

Es sei übrigens bemerkt, daß wir auf diese Beugungsphänomene S. 252 (kolloider Zustand) noch zurückkommen werden.

Bevor wir jetzt mit diesen Betrachtungen weiter fortfahren, wollen wir nochmals auf die oben erwähnte Ansicht Sohneckes zurückgreifen, nach welchem die Krystalle aus ineinander gelegten Punktsystemen bestehen, die ihrerseits wieder aus kongruenten Raumgittern gebildet werden. Jedes Punktsystem besteht nun aus gleichen Molekülen, indes die verschiedenen Punktsysteme aus verschiedenen Molekülen aufgebaut sind. Von Groth geht aber noch weiter und will die Frage, wie viele Atome zu einem Molekül gehören, umgehen. Aus diesem Grunde besetzt er die Punktsysteme, anstatt mit aus Atomen erst aufgebauten chemischen Molekülen, mit den chemischen Atomen selbst. Zu einem Punktsystem würden dann gleichartige chemische Atome gehören. Liegt ein einfaches Gitter vor, wie in dem von uns oben gebrachten Schulbeispiel von Bravais, so sind die Atome parallel orientiert; im allgemeinen aber werden, wie schon gesagt wurde, mehrere Raumgitter ineinander gestellt sein. So sind z. B. im Kaliumsulfatkrystall drei Punktsysteme — entsprechend den Atomarten (K, S, O) — vorhanden, die so ineinander gestellt sind, daß Gleichgewicht herrscht. In einem solchen System ist also von eigentlichen Molekülen, wie wir sie aus der Gastheorie kennen, in welcher die chemischen Atombestandteile keine wesentliche Rolle gespielt haben, gar nicht mehr die Rede. Auch von einer Einheit der Krystalstruktur kann nicht mehr

gesprochen werden, da zwei benachbarte Krystallpunkte chemisch und auch nach ihrer Funktion im Raumgitter ganz abweichend sein können. Wir haben hier lediglich ein Atomsystem vor uns und es ist eines der wesentlichsten Momente in den modernen Ansichten über die Krystalle, daß wir sie aus Atomen aufgebaut vorstellen, mit Umgehung des Molekülbegriffes. Auf nähere Erörterungen über Atome gehen wir im Abschn. II ein.

Diese Vorstellungen vorausgeschickt, ziehen wir jetzt die Möglichkeiten beim Aufbau eines Punktsystems näher in Erwägung. Gehen wir vom regu-

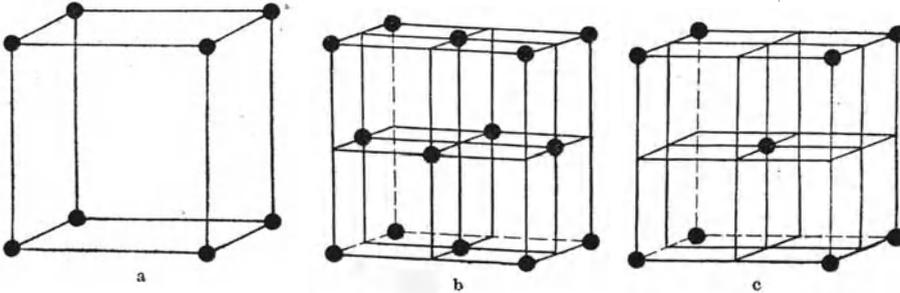
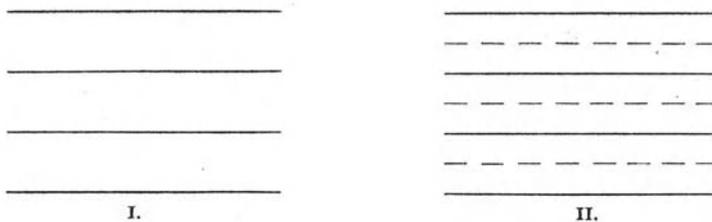


Abb. 56 a—c.

lären Würfel aus, und denken wir uns ein aus Atomen aufgebautes Elementargitter. Dieses kann zunächst einmal die Form besitzen, die uns die Abb. 56 a zeigt. Es ist ein einfaches Gitter mit einem Punkt (Atom) in jeder Hexaeder-ecke. Allein es können auch verwickeltere Verhältnisse vorliegen. Es kann der Fall eintreten, daß nicht nur die Würfecken, sondern auch die Mittelpunkte der Würfelflächen oder aber die Mittelpunkte der Würfel selbst mit Atomen besetzt sind (Abb. 56 b). Eine solche Annahme ist schon deshalb statthaft, weil wir ja, wie wir oben sahen, die streng parallele Anordnung der Punkte verworfen haben und zur „übereinstimmenden Anordnung“ übergegangen sind.

Beim einfachen Gitter gibt es daher nur Netzebenen, die durch die Würf-ecken gehen und ihre Entfernung beträgt eine Würfelfantenlänge. Bei der



zweiten Art von Gittern, die man auch als flächenzentriert bezeichnet, müssen Netzebenen auch durch die Flächenmitten gehen, wie dies aus der Abb. 56 b hervorgeht und welche den Abstand der Netzebenen erster Art halbieren. Das gleiche aber gilt auch für die dritte Gitterart, bei welcher die Würfelmittelpunkte besetzt sind und die wir raumzentriert nennen (Abb. 56 c). Zwischen beiden Netzebenen gibt es keinen physikalischen Unterschied, weil ja die Atom-dichtigkeit beider die gleiche ist. Das Gitter wird also entweder dem Schema I in der obenstehenden Abbildung entsprechen, nämlich wenn nur Netzebenen erster Art vorliegen, oder aber Schema II, sobald auch Netzebenen zweiter Art, die aber, wie gesagt, physikalisch gleichwertig sind, dazwischentreten.

Wählen wir nun die Richtung des einfallenden Röntgenstrahles so, daß die Spiegelung an den (1 0 0) Netzebenen erfolgt, daß ferner die an zwei benachbarten Netzebenen erster Art gespiegelten Wellen mit einer ganzen Wellenlänge Gangunterschied interferieren. Die hierzu nötige Grundwellenlänge läßt sich leicht berechnen. Man sagt, die Grundwellenlänge besitzt ein Interferenzmaximum erster Ordnung. Allein auch die harmonischen Wellenlängen, welche die Hälfte, ein Drittel, ein Viertel usw. von der Grundwellenlänge betragen, werden gleichzeitig gespiegelt, doch alle diese kürzeren Wellenlängen besitzen

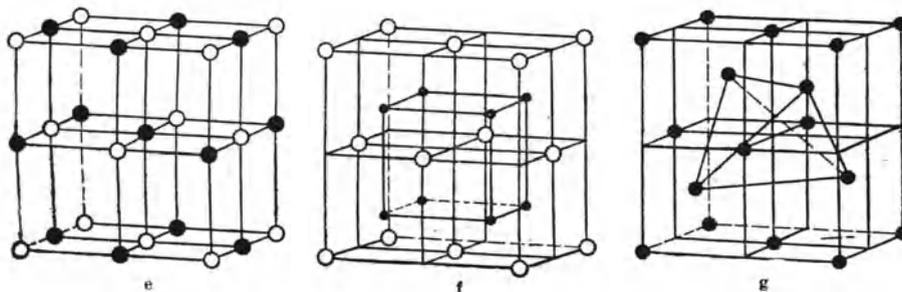


Abb. 56 e—g.

sodann Interferenzmaxima zweiter, dritter Ordnung usw. Dies ist beim einfachen Gitter der Fall. Tritt nun zwischen zwei Netzebenen erster Art eine solche zweiter Art, die gerade so gut spiegelt, so werden die beiden Wellen, die an einer Netzebene erster Art und einer benachbarten zweiter Art gespiegelt werden, mit einer halben Wellenlänge Gangunterschied interferieren, sich infolge ihrer gleichen Stärke aufheben, so daß beim flächen- und raumzentrierten Gitter ein Interferenzmaximum erster und überhaupt unpaariger Ordnung nicht eintreten kann. Man kann ausschließlich solche gerader Ordnungen beobachten.

Ziehen wir eine Netzebene (1 1 1) in Betracht, die zu einer Würfeldiagonale senkrecht steht, so wird hier beim flächenzentrierten Gitter gegenüber dem einfachen kein Unterschied vorliegen, weil die Netzebenen, welche die Ecken enthalten, auch bereits durch die Flächenmitten gehen. Es werden sich daher alle Interferenzmaxima bei der Spiegelung ausbilden können. Liegt hingegen ein raumzentriertes Gitter vor, so werden wohl neue Netzebenen gegenüber dem einfachen Gitter hinzukommen, die nämlich durch die Würfelmitten gehen und die Netzebenen erster Art in der Mitte halbieren. Wir kommen hier zum Gitterschema II und es fallen auch hier alle Interferenzmaxima ungerader Ordnung fort.

Aus den Interferenzerscheinungen geschilderter Art läßt sich somit auf die Art des Gitters schließen und die Experimente ergaben, daß z. B. beim regulären Kupfer und Silber das flächenzentrierte, kubische Raumgitter vorliegt.

Die Abb. 56 e zeigt uns das Gitter des Steinsalzes (NaCl) und des Sylvins (KCl), die beide regulär kristallisieren. Hier bildet die eine Atomart ein flächenzentriertes Gitter für sich, die andere ebenso, nur sind beide flächenzentrierte und kongruente Gitter um die Hälfte einer Würfeldiagonale gegeneinander verschoben. Der Flußspat (CaF_2) zeigt den Typus in Abb. 56 f, nebenan (Abb. 56 g) sehen wir das Raumgitter des Diamanten. Man wird hier der ineinander gestellten Punktsysteme recht deutlich gewahr.

Um das geheimnisvolle Innere dieser Krystallbauten mit Sicherheit enthüllen zu können, bedarf es freilich der Kenntnis der Gitterkonstanten. Diese aber kann man berechnen, wenn man verschiedene Grundlagen besitzt.

Nimmt man mit v. Groth an, daß die Gitterpunkte aus chemischen Atomen bestehen, wie dies oben auseinandergesetzt wurde, so dient folgende Überlegung für die Berechnung. Wir wählen als Beispiel das regulär krystallisierende Silber, dessen Raumgitter, wie gehört, flächenzentriert ist. Folglich kommen auf einen Elementarwürfel 4 Atome (beim einfachen Gitter 1 Atom, beim raumzentrierten zwei Atome). Da die Masse des Silbers 108 mal so viel beträgt als die des Wasserstoffatoms, also $108 \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}$ g, so kommen auf 1 Elementarwürfel 4 mal so viel, d. h. $7,10 \cdot 10^{-22}$ g. Dieser Wert muß nun gleich sein dem Produkte aus der Dichte des Silbers und dem Volumen V des Elementarwürfels. Aus dieser Gleichung läßt sich V ohne weiteres berechnen und aus dem Elementarvolumen die Würfelkantenlänge, womit wir aber bereits im Besitz der Gitterkonstanten sind. (In unserem Falle beträgt die Kantenlänge $4,07 \cdot 10^{-8}$, wie es molekularen Dimensionen entsprechen muß.) Es ist zu erwähnen, daß die so erhaltenen Zahlen mit den aus anderen Berechnungen, die von diesen Überlegungen ganz unabhängig sind, ausgezeichnet übereinstimmen, womit aber die Theorie von Groth gleichzeitig bedeutend gestützt wird.

Die optischen Eigenschaften der Krystalle.

Wir haben in dem vorhergehenden folgende Arten von Krystallsystemen kennengelernt. Zunächst ein solches, in welchem alle Symmetrieachsen gleichwertig waren, nämlich das reguläre System. Zweitens sahen wir Krystallsysteme, in denen eine Achse, die wir dann Hauptsymmetrieachse genannt haben, von den übrigen verschieden war, wie dies im tetragonalen und hexagonalen System der Fall ist. Endlich haben wir im rhombischen und monoklinen System die dritte Möglichkeit gesehen, daß alle vorhandenen Symmetrieachsen voneinander verschieden sind. Diese Verschiedenheit der Symmetrieachsen hatte bis jetzt für uns bloß eine geometrische Bedeutung, obwohl wir nicht versäumt haben zu betonen, daß die Achsen keineswegs als einfache Linien aufzufassen sind (so wie etwa die kristallographischen, d. h. Koordinatenachsen), sondern als Richtungen, so daß sich zu der einen Achse eine unendliche Zahl von Parallelen gesellt, die sowohl geometrisch als auch physikalisch alle den gleichen Wert besitzen.

Wir möchten jetzt die physikalischen Verhältnisse praktisch an der interessantesten physikalischen Eigenschaft, nämlich am optischen Verhalten der Krystalle studieren, bemerken aber zugleich, daß sich die Ergebnisse, die für die Fortpflanzung des Lichtes im Krystall bestehen, auch für die ihr so nahestehende Wärmeleitung und ferner für die Fortpflanzung der Elektrizität, welche ja physikalisch den vorigen ebenfalls außerordentlich nahesteht, Gültigkeit besitzen.

Denken wir uns im Inneren eines regulären Krystalls ein durch Licht erregtes Ätherteilchen, so wird sich die Erregung nach den Gesetzen der Lichtwellen fortpflanzen. Weil nun der innere Bau des regulären Krystalls vollständig gleichmäßig und keine der Richtungen von den anderen verschieden ist, so wird auch die optische Elastizität nach allen diesen Richtungen die gleiche sein. Wir nennen ein solches Medium optisch isotrop und dürfen als solche — allgemein gesprochen — die amorphen und regulären Substanzen betrachten.

Stellen wir die Elastizitätsgrößen als gerade Strecken dar, wie dies in der Physik bei Kräften usw. allgemein Brauch ist, so stellt die Elastizitätsfläche eine Kugelfläche vor, deren Radius etwa die Einheit der Elastizität bedeutet und in deren Mittelpunkt der Erregungsursprung liegt.

Die Isotropie hört sogleich auf, wenn wir uns zu jenen Systemen begeben, die eine Hauptsymmetrieachse besitzen, also zum tetragonalen und hexagonalen System. Die von den anderen verschiedene Richtung, jene der Hauptsymmetrieachse, wird auch in optischer Beziehung eine Sonderstellung einnehmen. Lassen wir den Lichtstrahl durch Krystalle, die diesen Systemen angehören, treten, so werden wir die Beobachtung machen, daß er entgegen dem Fall wie er bei optischisotropen Medien vorliegt, doppelt gebrochen wird. Statt eines Strahles werden zwei austreten, so daß wir ein doppeltes Bild der etwa durch den Krystall betrachteten Gegenstände erhalten. Nur wenn der Lichtstrahl in der Richtung der Hauptsymmetrieachse eintritt, werden wir keine Doppelbrechung wahrnehmen können. Offenbar muß also der innere Bau des Krystalls so beschaffen sein, daß in zur Hauptachse senkrechten Richtungen, in welchen eben der in der Richtung der Hauptachse sich fortpflanzende Lichtstrahl schwingt, überall die gleiche Elastizität herrscht, der Krystall sozusagen isotrop ist. Dies stimmt auch mit unseren geometrischen Erfahrungen überein. Wir sahen, daß die Nebenachsen im tetragonalen und hexagonalen System einander gleichwertig sind. Wir nennen diese Krystallsysteme optisch-einachsig, wobei die optische Achse mit der Hauptsymmetrieachse zusammen fällt. In der Richtung der optischen Achse herrscht eine andere Elastizität als senkrecht zu ihr, und zwar eine größere oder kleinere. Konnte doch die c -Achse auch einen krystallographisch größeren oder kleineren Wert besitzen als die Nebenachsen. Auf alle Fälle stehen die Achsen der maximalen und minimalen Elastizität senkrecht zueinander, während in den anderen Richtungen Zwischenwerte auftreten.

Die beiden Strahlen, die wir bei der Doppelbrechung erhalten, sind von ganz verschiedener Natur. Einer derselben verhält sich so, als wäre der Krystall einfachbrechend, wie ein isotropes Medium, denn die Art der Brechung ist bei diesem Strahl ganz normal und folgt den bekannten Gesetzen der Lichtbrechung. Dieser Strahl wird dementsprechend ordentlicher Strahl genannt. Er pflanzt sich in allen Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit fort und besitzt als Elastizitätsfläche eine Kugel, wie wir dies oben beim isotropen Medium schon vernommen haben.

Der zweite, außerordentliche Strahl, gehorcht bei der Brechung nicht dem Sinusgesetz und ist seiner Natur nach verschieden je nach der Richtung, die er im Krystall zu durchlaufen hat, denn, wie wir gehört haben, gibt es in diesem eine Richtung der größten und dazu senkrecht eine der kleinsten Elastizität, was den Verlauf des außerordentlichen Strahles beeinflusst. Die Elastizitätsfläche ist daher für ihn keine Kugel mehr, sondern ein Rotationsellipsoid, dessen Drehungsachse mit der krystallographischen Hauptachse (gleich optische Achse) zusammenfällt (Abb. 57). Dieses berührt in den Polen seiner kürzeren Achse die Kugelfläche, wie dies aus der obenstehenden Ab-

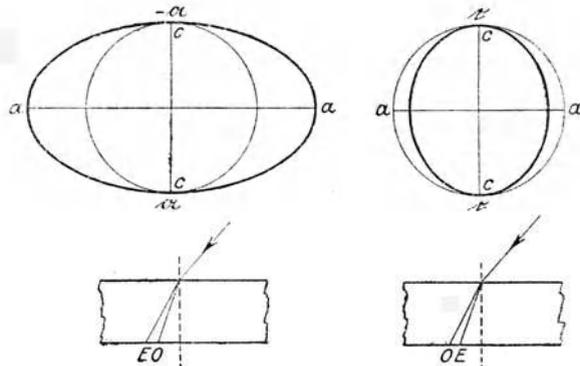


Abb. 57.

bildung hervorgeht. Mit anderen Worten, der ordentliche Strahl (O) besitzt einen konstanten Brechungsexponenten, indes dieser beim außerordentlichen Strahl (E) mit der Richtung variiert. Geht der Lichtstrahl senkrecht zur optischen Achse durch den Krystall, so ist der Unterschied zwischen beiden Brechungsexponenten am größten. Er wird $= 0$, wenn der Lichtstrahl in der Richtung der optischen Achse einfällt, weil in diesem Falle beide Strahlen zusammenfallen und die Doppelbrechung überhaupt aufhört. Selbstverständlich sind beide Brechungsindices ihren absoluten Werten nach von der Wellenlänge des Lichtes abhängig.

Man spricht von negativen doppelbrechenden optisch-einachsigen Krystallen, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von E in der Richtung der optischen Achse kleiner ist, als senkrecht dazu. Es ist in diesem Falle der Brechungsquotient von O größer als der von E , was z. B. beim Kalkspat vorliegt. Die Ätherelastizität ist in der Richtung der optischen Achse am größten, weshalb sich der Strahl senkrecht zu dieser Achse am raschesten fortpflanzt. Bezeichnet man die Achse der größten Elastizität mit a , so ist $a = c$. Die Kugel für O wird hier vom Rotationsellipsoid umschlossen. Die entgegengesetzten Verhältnisse passen für die positiven Krystalle. Hier ist $c = a$, d. h. das Minimum der Elastizität fällt mit der optischen Achse zusammen. Bei den negativen Krystallen ist die außerordentliche Welle die schnellere, weshalb auch das Ellipsoid die Kugel umschließt. Ferner ist E dem Einfallslot entfernter. Das Umgekehrte gilt für die positiven Krystalle.

Die zweite Klasse der optisch-anisotropen Substanzen umfaßt die optisch zweiachsigen Krystalle, zu denen jene des rhombischen, monoklinen und triklinen Systems gehören. Hier liegen die Verhältnisse bedeutend verwickelter. Auch hier treffen wir die Doppelbrechung an, doch gibt es keinen Strahl, welcher dem ordentlichen entsprechen würde, da sich beide außerordentlich verhalten. Für keine gilt das Sinusgesetz, d. h. beiden entsprechen variierende Brechungsquotienten. Dennoch existieren in diesen Krystallen zwei Richtungen, in denen der einfallende Lichtstrahl sich ohne Doppelbrechung fortpflanzt, und welche wir als die beiden optischen Achsen bezeichnen. Es gibt nämlich 3 Elastizitätsachsen (a, b, c), die zueinander senkrecht stehen, so daß die Elastizitätsfläche nach den Berechnungen von Fresnel eine Fläche vierten Grades ist, nämlich ein drei (ungleich-)achsiges Ellipsoid, dessen Längs- und Querschnitte Ellipsen sind, durch dessen Mittelpunkt man aber zwei zueinander symmetrische Kreisschnitte legen kann, auf welche senkrecht eben unsere beiden optischen Achsen gerichtet sind. Denn da die Schnitte kreisförmig sind, so werden in ihnen die Elastizitäten in allen Richtungen die gleichen sein, somit muß der in ihnen schwingende, in senkrechter Richtung sich fortplanzende Strahl Bedingungen antreffen, die einem isotropen Medium entsprechen. Die beiden optischen Achsen stehen aufeinander nicht senkrecht, sondern schließen einen spitzen oder stumpfen Winkel ein, welcher für den betreffenden Krystall charakteristisch ist.

Ein weiteres Eindringen in die besonderen Fragen dieses Gebietes würde uns vom Ziele dieses Buches zu sehr entfernen. Hervorgehoben werde nur noch die Tatsache, daß in doppeltbrechenden Medien beide Strahlen polarisiert sind, d. h. entgegen dem gewöhnlichen Licht, bei welchem die transversalen Ätherschwingungen rings um seine Fortpflanzungsrichtung nach allen Seiten gleichmäßig vor sich gehen, in einer einzigen, zur Gangrichtung des Lichtes senkrechten Ebene schwingen. Die Polarisationssebene ist jene Ebene, zu welcher diese Schwingungen senkrecht erfolgen. Dieser Umstand

sei deswegen hervorgehoben, weil wir später (S. 305) vernehmen werden, daß eine große Anzahl von asymmetrisch gebauten chemischen Molekülen die Eigenschaft besitzt, die Ebene des z. B. mittels eines Kalkspatprismas polarisierten Lichtes um einen bestimmten, für die betreffende Substanz charakteristischen Winkel zu drehen. Es sei noch erwähnt, daß die Polarisations Ebenen von O und E zueinander senkrecht stehen, wobei die von O dem optischen Hauptschnitt parallel, die von E aber zu ihm senkrecht ist. Unter dem optischen Hauptschnitt für irgendeine Krystallfläche oder Schnittfläche verstehen wir jene Ebene, welche auf der betreffenden Fläche senkrecht steht und zugleich der optischen Achse parallel ist.

Doch müssen wir auch hier bereits einiger längst, etwa vor einem halben Jahrhundert entdeckter Tatsachen gedenken, die vielleicht einen der bedeutendsten Wendepunkte in der Geschichte der Wissenschaft zu bedeuten hatten. Haüy und Weiß haben nämlich erkannt, daß im Quarz (Bergkrystall, SiO_2), welcher hexagonal krystallisiert, hemiedrische Flächen vorkommen. Diese lagen bei einigen Individuen rechts, bei anderen wieder links, so daß man von rechten und linken Quarzen, die wir heute enantiomorphe Formen nennen, reden konnte. Andererseits fand Biot, daß die Quarzkrystalle sich in zwei Gruppen teilen ließen: in eine, die die Polarisations Ebene des auf irgendeine Weise polarisierten Lichtes nach rechts ablenkte, dann in eine zweite, die ebenso stark nach links drehte. Den Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen aber fand Herschell, indem er nachwies, daß die Quarze mit den hemiedrischen Flächen der einen Art nach der einen Richtung, die mit den entgegengesetzten Hemiedrischen Flächen nach der anderen Richtung ablenken. Diese Erscheinung ist eine ganz allgemeine: enantiomorphe Krystalle lenken die Polarisations Ebene des Lichtes ab und zwar wirken die beiden Formen optisch im entgegengesetzten Sinne.

Das Merkwürdige an diesen Beobachtungen ist aber der Umstand, daß der asymmetrische Aufbau, den man den Quarzkrystallen unbedingt zuschreiben muß, keine Eigenschaft der Kieselsäuremoleküle selbst ist, sondern ausschließlich die ihrer Krystalle. Eine Kieselsäurelösung ist optisch vollkommen indifferent und verändert die Ebene des polarisierten Lichtes nicht im geringsten.

Dagegen fand Pasteur¹⁾ um 1848, daß die Salze der Weinsäure mit hemiedrischen Flächen ausgestattet sind und in Lösung die Polarisations Ebene nach rechts ablenkten, wogegen die chemisch identischen, jedoch ohne hemiedrische Flächen krystallisierenden Salze der Traubensäure in optischer Beziehung inaktiv waren. Als aber Pasteur eines Tages das Natriumammoniumsalz der Traubensäure in Krystallen züchtete, bemerkte er das Auftreten hemiedrischer Flächen, und zwar zweier einander entgegengesetzter Arten. Er trennte beide durch mechanisches Auslesen. Eine derselben verhielt sich im Polarisationsapparat genau so, wie die Salze der Weinsäure, indem die Lösung dieser Krystalle nach rechts ablenkte. Die anderen Formen hingegen bewirkten Linksdrehung. Die Erklärung dieser Entdeckung war die, daß das gemischte Salz der Traubensäure, die ihrerseits nichts anderes als eine Verbindung der beiden entgegengesetzten Formen der Weinsäure ist, eine sog. Racemverbindung, sich während der Krystallisation gespalten hatte, wobei als Spaltstücke die beiden enantiomorphen Krystallformen der weinsäuren Salze hervorgingen. Dies war der erste Fall der Entdeckung einer optischen Isomerie bei organischen

¹⁾ L. Pasteur, Über die Asymmetrie bei natürl. vork. org. Verb. in Ostwalds Klassiker Nr. 28. Leipzig 1891.

Stoffen, eine Erscheinung, die auf die asymmetrische Beschaffenheit der organischen Moleküle zurückführbar ist, diesen sogar beim Eingehen in neue chemische Vorgänge weiter anhaftet, über welchen auch biologisch hochwertigen Gegenstand, der sodann zur Entdeckung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms führte, später ausführlich gesprochen wird.

Chemische Zusammensetzung und Krystallform.

Wir haben in dem Vorhergehenden die Mannigfaltigkeiten der Krystallformen kennengelernt und stehen jetzt vor der Frage nach der Verbreitung dieser Formen unter der gewaltigen Menge von chemischen Stoffen anorganischer und organischer Beschaffenheit. Gibt es für jeden chemischen Stoff eine ihm eigene, individuelle Krystallform? Wie verhalten sich ferner in dieser Beziehung Stoffe, die eine ähnliche, ja sogar identische chemische Zusammensetzung (isomere Verbindungen, siehe S. 298) besitzen? Endlich dürfen wir auch die Frage aufwerfen, ob nicht ein und derselbe chemische Stoff in verschiedenen Krystallformen auftreten kann usw. Heute, wo wir das Tatsachenmaterial bereits vor uns sehen, können wir alle diese Fragen ohne Schwierigkeit stellen, weil wir in ihnen bereits die Antworten antizipieren. Am Anfange des 19. Jahrhunderts aber wußte man von diesen Verhältnissen sehr wenig und diese Fragen bildeten jeweils, immer wieder durch neue Entdeckungen zeitgemäß gemacht, die brennendsten Tagesfragen der exakten Naturwissenschaften. Wir wollen indessen auf die Wiedergabe der geschichtlichen Entwicklung verzichten und gleich mit einem wichtigen Gesetz von Mitscherlich (1819) beginnen, welches seinerzeit die Lösung aller jener Probleme bedeutete.

Mitscherlich untersuchte die Krystallformen der phosphorsauren und arsensauren Salze und fand bei ihnen zwei Reihen von chemischen Substanzen, die in ihren Formen so übereinstimmend waren, daß es unmöglich erschien, irgendeine Verschiedenheit wahrzunehmen. Er gab für seine Entdeckung die folgende Erklärung ab: Die gleiche Anzahl auf gleiche Weise verbundener Atome bringt die gleiche Krystallform hervor und diese gleiche Krystallform ist unabhängig von der chemischen Natur der Atome, sie ist nur bedingt durch die Zahl und die relative Stellung derselben. Außer der Vertretung des Phosphors durch das Arsen führte Mitscherlich noch folgende Fälle als Stützen seiner Lehre an: die Formen des Bleisulfates, Bariumsulfates und Strontiumsulfates waren übereinstimmend; ebenso jene der Carbonate des Calciums, Zinks, Eisens und Mangans; der Sulfate des Kupfers und Mangans; des Kobalts und Eisens; von Zink, Nickel und Magnesium. Man nennt nach Mitscherlich diese Erscheinung Isomorphie. Isomorphe Stoffe hatten noch die Eigenthümlichkeit, daß der eine in der Lösung des anderen weiter wuchs, so daß man auf leichte Weise Mischkrystalle züchten konnte. Das Calcium konnte beispielsweise das Strontium in jeder Beziehung vertreten usw. Diese Befunde von Mitscherlich besaßen zu ihrer Zeit eine hohe Bedeutung für die Entwicklung der chemischen Stöchiometrie und Bestimmung der Atomgewichte, welche Forschung damals Berzelius leitete. Auf diese Frage müssen wir demnach S. 286 (Atomtheorie) noch zurückkommen.

Die strenge Fassung des alten Begriffes der Isomorphie, nämlich die analoge Zusammensetzung, die gleiche Krystallform und die Bildungsmöglichkeit von Mischkrystallen bietet einer modernen Kritik nicht unerhebliche Schwierigkeiten, so daß man in der Isomorphie keinen scharf zu definierenden Begriff mehr sieht. Es kommt nämlich vor, daß auch chemische Stoffe nicht

analoger Zusammensetzung Erscheinungen der Isomorphie zeigen, so z. B. vermag der Calcit (CaCO_3) in einer Lösung von Natronsalpeter (NaNO_3) weiter zu wachsen, wo doch beide nach ihrer chemischen Natur ganz wesensverschieden sind. Freilich ist es noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt, ob auch beim Weiterwachsen des Salpeters wirklich die Rhomboederflächen des Kalkspates entstehen, doch sprechen sich viele Beobachter im Sinne einer Bejahung aus. Andererseits kann man Fälle aufzählen, wo ein Zusammenwachsen zu beobachten ist, ohne daß man deswegen von einer Isomorphie sprechen dürfte. Eine eingehende Kritik dieses Gegenstandes findet man bei H. Baumhauer¹⁾.

Auch wurde festgestellt, daß die Formen wirklich isomorph zu nennender Stoffe nicht vollständig gleich sind, indem die genaue Untersuchung der Winkel deutliche, wenn auch in einzelnen Fällen sehr geringe Unterschiede ergibt, eine Tatsache, die übrigens bereits Mitscherlich bekannt war. Man spricht deswegen gelegentlich auch von einer Homöomorphie statt Isomorphie. Viel interessanter und allgemeiner ist der Zusammenhang der Erscheinungen der Isomorphie mit dem Begriff der Morphotropie. Groth studierte nämlich den Einfluß der chemischen Substitution bestimmter Atome im Molekül durch andere — insbesondere auch in organischen Stoffen — auf die Krystallform. Als Beispiel sei das Benzol und einige seiner Substitutionsprodukte angeführt:

Benzol, C_6H_6	} rhombisch	Achsenverhältnis: 0,891 : 1 : 0,977
Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$		Achsenverhältnis: unbekannt
Resorcin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$		Achsenverhältnis: 0,910 : 1 : 0,540
Hydrochinon, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$		
Brenzcatechin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$		
Pyrogallol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$		

Bei Phenol und Resorcin ist das Verhältnis der ersten zwei Achsen recht ähnlich, die dritte weicht allerdings schon beträchtlich ab. Groth drückt sich in der Weise aus, daß die Substitution des Wasserstoffs durch Hydroxyl oder Nitril das Krystallsystem, sowie das Verhältnis der ersten beiden Achsen unverändert läßt und nur das dritte Achsenverhältnis alteriert. Stärkere Veränderungen ruft dagegen die Substitution durch Halogen hervor: ihre Wirkung ist stärker morphotropisch. Der enge Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Konstitution läßt sich nicht in Abrede stellen, wenn man das durch Groth bearbeitete Tatsachenmaterial überblickt und es wäre nur logisch, die Isomorphie als Sonderfall der Morphotropie aufzufassen (Baumhauer). Ziehen wir außerdem die Entwicklung der oben behandelten Raumgittertheorie in Betracht, so werden wir in Zukunft offenbar von einer funktionellen Beeinflussung der Gitterstruktur durch bestimmte Atome reden können und die Änderung des Raumgitters durch substituierende Atome verfolgen.

Sahen wir in der Isomorphie die Verwirklichung von Fällen, in denen verschiedene chemische Substanzen die gleiche oder zum mindesten äußerst verwandte Krystallform annehmen, so müssen wir jetzt der Möglichkeit gedenken, daß auch eine und dieselbe chemische Substanz in verschiedenen Formen auftreten kann. So z. B. kann das Calciumcarbonat sowohl hexagonal-rhomboedrisch, als Kalkspat, oder aber rhombisch, als Aragonit, vorkommen. Man nennt aus diesem Grunde das Calciumcarbonat dimorph und spricht allgemein von einer Polymorphie. Als Beispiel eines dimorphen Stoffes dürfen wir auch den Schwefel anführen, der sowohl rhombisch, als auch monoklin zu krystallisieren vermag.

¹⁾ Loc. cit.

Man kann aus einer Lösung von Calciumbicarbonat sowohl Kalkspat, als auch Aragonit auskrystallisieren lassen, wenn man die Bedingungen der Krystallisation ändert. Insbesondere begünstigt die Anwesenheit geringer Menge der rhombischen, mit Aragonit isomorphen Carbonate des Strontiums, bzw. Bleies die Ausscheidung von Aragonit. Sie zwingen dem Kalksalz ihre eigene Form auf. Beim Schwefel dagegen ist die Temperatur von entscheidendem Einfluß, da oberhalb $96,5^\circ$ die monokline, unterhalb dieser Temperatur aber die rhombische Form zum Vorschein kommt.

Die polymorphen Modifikationen eines Stoffes stellen auch in bezug auf die anderen physikalischen Eigenschaften, insbesondere ist hier das spezifische Gewicht, ferner der Dampfdruck, d. h. auch der Schmelzpunkt zu nennen, einen anderen Zustand der Substanz vor, so daß wir gezwungen sind, in polymorphen Verbindungen einen verschiedenen atomistischen Aufbau zu sehen. In vielen Fällen ist eine solche polymorphe Umwandlung auch mit einer Änderung der optischen Eigenschaften verknüpft. Man nennt die Temperatur, bei welcher diese wesentlichen Änderungen in der Beschaffenheit einer Substanz, und zwar ganz plötzlich, d. h. ohne irgendwelche Übergangserscheinungen eintreten, ihre Umwandlungstemperatur (für S = $96,5^\circ$). Man kann diese Beobachtungen auch in der Weise formulieren, daß man z. B. zwei Modifikationen des krystallisierten Schwefels unterscheidet, deren eine bei niederer, wogegen die zweite bei höherer Temperatur stabil ist. Bei der Umwandlungstemperatur sind beide Formen nebeneinander vorhanden. Damit ist noch nicht die Existenzfähigkeit des monoklinen Schwefels bei Temperaturen unter seinem Umwandlungspunkt in Abrede gestellt, bloß die Stabilität dieser Form. Es gelingt leicht, den monoklinen Schwefel zu „unterkühlen“, doch genügt der leiseste Anstoß, beispielsweise die Anwesenheit eines Keimes der rhombischen Form, um die sofortige Verwandlung in den rhombischen Schwefel zu bewirken. Diese Verhältnisse haben eine große Ähnlichkeit mit den Übergangserscheinungen fester Stoffe in ihre flüssige Form, mit dem Schmelzvorgang und werden sogleich auch im Zusammenhang mit diesem erörtert.

4. Der feste Zustand.

Wir haben den Krystallzustand mit Absicht zwischen dem flüssigen und dem festen Aggregatzustand eingeschaltet, um auf diese Art auch äußerlich anzudeuten, daß sich beide am Krystallzustand beteiligen können, obwohl wir bis jetzt noch wenig Flüssigkeiten kennen, die ihre Eigenschaften nach der Richtung oder wie man sich auch auszudrücken pflegt, in vektorialer Beziehung ändern.

Damit aber stehen wir vor einer weiteren Frage, nämlich der Verbreitung des krystallinen Zustandes im Bereiche der festen Stoffe. Bekanntlich besitzen nicht alle festen Körper eine schon äußerlich erkennbare vektoriale Beschaffenheit, d. h. eine geometrisch vollkommene Krystallstruktur. Ja, bei einer ungemein großen Zahl von ihnen kann man überhaupt keine solche Struktur erkennen, nicht einmal unter Zuhilfenahme der feinsten mikroskopischen Hilfsmittel. In diese Kategorie von Stoffen, die man als amorphe bezeichnet hat, gehören u. a. auch gerade die biologisch wichtigen Substanzen, nämlich die, welche in lebenden Zellen vorkommen und aus diesen hergestellt werden. Um nur wenige Beispiele zu erwähnen, führen wir als solche die Cellulose, Stärke, das Glykogen und noch viele andere hochmolekulare Zuckerarten an. Denken wir ferner an die Gummiarten, an die meisten Eiweiße usw., so werden wir der

großen Bedeutung der nicht krystallisierbaren Substanzen für den Biologen gewahr.

Ist nun der Unterschied zwischen amorphen und krystallisierten Körpern ein wesentlicher, d. h. sind etwa zwei verschiedene, unvereinbare Welten chemischer Verbindungen? Daß eine solche strenge Zweiteilung nicht am Platze wäre, vermuten wir bereits aus dem Umstande, daß es gelingt, einen und denselben Stoff sowohl krystallinisch, als auch amorph zu erhalten. Wenn wir die Bedingungen, die dazu notwendig sind, einhalten, gelingt es sogar Eiweiße zur Krystallisation zu bringen. Der amorphe und der krystallinische Charakter sind daher lediglich bestimmte Zustände, in welchen unter Umständen auch ein und derselbe Stoff existieren kann. Dieser Anerkennung der Möglichkeit, einen Stoff in beide Arten des festen Zustandes bringen zu können, steht heute eine andere Auffassung, rein unitarischen Charakters gegenüber, deren Hauptvertreter, v. Weimarn¹⁾, sie in dem Sinne ausspricht, daß in der ganzen Natur ausschließlich der vektoriale Zustand vorherrscht, so daß sich dieser nach einigen Autoren selbst auf die gasförmige Materie erstrecken dürfte. Auf eine Verwechslung der Möglichkeit, alle Stoffe in den krystallinischen Zustand zu bringen (mit Ausnahme der Fälle, wo ein Gelingen eines solchen Vorhabens aus anderen physikalischen Gründen nicht erfolgen könnte, z. B. bei Gasen usw.) mit der fertigen Tatsache, daß alle Stoffe insgesamt vektorial beschaffen sind, hat besonders Wo. Ostwald hingewiesen.

Diese Erörterungen bringen uns mit einem weiteren Problem in Berührung, mit der Entstehungsweise der festen Stoffe im allgemeinen. Es gibt zwei Hauptmöglichkeiten für die Entstehung einer festen Substanz. Entweder erstarrt ein sich im Schmelzflusse befindlicher Körper zu einer festen Masse oder aber es scheidet sich der feste Stoff aus dem gelösten Zustande aus. Beide Entstehungsarten sind nicht nur chemisch-technisch von Bedeutung, nämlich für die Erzeugung von chemischen Präparaten, sondern auch erdgeschichtlich. Bekanntlich unterscheidet der Geologe aus dem Schmelzflusse erstarrte Massen, wie etwa die Lava, oder aber aus dem Wasser abgelagerte Erdschichten und spricht demnach von Eruptiv- und Sedimentationsgesteinen.

Auch wir wollen uns mit beiden Seiten des Problems beschäftigen und beginnen hier aus diesem Grunde mit dem uns in diesem Augenblick näherliegenden Fall, nämlich mit dem Erstarren einer flüssigen Masse bei einer bestimmten Temperatur zu einem festen Stoff und mit dem Gegenvorgang, dem Schmelzen.

Das Schmelzen und Erstarren. Wenn wir einen festen Stoff, z. B. Eis, welches die Temperatur -10° besitzen möge, allmählich erwärmen, so werden wir zunächst nur das eine wahrnehmen können, daß die Temperatur der festen Masse gestiegen ist. Haben wir in unserem speziellen Falle die Temperatur 0° erreicht, so bemerken wir, daß sich der feste Stoff zum Teil in eine Flüssigkeit verwandelt hat und daß jetzt der feste und der flüssige Anteil der Masse nebeneinander bestehen. Verfolgen wir die Temperatur der teilweise verflüssigten Masse, so werden wir für diese 0° feststellen und diese bleibt erhalten, auch wenn wir der Masse noch weitere Wärme zuführen. Diese Beständigkeit dauert so lange, bis der allerletzte feste Bestandteil verschwunden, d. h. verflüssigt worden ist. Man nennt nun den Punkt (in Temperaturgraden ausgedrückt), bei welchem der feste und flüssige Zustand nebeneinander bestehen können, den Schmelzpunkt eines Stoffes. Die Erscheinung, daß die Temperatur der Masse konstant bleibt, trotz der Zufuhr neuer Wärmemengen, ist uns nicht mehr fremd. Wir sahen bei der Verdampfung der Flüssigkeiten, daß auch dort Temperaturkonstanz

¹⁾ Die Idee selbst stammt von M. L. Frankenheim (1842).

herrscht, so lange nämlich nicht die ganze Flüssigkeit in Dampf umgewandelt wurde und erklärten dies damit, daß die Wärmeenergie zur Erhöhung der inneren Energie, der Molekularbewegung in erster Reihe, gebraucht wird. Hier haben wir den analogen Fall. Die „latente Schmelzwärme“, die von der schmelzenden Masse gebunden wird und z. B. für 100 g Wasser 53,58 cal.¹⁾ beträgt, wird auch hier in innere Energie umgewandelt. Es ist leicht einzusehen, daß wie der Gaszustand gegenüber dem flüssigen den Zustand höheren Energieinhalts vorstellt, der letztere dem festen Aggregatzustand gegenüber diese Rolle spielt. War der Übergang eines Gases in eine Flüssigkeit mit einer bedeutenden Abnahme der Molekularbewegung verknüpft, so liegt hier der gleiche Fall vor; die ohnehin schon bedeutend verminderte Molekularbewegung der Flüssigkeit wird beim Erstarren noch weiter vermindert, wenn auch nicht auf den Wert null gebracht. Denn obgleich bei den festen Stoffen die innere Reibung und Kohäsion die Hauptrolle spielen, besitzen sie eine nachweisbare Dampftension, so daß eine Molekularbewegung, gleich jener der Flüssigkeiten und Gase, unbedingt angenommen werden muß. Beim Schmelzpunkte wird somit die Schmelzwärme vorzüglich dazu verwendet, um die Molekularbewegung des neu entstehenden Systems zu erhöhen. Beim Schmelzpunkte ist nun die Dampftension des festen Körpers jener der Flüssigkeit gleich: die Tensionskurven schneiden sich in diesem Punkte. Wir sehen an der nebenstehenden

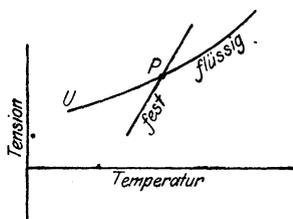


Abb. 58.

Abbildung, daß die Tensionskurve der Flüssigkeit noch unter dem Punkte *P*, welcher den Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt vorstellt, eine Fortsetzung besitzt, d. h. das Stück *PU*. Diese Fortsetzung ist in der Wirklichkeit vorhanden. Es gelingt auf einfache Weise, eine Flüssigkeit unter ihren Erstarrungspunkt zu bringen und man nennt diesen Vorgang *Überkaltung der Flüssigkeit* (auch *Unterkühlung*). Sie kommt am besten dann zustande, wenn man jeden Keim der festen Phase fernhält, denn sobald die

überkaltete Masse mit einem solchen in Berührung gerät, erfolgt momentanes Erstarren. Mit Wilh. Ostwald nennen wir das Temperaturgebiet, innerhalb dessen eine Unterkühlung erfolgen kann, *metastabil*, weil ein Gebiet der eigentlichen Labilität erst unterhalb einer bestimmten Temperatur auftritt, wo sodann keine Unterkühlung mehr ermöglicht werden kann. Hier tritt auch ohne feste Keime Erstarren ein.

Wir sehen aus dem Gesagten, daß Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt nicht unbedingt zusammenfallen müssen, und zwar infolge der Existenz des metastabilen Temperaturintervalls.

Diese Verhältnisse erinnern uns nicht nur an jene bei der Verflüssigung der Gase und Dämpfe kennengelernten, sondern auch an die oben bei den Krystallen dargetane Polymorphie. Wir sahen, wie der rhombische Schwefel beim Umwandlungspunkt in den monoklinen überging und umgekehrt; doch auch hier ist von einer eigentlichen Umwandlung weniger die Rede, als von einer Kreuzung zweier unabhängig verlaufender Kurven, die Zuständen entsprechen, deren einer oberhalb des Umwandlungspunktes beständig, unterhalb weniger stabil ist, während sich der andere Zustand gerade umgekehrt verhält.

Die Vorgänge beim Erstarren haben mit der polymorphen Umwandlung nicht nur äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit, sondern es ist beiden eine sehr tief reichende Gemeinsamkeit eigen. Wir müssen uns hier ein wenig die

¹⁾ Andrews (bei 100°).

molekularen Vorgänge beim Erstarren in unsere Vorstellung rufen. Wir haben in den Flüssigkeiten den Zustand kennengelernt, in welchem die Moleküle noch keinen richtenden Kräften Folge leisten (mit Ausnahme der flüssigen Krystalle) und sozusagen regellos sich in allen Richtungen des ihnen dargebotenen Raumes bewegen können. Die Krystalle aber haben wir im Gegensatz hierzu als Gebilde mit festen Raumgittern erkannt, also als starre, orientierte Molekularsysteme, in welchen der Molekularbewegung keine bedeutende Rolle mehr zukommen kann, wenn auch eine solche unbedingt vorhanden ist. Beim Erstarren einer Schmelze müßte nun eine plötzliche Orientierung der Teilchen nach bestimmten Richtungen erfolgen, d. h. es müßten die regellos herumgeschleuderten Moleküle mit einem Male, d. h. bei einer bestimmten Temperatur oder anders ausgedrückt, bei einer bestimmten Geschwindigkeit der Molekularbewegung, in Gittergebilde übergehen. Diese Annahme ist nicht sehr einleuchtend, denn es ist nicht recht einzusehen, weshalb die Moleküle ohne ausreichenden Grund — denn die Veränderung der Wärmebewegung (Temperatur) ist als Grund für diese gewaltige innere und äußere, gleichzeitig auch energetisch enorme Änderung unzureichend — diese große Wesensumbildung erfahren. Es liegen demnach die Verhältnisse so, daß für die Flüssigkeitsmoleküle keine Diskontinuität besteht, sondern eine stetige Änderung des Gleichgewichtes zwischen den Kohäsionskräften (Molekularkräften) und der Molekularbewegung (thermische Bewegung). Dieses Gleichgewicht kümmert sich um den Erstarrungspunkt nicht im geringsten. Der bei der Erstarrung entstehende feste Stoff mit seinem ihm eigenen Raumgitter aber ist in bezug auf seine Moleküle gar nicht identisch mit den Flüssigkeitsmolekülen, denn es hat sich beim Erstarren ein neues Molekül aus dem alten gebildet, mit einem Worte, es hat nicht bloß eine physikalische, sondern auch eine chemische Änderung stattgefunden, denn das zu einem Raumgitter aufgebaute Molekül des festen Stoffes ist mit dem Molekül der Flüssigkeit nicht wesensgleich. Lediglich die chemische Veränderung, die, wie gesagt, in der Umgestaltung des Moleküls eines und desselben chemischen Stoffes zu suchen ist, bedingt also den plötzlichen Charakter des Überganges bei der Erstarrung und ebenso bei der polymorphen Umwandlung. Auch hier war somit ein großer Teil der durch die Flüssigkeit gebundenen Wärme in Form von molekularer, d. h. innerer Energie aufgestapelt und wurde beim Erstarren in Freiheit gesetzt. Die Plötzlichkeit einer mit gewaltigen energetischen Änderungen Hand in Hand gehenden chemischen Änderung aber ist nichts Auffallendes, weil sie im Wesen der chemischen Umwandlung gelegen ist. Daß diese chemische Änderung beim Erstarrungspunkt bzw. Umwandlungspunkt (bei der Polymorphie) nicht unbedingt erfolgen muß, ist uns von den Unterkühlungsmöglichkeiten her bekannt. Offenbar ändert sich also das Gleichgewicht zwischen der Kohäsion und der Wärmebewegung kontinuierlich weiter, bis nicht eine ausreichende Ursache auf den chemischen Vorgang auslösend einwirkt und den flüssigen Zustand aufhebt.

Bei den polymorphen Umwandlungspunkten handelt es sich um den Schnittpunkt der stetigen Änderungen zweier Raumgitter mit der Temperatur, und in diesem Punkte der Temperatur erfolgt die chemische Umgestaltung des Moleküls in die stabilere Form.

Wir sehen auch zugleich aus dem erörterten Tatsachenmaterial, daß es der Natur im allgemeinen widerstrebt, diskontinuierliche Übergänge, d. h. rapide Sprünge zu dulden und daß, wo ein solcher scheinbar vorhanden ist, die genauere Analyse ein Zusammentreffen zweier stetiger Funktionen (es sei hier auf die Definition der Stetigkeit im mathematischen Sinne auf die

Einleitung verwiesen) ergibt, dessen Folge sodann die Existenz von Umwandlungspunkten aller Art sein wird. In solchen Punkten steht die Materie sozusagen am Scheidewege und kann beispielsweise zwei Möglichkeiten Folge leisten. Hat sie sich — immer bildlich gesprochen — für die eine entschlossen, so muß sie auch ihre Energievorräte in diesem Sinne verwenden bzw. sich mit solchen von außen versorgen.

Wir sollten aus dem soeben Gesagten schließen, daß eine Erhaltung des festen Zustandes über den Schmelzpunkt hinaus auch durchführbar sein müßte, da ja auch die dem festen Körper entsprechende Dampfdruckkurve eine Fortsetzung nach oben besitzt. Obgleich man die theoretische Berechtigung einer solchen Anforderung nicht in Abrede stellen darf, sind Fälle dieser Art, wo es sich um eine Überhitzung fester Stoffe handelt, ziemlich schwierig zu verwirklichen.

Auf sehr lehrreiche Ergebnisse stößt man, wenn man den Einfluß des Druckes beim Erwärmen fester Stoffe verfolgt. Schon im Jahre 1849 fand der englische Physiker James Thomson, auf Grund von Berechnungen nach der Theorie von Carnot (siehe Abschn. IV, S. 409), daß der Gefrierpunkt des Wassers bei Erhöhung des Druckes erniedrigt wird. Dieses rechnerische Ergebnis wurde dann auch experimentell nachgewiesen (William Thomson). Die Erniedrigung beträgt beispielsweise bei 8,1 Atm. $0,060^\circ$, bei 16,8 Atm. $0,129^\circ$ usw. Das Wasser gehört ja bekanntlich zu den Stoffen, die sich beim Gefrieren ausdehnen. Bei den sich umgekehrt verhaltenden Körpern, deren Volumen beim Schmelzen zunimmt, findet man auch den umgekehrten Einfluß der Druckerhöhung. So fand Bunsen beim Walrat, sowie bei Paraffin eine Erhöhung des Schmelzpunktes mit steigendem Druck. Bei ersterem beträgt der Unterschied für 156 Atm. etwa 3 Grade. Hinter diesen Erscheinungen, nach welchen also Stoffe, die beim Gefrieren ihr Volumen zu vergrößern bestrebt sind, im Gefrieren gehindert werden und ebenso umgekehrt, daß bei Volumabnahme eine Drucksteigerung den Gefrierpunkt erhöht, ist ein sehr wichtiges und allgemeines Prinzip verborgen, auf welches wir aber erst im thermodynamischen Teil dieses Buches eingehen können und welches wir vorläufig in rein empirischer Form als Prinzip von Le Chatelier aussprechen wollen. Der Sinn dieses Gesetzes ist sehr einfach. Befindet sich ein System bei einer bestimmten Temperatur und bestimmtem Druck im Gleichgewichte und werden diese Bedingungen geändert, z. B. durch Veränderung des Druckes oder der Temperatur, so reagiert das System in der Weise, daß es dem auferlegten Zwange aus dem Wege geht. Will sich das Wasser beim Gefrieren ausdehnen und erhöhen wir den Außendruck, so beantwortet das Wasser diesen Zwang damit, daß es nicht gefriert, erst bei einer tieferen Temperatur.

Es wurde bereits oben gesagt, daß die festen Stoffe gleich den Flüssigkeiten einen Dampfdruck besitzen, entsprechend der herrschenden Temperatur. Daß auch feste Körper ständig Dämpfe nach außen abgeben, erfahren wir am besten am Kampfer, Naphtalin und ähnlichen leicht flüchtigen Stoffen, d. h. an solchen mit sehr hohen Dampftensionen. Erwärmen wir den festen Stoff, so erreichen wir die Temperatur, bei welcher die Tension des festen und flüssigen Zustandes zusammenfällt und als Folge wird Schmelzen eintreten. Erhitzen wir noch weiter, so steigt die Tension mit der Temperatur ganz beträchtlich an und, wie wir von früher her wissen, wird die Flüssigkeit sieden, wenn der Dampfdruck den Außendruck erreicht hat.

Wenn wir nun den Druck, der über einem festen System herrscht, erniedrigen, so verändert dies, wie wir sahen, den Schmelzpunkt nur im geringen Grade, wogegen der Siedepunkt sehr stark erniedrigt wird. Es kann die Mög-

lichkeit eintreten, daß der letztere bis zum Schmelzpunkt heruntersinkt, in welchem Falle die Substanz beim Schmelzen gleichzeitig sieden würde. Aber der Siedepunkt kann bei genügend großer Außendruckerniedrigung auch unter den Schmelzpunkt fallen, so daß die betreffende Substanz der ganzen Masse nach, ohne vorher zu schmelzen, verdampfen wird. Dieser Fall ist in der Tat vertreten bei Stoffen, die beim Erwärmen sublimieren, wie z. B. Quecksilbersalze, Ammonchlorid, Jod, ferner eine große Zahl sowohl anorganischer als auch organischer Substanzen. Sie lassen sich als feste Massen destillieren.

Bemerkt sei noch, daß der praktische Chemiker vom Schmelzpunkt fester Stoffe einen großen Nutzen zieht, weil dieser zu den Konstanten eines Stoffes gehört und leicht nachgeprüft werden kann. Auch ist das Auftreten eines scharfen Schmelzpunktes eine Kontrolle für die Reinheit der betreffenden Substanz, da schon geringe Beimengungen die Schmelztemperaturen bedeutend verändern. Diese Erscheinung rührt daher, daß Gemische unter Umständen ganz andere Schmelzpunkte besitzen als ihre Bestandteile, wie wir es am besten an den Metallegierungen ersehen. Doch gehört diese Frage schon zu den Eigenschaften der Mischungen und wird später Besprechung finden.

Die Stoffe, deren Erstarrungspunkt mit dem Schnittpunkt zweier sich kreuzender Dampfdruckkurven zusammenfällt, sind ausnahmslos kristallisiert. Amorphe Stoffe gestatten keine Überkaltung und der Übergang aus dem flüssigen Zustand in den festen ist bei ihnen stetig, was zur Folge hat, daß man von einem scharfen Schmelz-, bzw. Erstarrungspunkt bei diesen Stoffen überhaupt nicht reden kann. Man denke beispielsweise an das Erstarren von flüssigem Fett, Wachs und wird sich leicht erinnern, daß sich hier alle Eigenschaften kontinuierlich ändern, so die innere Reibung, Oberflächenspannung, ebenso auch die Dampfdruckkurve usw. In Anbetracht dessen hatte man die amorphen Stoffe allgemein als Flüssigkeiten mit hoher innerer Reibung definiert, allein es ist wahrscheinlich, daß diese Definition angesichts der Befunde neueren Datums von v. Weimarn, auf die wir bereits oben hingewiesen haben, nicht ganz stichhaltig ist. Wie wir sehen werden, lassen sich kristallisierbare Stoffe unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, insbesondere bei sehr rascher Abkühlung, bzw. Ausscheidung aus einer Lösung, im „amorphen“ Zustande erhalten. Weimarn betrachtet jedoch diese für das Auge formlosen Körper durchaus nicht als wirklich amorphe Stoffe und schreibt ihnen vektorielle Eigenschaften zu. Diese Erörterungen führen uns zur zweiten Möglichkeit für die Entstehung fester Stoffe im allgemeinen, nämlich durch Ausscheidung aus Lösungen. Um diese Frage behandeln zu können, müssen wir aber vorerst den gelösten Zustand näher kennenlernen, was die Aufgabe des unmittelbar folgenden Kapitels sein wird. Jedenfalls haben wir beizubehalten, daß nicht jeder für das — selbst mikroskopisch verfeinerte — Auge als amorph erscheinende Körper auch wirklich einer Flüssigkeit mit hoher innerer Reibung entspricht, ja selbst dann nicht, wenn sich vektorielle Eigenschaften direkt überhaupt nicht, höchstens indirekt, nachweisen lassen. Wie gesagt, kommen wir darauf auf S. 232 zurück. Es lassen sich nicht alle Stoffe, die keine geometrischen Formen usw. aufweisen, unter einem Gesichtspunkte betrachten. Wir dürfen aber auch nicht das andere Extrem uns zu eigen machen und alle Körper ohne Ausnahme, Gase mitinbegriffen, als Gebilde mit differenzierten Richtungen ansehen, bevor nicht triftige experimentelle Belege, die heute noch nicht vorliegen, dazu Veranlassung geben. Hinzufügen möchten wir, daß man für die Ansicht, daß Glas eine unterkühlte Flüssigkeit ist, wohl experimentelle Grundlagen besitzt, da es leicht gelingt, z. B. durch längeres Erhitzen, Glas in

den kristallinen Zustand überzuführen oder wie man dies nennt, zu entglasen. Das entglaste Material läßt sich bekanntlich nicht mehr technisch verwerten, ist spröde und vor allem trübe, was von der Ausscheidung von kleinen Krystallen herrührt. Glas scheint sich also demnach im metastabilen Zustande zu befinden. Dennoch liegen die Verhältnisse nicht so einfach, wie dies auf den ersten Blick erscheint, da wir das Glas nicht als eine einheitliche chemische Verbindung, sondern eher als ein Gemisch, eine feste Lösung (siehe S. 148) zu betrachten haben, für deren Erstarrungs- und Schmelzverhältnisse ganz andere Gesetzmäßigkeiten gelten, als für homogene chemische Verbindungen.

5. Der disperse Zustand.

Einleitung.

Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich ausnahmslos auf solche physikalische Systeme, die chemisch vollständig homogen waren. Dachten wir uns diese Systeme in Moleküle zerspalten, so war die chemische Natur dieser Teilchen vollständig identisch. Systeme dieser Art besitzen, wie wir sahen, gewisse feststehende Eigenschaften. Die Flüssigkeiten haben einen ganz bestimmten Siedepunkt, die festen Körper hingegen einen Schmelzpunkt. Andererseits ist auch die Oberflächenenergie, die ein solches System, z. B. eine homogene Flüssigkeit, besitzt, eine durchaus normale. Vor allem aber können wir ein Gas durch Verflüssigung restlos und ohne Änderung der analytischen Zusammensetzung in eine Flüssigkeit verwandeln und umgekehrt; wir sind ebenso imstande, einen festen Stoff durch Schmelzen ohne Rückstände in eine Flüssigkeit überzuführen usw.

Wir kommen jetzt zu Systemen, die nicht mehr chemisch homogen sind und bei denen es sich um eine Dispersion, Zerteilung eines Stoffes in einem anderen, handelt. Diese Systeme besitzen keinen bestimmten Siedepunkt, Schmelzpunkt usw. mehr, weil diese Umwandlungspunkte — ganz allgemein gesagt — von der Art, d. h. Feinheit bzw. Grad der Dispersität, ferner von der Konzentration der dispergierten Materie im Medium (Dispersionsmittel) abhängig sind. Wir können nicht sagen, daß Kochsalzlösung bei dieser oder jener bestimmten Temperatur gefriert, weil ihr Gefrierpunkt von der Menge des aufgelösten Salzes abhängig ist.

Ferner gibt es gegenüber den früher behandelten homogenen Systemen noch weitere wesentliche Unterschiede. Bei jenen waren wir auf die Einführung des Begriffes der Teilchengröße keineswegs angewiesen, denn nichts würde uns hindern, die Gesetze der Gase, der Flüssigkeiten und der Krystallographie auch ohne diesen Begriff abzuleiten. Seine Anwendung geschah nicht aus Notwendigkeit, sondern lediglich aus dem Bestreben, die ganze Materie der physikalischen Grundvorstellung von der Existenz elementarer Teilchen anzupassen, welche, wie wir bereits vernahmen, der anderen Auffassung gegenübersteht, die alle Stoffe als Energiemassen betrachtet. Man kann somit von einer Theorie der Diskontinuität und der Kontinuität der Materie sprechen. Beide Vorstellungsarten sind sehr leistungsfähig gewesen.

Hier, bei den dispersen Systemen dagegen sind wir auf die Vorstellung der Teilchengröße angewiesen. Die ganze moderne Kolloidchemie könnte ohne sie nicht auskommen. Wir haben in den dispersen Gebilden Systeme, deren Eigenschaften Funktionen der Teilchengröße sind. Ja, wir dürfen die Behauptung aufstellen: Hätte der spekulative menschliche

Geist die Molekularhypothese nicht bereits in historischen Zeiten entdeckt, so würde dazu mit Sicherheit die moderne Dispersoidchemie geführt haben, die ihre Aufgabe u. a. auch darin erblickt, die Teilchen dem Gesichtssinn direkt zugänglich zu machen.

Was ist nun homogen, und was ist dispers? Eine chemisch einheitliche Flüssigkeit, z. B. Wasser, oder wasserfreier Alkohol, ist homogen und erscheint so auch optisch. Ebenso ist reines Kohlensäuregas homogen, oder ein Quarzkrystall. Aber andererseits erscheint auch ein Gemisch von Wasser und Alkohol vollständig homogen, ebenso eine Lösung von Salz in Wasser, ja sogar ein isomorphes Gemisch zweier Krystalle. Man kann bei allen diesen Gemischen weder mit dem bloßen Auge, noch unter den schärfsten mikroskopischen Einrichtungen, wie das Ultramikroskop, irgendeine Heterogenität erkennen. Nichtsdestoweniger sind sie mit Sicherheit disperse Systeme, weil ja zwei chemische Molekulargattungen ineinander dispergiert sind.

Wir sehen, es gibt kein in allen Fällen brauchbares optisches Kriterium zur Unterscheidung einer homogenen Materie von einem dispersen System. Ein solches ist überhaupt nur dann möglich, wenn die Teilchengröße nicht unter ein bestimmtes Minimum — die Größe der Lichtwellenlänge — gesunken ist, ferner noch andere unbedingt erforderliche günstige Umstände vorwalten. Vorzugsweise gelingt die optische Sichtbarmachung der dispergierten Teilchen bei kolloiden Lösungen. Daß es Laue gelungen ist, bei der Röntgendurchleuchtung von Krystallen für das Vorhandensein kleinster Teilchen, d. h. für die diskontinuierliche Beschaffenheit des Krystalles, Beweise zu erbringen, wurde oben auf S. 128 hinlänglich besprochen. Infolge der Kurzwelligkeit des Röntgenlichtes können seine Schwingungen zwischen den Teilchen gebeugt werden. Wird diese Methode in nächster Zukunft auch für homogen aussehende Lösungen durchführbar sein, so kommen wir in die Lage, diese dispersen Systeme von homogenen optisch zu unterscheiden.

Ebenso schwer ist die Unterscheidung — und zwar schon in begrifflicher Hinsicht — von Mischung und Lösung. Man wird niemals von einer Lösung von Sauerstoffgas in Stickstoff sprechen, sondern diese als Gasgemisch bezeichnen. Mischen wir zwei in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten, so wird dies auch eine Mischung sein. Ebenso spricht man von Krystallgemischen usw. In anderen Fällen aber bezeichnet man die Mischung zweier Flüssigkeiten als Lösung. Man spricht von einer Lösung von Essigsäure in Wasser usw. Bei der Mischung von festen Stoffen mit Flüssigkeiten ergibt sich das Wort Lösung schon durch den sichtbaren physikalischen Auflösungs-vorgang. Andererseits gibt es auch feste Lösungen, wo nämlich ein fester Stoff in einem zweiten dispergiert ist.

Mischung und Lösung bei zwei flüssigen Stoffen sind also stark ineinander fließende Begriffe, um so mehr, weil es sich in beiden Fällen um eine gegenseitige Durchdringung bis zu den Molekülen handelt. Trotzdem sind wir heute auf dem besten Wege, den Begriff der Lösung zu präzisieren und werden in Bälde eine Lösung als ein disperses System definieren, in welchem nicht allein das Lösungsmittel (Dispersionsmittel) in einem großen Überschusse vorhanden ist, sondern wo eine mehr als physikalische, in vielen Fällen sogar ausgesprochen chemische Beziehung zwischen den Molekülen der dispergierten Substanz und des Lösungsmittels besteht. Von diesen „Solvaten“, bzw. bei wässrigen Lösungen „Hydraten“, werden wir in den folgenden Abschnitten hören.

Wir werden zunächst Systeme erörtern, die als ausgesprochene Mischungen gelten dürfen, bei welchen von einer Lösung in keiner Weise die Rede sein kann.

Man bezeichnet sie als physikalische Gemische. Es fallen in diese Kategorie außer den Gasgemischen und Flüssigkeitsgemischen noch die Krystallgemische.

Die eigentlichen dispersen Systeme sind in der Regel so beschaffen, daß einer der beiden Stoffe gegenüber dem anderen in einer bedeutend größeren Menge vorhanden ist. Diesen Stoff nennen wir Dispersionsmittel oder, weniger allgemein, Lösungsmittel. Wie wir sogleich hören werden, ist die wahre Lösung ein besonderer Fall der Dispersion, welche den Oberbegriff vorstellt. Die zweite im Dispersionsmittel verteilte Substanz aber nennt man die disperse Substanz, auch disperse Phase, wenn man das ganze System als mehrphasiges kennzeichnen will. Das System an sich aber wird als ein Dispersoid bezeichnet, welche Benennung von v. Weimarn herrührt und mit welchem der ältere, von Bredig vorgeschlagene Name „mikroheterogenes System“ so lange identisch gewesen ist, als man unter Dispersoiden ausschließlich kolloide Systeme verstanden hat. Heute wurde aber der Begriff des dispersoiden Charakters mit vollem Recht auch auf die wahren Lösungen übertragen, während der Bredigsche Begriff dieser Verallgemeinerung nicht folgen konnte, da die Bezeichnung „mikroheterogen“ zu exklusiv ist und nicht ohne weiteres auf wahre Lösungen angewendet werden kann.

Wenn wir einen Stoff — und zwar ziehen wir zunächst einen festen Stoff zum Gegenstand dieser Erwägungen heran — in einem flüssigen Dispersionsmittel zerteilen, so können folgende typische Fälle in Frage kommen. Zunächst kann eine grobe Aufschlammung entstehen, eine Suspension. Wir können die beiden Phasen, das Dispersionsmittel sowohl als auch die suspendierten Teilchen, mit dem unbewaffneten Auge wahrnehmen. Grobe Suspensionen sind wenig beständig, es wird alsbald eine Sedimentation der aufgeschlammten Teilchen eintreten. Bei feineren Suspensionen wird dieses Absetzen erst nach längerer Zeit merkbar sein, und in solchen Fällen wird man, wenn eine Trennung der beiden Phasen innerhalb kurzer Zeit beansprucht wird, Filtrationsmethoden oder aber Zentrifugieren anwenden. Als Beispiele für solche grobdisperse oder makroheterogene Systeme können Aufschlammungen aller Art gelten, also von Tierkohle in Wasser, desgl. von Kaolin, Talkum usw.

Wenn wir jetzt in unseren Überlegungen konsequent weitergehen, so gelangen wir zu Systemen, deren disperse Phase so fein beschaffen ist, d. h. eine so kleine Teilchengröße besitzt, daß mit dem bloßen Auge keine Heterogenität mehr wahrnehmbar ist. Bei der bloßen Betrachtung erscheint uns ein solches Dispersoid in der Regel durchaus homogen. Oft gibt sich indessen der heterogene Charakter durch eine etwaige Opalescenz schon dem bloßen Auge kund. Ganz anders liegen die Dinge, wenn wir eine solche „scheinbare Lösung“ unter dem Mikroskop betrachten. Wir werden später von den optischen, insbesondere auch mikroskopischen Hilfsmethoden hören, die angewendet werden können, um die Teilchen sichtbar zu machen und auf diese Weise die Heterogenität des Systems nachzuweisen.

Ferner versagen auch in der Regel die gewöhnlichen Filtrationsmethoden bei diesen Systemen, weil die Porenweite der gewöhnlichen Filter zu groß ist, um diese feinen Teilchen zurückzuhalten. Man bedarf aus diesem Grunde besonderer Filter.

Systeme mit diesen Eigenschaften sind bereits mikroheterogen, und nach einem alten, noch von Graham herrührenden Namen bezeichnen wir sie als kolloide Lösungen. Im von uns in Betracht gezogenen Sonderfall haben wir es mit der hochdispersen Zerteilung eines festen Stoffes in einem flüssigen Dispersionsmittel zu tun. Eine solche feine Suspension nennen wir ein Sus-

pensoid. Die suspensoiden Systeme sind daher Beispiele für kolloide Lösungen und bilden eine Hauptklasse derselben.

Es ist leicht einzusehen, daß hier, beim Übergang von den makroheterogenen zu den mikroheterogenen Systemen alle möglichen Zwischengrade, d. h. graduelle Unterschiede der Teilchengröße der dispersen Phase Platz haben werden. Lassen wir die Dispersion immer größer und größer werden, so gelangen wir zu Dispersoiden, deren Teilchen bereits molekulare Dimensionen besitzen. Diese molekulardispersen Systeme nennen wir wahre Lösungen. Typische wahre Lösungen verhalten sich nicht nur für das bloße Auge homogen, sondern auch unter den denkbar vollkommensten mikroskopischen Einrichtungen, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil die Teilchen eine kleinere Dimension besitzen als die Wellenlänge des gewöhnlichen Lichtes.

Will man also die Heterogenität dieser hochdispersen Systeme optisch sicherstellen, so wird man zu kurzweiligem Lichte Zuflucht nehmen müssen (s. Laue, S. 128).

Übertragen wir das soeben Gehörte auf jene Fälle, in welchen die disperse Phase eine Flüssigkeit ist, während das Dispersionsmittel unverändert, d. h. gleichfalls flüssig bleibt. Grobdisperse Systeme dieser Gattung nennen wir Emulsionen. Mit zunehmendem Dispersitätsgrad gelangen wir zu mikroheterogenen Systemen, hier Emulsoide genannt. Diese bilden neben den Suspensoiden die zweite Hauptklasse der kolloiden Lösungen. Endlich führt uns eine noch höhere Dispersion auch hier zu den molekulardispersen Systemen, in welchen die Zerspaltung der gelösten Materie bis zu den Molekülen (evtl. weiter in Ionen) erfolgt.

Je stärker der Dispersionsgrad zunimmt, desto weniger sind wir in der Lage, noch von einem Aggregatzustand der dispersen Phase zu sprechen. Bei grobdispersen Systemen, wie sie in groben Suspensionen und Emulsionen vorliegen, können wir die Formart der Teilchen unmittelbar sehen, so daß in diesem Gebiete ein Zweifel selten aufkommt. Bei höher dispersen Gebilden, speziell bei den kolloiden Lösungen, bietet die Entscheidung dessen, ob ein Suspensoid oder ein Emulsoid vorliegt, meistens schon größere Schwierigkeiten. Ja, es gibt sogar Fälle, in denen die Beurteilung, ob die Formart fest oder flüssig ist, auf sehr wenig sicheren Grundlagen beruht. Im Gebiet der molekularen Lösungen aber können wir von einer Formart der gelösten Phase überhaupt nicht mehr reden, weil molekulare Teilchen keinen bestimmbar Aggregatzustand besitzen können. Wir sind nicht in der Lage, von festen, gasförmigen oder flüssigen Molekülen zu sprechen, weil die von uns unterscheidbaren Formarten erst durch die inneren Beziehungen der Moleküle einander gegenüber zustande kommen. Erst durch das Maß der intramolekularen Kräfte gelangen wir zu ihnen. Daß die Schöpfer der kinetischen Gastheorie die Moleküle sich als feste, absolut starre Korpuskeln vorgestellt haben, lag daran, weil der feste Zustand begrifflich am leichtesten zu fassen, und es überhaupt kaum möglich ist, die Funktion dieser Korpuskeln in der kinetischen Theorie etwa auf flüssige Teilchen zu übertragen, schon darum nicht, weil diese die absolute Elastizität neben vollkommener Starrheit nicht ertragen würden. Hier haben wir denn auch einen wunden Punkt gerade im Fundament der in ihren Anwendungen so fruchtbaren kinetischen Theorie, welcher der strengen philosophischen Kritik nicht standhält, und zwar aus dem Grunde nicht, weil bei molekularen Dimensionen die Begriffe der Formart einfach versagen¹⁾.

¹⁾ Eine eingehende Kritik dieser physikalischen Frage findet man bei I. B. Stallo, Die Begriffe und Theorien der modernen Physik, Leipzig 1911.

Nichtsdestoweniger haben sich mehrere Vorstellungen über das Wesen der Lösung sowie den Zustand der in Lösung befindlichen Substanz ausgebildet, mit welchen wir uns im folgenden zu beschäftigen haben werden.

An Hand dieser kleinen Einleitung können wir uns die Gliederung unserer künftigen Erörterungen bereits entwerfen. Nach erfolgter Behandlung der den homogenen Systemen noch recht nahestehenden Gemischen sind es die kolloiden Lösungen, die Suspensioide und Emulsoide, die unsere Aufmerksamkeit am nächsten in Anspruch nehmen, ferner die molekularen Lösungen. Es entspräche eher der logischen Gliederung, wenn wir von den noch sichtbar heterogenen Gebilden aus zu immer höheren Dispersoiden übergängen, bis zu den wahren, d. h. molekulardispersen Lösungen, indem wir gleichzeitig auch unsere Untersuchungsmethoden immer feiner und genauer werden ließen. Ferner müßten wir verfolgen, wie sich die Eigenschaften der dispersen Systeme mit Vergrößerung der Dispersion kontinuierlich ändern. Es ist ja das gewaltige Verdienst der seit wenigen Jahren entwickelten kolloidchemischen Forschung, nachgewiesen zu haben, daß der kolloide Zustand nichts mehr oder weniger als ein Zustand der Materie ist. Diese Feststellung war von hoher Bedeutung, weil man früher, noch den Ansichten des Entdeckers der Kolloide, Grahams, treu bleibend, von besonderen kolloiden Stoffen sprach. Man hatte sich vorgestellt, daß ebenso wie es Stoffe gibt, die in festen krystallinischen Formen auftreten, es wieder andere geben muß, die kolloid gelöst sind, d. h. deren Lösungen sich wie der von Graham zum ersten Male untersuchte Leim (Gelatine) verhalten und im Gegensatz zu den Krystalloiden durch Membrane nicht diffundieren können. Dank der Entwicklung dieses Teiles der Wissenschaft ist es uns heute bekannt, daß der kolloide Zustand ein allgemeiner Zustand ist, und daß es unter geeigneten Umständen gelingt, jeden beliebigen Stoff in kolloide Lösung zu bringen.

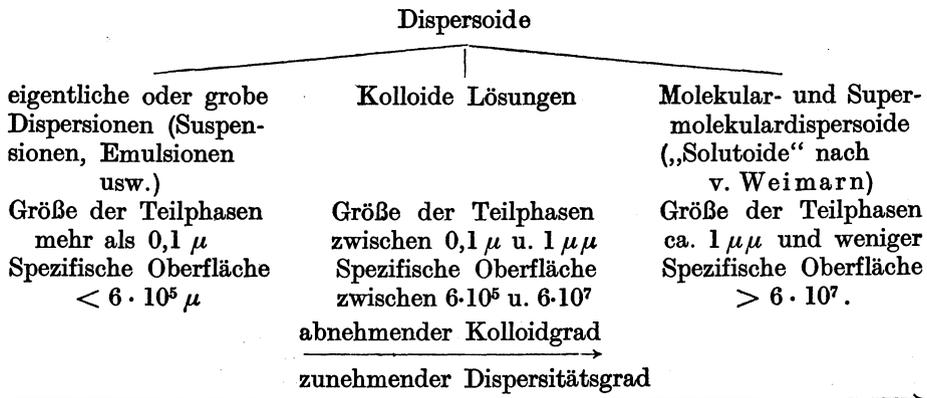
Aus gewissen, mehr in der Tradition als im Wesen der Dinge liegenden didaktischen Gründen, wollen wir hier vom eben geschilderten Weg Abstand nehmen und umgekehrt anfangen, nämlich mit der Behandlung des molekulardispersen Zustandes, d. h. mit den Eigenschaften der wahren Lösungen oder, wie sich die Physikochemiker ausdrücken, der verdünnten Lösungen. An diesen, deren Erforschung bedeutend älter ist und die den allerersten Nährboden bildeten, auf dem sich die etwa ein halbes Jahrhundert alte physikalische Chemie entwickelte, wollen auch wir die wichtigsten Grundgesetze studieren und sie sodann auf weniger hoch disperse Systeme übertragen bzw. sehen, wie sie sich hier umgestalten.

Am Schlusse sei noch hinzugefügt, daß wir bei den oben gemachten Erörterungen über die Dispersioide einen Verstoß gegen die Vollständigkeit begangen haben. Wir zogen bloß jene Systeme in Betracht, deren Dispersionsmittel flüssig, deren disperse Phasen dagegen fest bzw. flüssig sind. Der Grund lag darin, daß uns diese Dispersioide weitaus am meisten interessieren, und zwar mit Hinblick auf biologische Zustände. Gerade die wahren und kolloiden Lösungen spielen in lebenden Zellen und Körpersäften die hervorragendste Rolle. Der Vollständigkeit halber müßten wir aber im Anschluß hieran auch disperse Systeme erörtern, deren Dispersionsmittel gasförmig oder gar fest sind. Es sei hier flüchtig erwähnt, daß der Nebel nichts weiter ist als ein Dispersoid, dessen Dispersionsmittel gasförmig, während die disperse Phase aus kleinen Flüssigkeitsteilchen besteht. Der Rauch (z. B. Zigarrenrauch) wiederum ist die Zerteilung fester Partikelchen in gasförmiger Materie. Die festen Lösungen lassen sich heute gleichfalls als Dispersioide

auffassen, wo es sich um die Dispersion eines festen Stoffes in einem festen Stoff als Dispersionsmittel handelt.

Um nun auch von der ungefähren Größenordnung der dispersen Teilchen einen Begriff zu erlangen, sei hier noch ein Schema nach Wo. Ostwald angeführt, an dessen Nomenklatur wir uns auch im übrigen halten wollen, was anzugeben deshalb von Belang ist, weil die sich schnell entwickelnde Kolloidchemie in dieser wie auch in manch anderer Hinsicht noch nicht ganz zu klären vermochte und Nomenklaturvorschläge auch von anderer Seite, insbesondere P. P. v. Weimarn vorliegen, die zwar auch sehr beachtenswert sind, bis jetzt aber noch nicht allgemein angewendet werden.

Das erwähnte Schema lautet:



Bemerkt werde zu dieser Tabelle, daß $1 \mu\mu = 10^{-8}$ cm beträgt und daß also diese Größenordnung den kleinsten gelösten Teilchen entspricht.

Gasgemische.

Die einfachsten Verhältnisse ergeben sich beim Vermischen von gasförmigen Körpern, vorausgesetzt, daß sie miteinander chemisch nicht in Reaktion treten. Die Homogenität dieser Gasgemische ist sozusagen eine Selbstverständlichkeit; stellt doch die atmosphärische Luft schon ein Gemenge der verschiedensten Gasarten dar, nämlich von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd und der Edelgase.

Das Gesetz von Dalton. Dieses Gesetz sagt, daß der Druck, den ein Gasgemisch auf die Wand des es einschließenden Gefäßes ausübt, gleich der Summe der Drucke ist, den jeder Bestandteil des Gemisches einzeln im gleichen Volumen (Temperaturgleichheit vorausgesetzt) ausüben würde. Man bezeichnet diesen Druck der einzelnen Bestandteile als Partialdruck. Der Druck des Gemisches ist somit die Summe von Partialdrücken. Mischen wir z. B. ein Mol Sauerstoff und ein Mol Kohlendioxyd miteinander, so beträgt der Partialdruck beider Gase die Hälfte des Gesamtdruckes, usw.

Dieses Gesetz der Partialdrucke tritt in seiner vollen Bedeutung dann in den Vordergrund, wenn es sich um ein System handelt, in welchem ein unter einem bestimmten Partialdruck stehendes Gas mit einem Stoff im Gleichgewicht steht, welcher befähigt ist das Gas zu lösen, zu absorbieren oder chemisch locker zu binden, d. h. wo das System reversibel arbeitet. Es sei z. B. die Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser als Beispiel erwähnt. Das System Kohlendioxyd und seine wässerige Lösung ist reversibel und das

Gleichgewicht ist durch den Partialdruck des über der Lösung vorhandenen Kohlendioxyds bedingt. Auch hier sei Temperaturkonstanz Voraussetzung, wie bei allen Rechnungen mit Gasen. Die Löslichkeit des Gases in Wasser richtet sich einzig und allein nach dem Partialdruck und nach Ablauf einer bestimmten Zeit ist eine der betreffenden herrschenden Temperatur entsprechende Sättigung eingetreten. Es herrscht jetzt Gleichgewicht. Bringen wir die wässrige Lösung des Gases in eine Umgebung, in welcher der Partialdruck des Kohlendioxyds weniger beträgt, so wird aus der Lösung so lange Gas entweichen, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt und die Lösung dem sich ergebenden Partialdruck entsprechend mit Gas gesättigt hat.

In biologischer Beziehung ist diese Gesetzmäßigkeit von hoher Bedeutung, nämlich beim Gasaustausch, welcher der Atmung der Lebewesen zugrunde liegt. In den Alveolen der Lunge kommt die eingeatmete atmosphärische Luft und mit ihr der Sauerstoff mit dem Hämoglobin der roten Blutkörperchen in Berührung. Das Hämoglobin besitzt die Fähigkeit, den Sauerstoff zu absorbieren. Es sei hier dahingestellt, ob es sich hierbei um eine lockere chemische Verbindung oder aber eine Lösung handelt, die wir im folgenden unter dem Namen Adsorption als Oberflächenerscheinung kennenlernen werden. Wichtig ist nur der Umstand, daß hier ein reversibles Gleichgewichtssystem vorhanden ist und daß die Absorption des Sauerstoffs im Verhältnis zu dessen Partialdruck erfolgt, welcher bekanntlich ungefähr $\frac{1}{76}$ Atm. beträgt. Die Sauerstoffaufnahme ist daher reichlich. Das Umgekehrte vollzieht sich dagegen in den Blutgefäßcapillaren der verschiedenen Gewebe, wo der Partialdruck des Sauerstoffs gering ist, wogegen jener der Kohlensäure vorherrscht. Hier wird das Gleichgewicht sofort verschoben, da das Oxyhämoglobin seinen Sauerstoff abzugeben bestrebt ist, welches Bestreben der Abnahme des Sauerstoffpartialdruckes gemäß erfolgt, daher allmählich, nach Maßgabe des Sauerstoffverbrauchs. Ohne diese selbsttätige Regulationsvorrichtung kann der tierische Organismus nicht bestehen, und doch ist dies bloß ein Fall einer großen Zahl von regulierend wirkenden physikalisch-chemischen Systemen.

Flüssigkeitsgemische.

Nicht so einfach liegen die Dinge bei den Flüssigkeitsgemischen, weil, wie schon in der oben gebrachten Einleitung gesagt wurde, der Unterschied zwischen einem Gemisch und einer wirklichen Lösung nicht immer mit aller Schärfe nachgewiesen werden kann. Findet eine Beeinflussung der einen Molekülgattung der Mischung durch die andere statt, so dürfen wir strenggenommen von einer Mischung nicht mehr reden, da diese Fälle bereits in die Kategorie der Lösungen gehören, bei welchen eine solche Beeinflussung wesentlich ist. Doch ist eine strenge Auseinanderhaltung der Fälle gegenwärtig noch keineswegs durchführbar. Die Gründe hierfür sind mannigfacher Art. Zunächst müssen selbst da, wo die Eigenschaften der Bestandteile einer Mischung gewisse Änderungen erfahren haben, nicht alle Eigenschaften in gleicher Weise betroffen sein. Es gibt nämlich eine Reihe von Eigenschaften, die auch in der Mischung sehr häufig, wenigstens mit großer Annäherung, erhalten bleiben, die von Wilh. Ostwald additive Eigenschaften genannt wurden. Zu diesen gehört z. B. das spezifische Volumen, worunter man den Quotienten von Volumen und Masse, somit das Volumen der Masseneinheit, zu verstehen hat. Man kann daher in vielen Fällen das spezifische Volumen der Mischung aus den spezifischen Volumina der Bestandteile nach der Mischungsrechnung berechnen.

Ebenso steht es um die Wärmekapazität, d. h. das Produkt aus spezifischer Wärme und Masse. Wir können in manchen Fällen (z. B. für ein Gemisch von Chloroform und Schwefelkohlenstoff) die Wärmemenge, die das Gemisch bei einer Erwärmung um 1° aufnimmt, aus der spezifischen Wärme und dem Gewicht der Bestandteile berechnen.

Ebenso kann man, wie dies von Landolt erwiesen wurde, aus der spezifischen Refraktion (die Definition dieses Begriffes siehe S. 329) die spezifische Brechung eines Bestandteils berechnen, wenn man jene des anderen Bestandteils kennt.

Aus der Existenz von zahlreichen Beispielen für Fälle, in denen additive Eigenschaften zur Geltung kommen, können wir den Schluß ziehen, daß es wahre Gemische von Flüssigkeiten, in welchen nämlich die Molekülgattungen der Bestandteile gleich jenen eines Gasgemisches unabhängig voneinander bestehen, in der Tat gibt. Weitaus verbreiteter sind aber die Fälle, in denen man additive Eigenschaften nicht nachweisen kann, wenigstens nicht im allgemeinen Sinne. Wie schon wiederholt erwähnt wurde, liegt dieser Fall bei den wirklichen Lösungen vor, wo sich die ursprünglichen Eigenschaften, insbesondere aber jene der gelösten Stoffe, wesentlich verändern. Betrachten wir z. B. das optische Drehvermögen, so finden wir, daß die spezifische Drehung in Lösung von jener der Substanz abweicht, ja daß die Abweichung je nach dem Lösungsmittel verschieden ist: es ändert sich die spezifische Drehung mit dem Lösungsmittel. Das gleiche bezieht sich auch, allgemein gesprochen, auf andere Eigenschaften. Die Moleküle der gelösten Substanz befinden sich in einem vom ursprünglichen, d. h. dem reinen Stoff zukommenden, wesentlich abweichenden Zustand. Die Änderung gegenüber der reinen Substanz kann aber, wie wir bei den Lösungen noch näher kennenlernen werden, auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden.

Die Dampfspannung flüssiger Gemische und die fraktionierte Destillation.

An der Dampfspannung eines Gemisches zweier Flüssigkeiten sind beide Komponenten der Mischung mit ihren Partialspannungen beteiligt. Die Gesamtspannung setzt sich daher aus der Summe dieser Partialspannungen zusammen. Für die letzteren gilt die wichtige Regel, daß die Partialspannung einer Komponente stets geringer ist als die Dampfspannung der gleichen Komponente im freien Zustande bei gleicher Temperatur. Dieser Satz ist ganz allgemein gültig und bezieht sich auch auf die verdünnten Lösungen, wie wir weiter unten hören werden. Wenn wir zu einer Flüssigkeit F_1 von der Spannung p_1 eine geringe Menge einer mit F_1 mischbaren Flüssigkeit F_2 mit der Tension p_2 hinzufügen, so werden zwei antagonistische Wirkungen auftreten. Zunächst wird die ursprüngliche Tension p_1 erniedrigt. Andererseits aber addiert sich die Eigentension von F_2 hinzu. Außer diesen beiden sich gegenseitig teilweise kompensierenden Wirkungen können noch weitere Momente in Frage kommen, welche die Endgestalt der Dampfdrucke (in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung) bedeutend beeinflussen. So kann der Dampf der einen Flüssigkeit in der anderen löslich sein, oder aber es löst sich nur der eine Dampf in der zweiten Flüssigkeit, deren Dampf hingegen in der ersten unlöslich ist. Auf diese von Konowalow¹⁾ gründlich studierten Fälle können wir hier nicht weiter eingehen und müssen uns nur mit den gegebenen Andeutungen zufrieden geben.

¹⁾ Konowalow, Wiedemanns Annal. 14, 34, 219 (1881).

Aus diesen Erörterungen geht aber hervor, daß der Dampf einer Mischung im allgemeinen eine andere analytisch-chemische Zusammensetzung haben wird, als die Mischung selber. Von hoher Bedeutung ist nun die Frage, wie sich diese verändert, wenn die Flüssigkeit verdampft.

Über einer Flüssigkeit ist der Raum, den wir uns etwa durch einen verschiebbaren Kolben (vgl. S. 84) abgeschlossen denken können, mit dem Dampf der Flüssigkeit gesättigt. Heben wir den Kolben bei konstant gehaltener Temperatur, so ist der Raum wieder ungesättigt und neue Mengen der Flüssigkeit werden zur Verdampfung gelangen, bis eine der Temperatur entsprechende Sättigung sich wiedereingestellt hat. Wie ändert sich nun die analytische Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf, wenn eine Mischung vorliegt? Die Antwort auf diese Frage besteht in dem fundamentalen Satz, daß diese Änderung stets in dem Sinne erfolgt, daß die Dampfspannung der übrigbleibenden Flüssigkeit niedriger wird. In der Regel verdampft die Flüssigkeit mit der höheren Spannung zuerst. Nebenbei gesagt, ist dieser Satz eine thermodynamische Notwendigkeit, denn der gegenteilige Fall würde uns mit den Grundgesetzen der Energetik in Widerspruch bringen.

Eine Trennung zweier Flüssigkeiten auf Grund der Verschiedenheit ihrer Dampfspannungen wird bei der sog. fraktionierten Destillation durchgeführt. In der Praxis arbeitet man jedoch statt bei konstanter Temperatur bei konstantem Druck und erwärmt das zu trennende Gemisch zum Sieden. Wie aus dem soeben Gesagten hervorgeht, wird der flüchtigere Stoff dabei zuerst abdestilliert, so daß der Siedepunkt der Flüssigkeit infolge der abnehmenden Dampfspannung während der Destillation steigt. Die Methode der fraktionierten Destillation ist die am meisten angewandte, um Flüssigkeiten voneinander zu trennen. Die Bestandteile des Petroleums, des Teers usw. werden in der chemischen Technik auf diese Weise isoliert. Es wird für den Biologen nicht ohne Interesse sein, daß Emil Fischer sich dieser Methode bediente, um die Aminosäurebausteine der Eiweiße voneinander zu trennen. Das durch Säuren oder Fermente hydrolytisch gespaltene Eiweiß ergibt ein Gemisch seiner Bausteine. Dieses wird sodann mit Alkohol behandelt, und zwar unter Bedingungen, die zu den Äthylestern der Aminosäuren führen, welche sodann durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können.

Selbstverständlich reicht die Methode der fraktionierten Destillation nicht in jedem Falle aus, um eine Trennung der Komponenten zu ermöglichen. Man kann nur die allgemeine Regel aufstellen, daß die Zusammensetzung des Dampfes eine von jener der zurückbleibenden Flüssigkeit verschiedene ist, ohne daß sie eine unbeschränkte Gültigkeit beanspruchen könnte. Am günstigsten liegen die Verhältnisse dann, wenn der eine Stoff im großen Überschuß anwesend ist und der Dampf des anderen sich darin leicht löst. Dieser Fall liegt beispielsweise bei einer verdünnten Salzsäure vor. Es bietet keinerlei Schwierigkeiten, aus dieser das Wasser abzudestillieren. Sobald aber die Säure konzentrierter wird, stellen sich andere Bedingungen ein, die gerade hier, bei der Salzsäure, besonders interessant sind. Erreicht nämlich das Gemisch eine Konzentration von ungefähr 20% HCl, so destilliert neben dem Wasser auch Salzsäuregas über, und zwar ist die Zusammensetzung der überdestillierenden Mischung die gleiche, wie die der zurückbleibenden. Man hat hier ein durch zufällige Umstände hervorgebrachtes Phänomen, nämlich das der konstant siedenden Mischung. Da die Zusammensetzung von Destillat und Rückstand gleich ist, so behält letzterer stets die gleiche Dampfspannung, siedet somit konstant. Der konstante Siedepunkt der Salzsäure beträgt etwa 110°.

Geht man von einer konzentrierteren Säure aus, z. B. einer 30 prozentigen, so entweicht so lange Salzsäuregas, bis die Zusammensetzung der konstant siedenden Mischung erreicht ist. Es gelingt somit nicht, eine 20 prozentige Salzsäure durch fraktionierte Destillation in ihre Komponenten, d. h. Wasser und Chlorwasserstoff, zu trennen. Diese konstant siedenden Mischungen sind oftmals geeignet, um chemische Verbindungen vorzutauschen. Um Irrtümern aus dem Wege zu gehen, muß man die Destillation bei verschiedenen Drucken vornehmen. Weil ja die Dampfdruckkurven, im allgemeinen wenigstens, für beide Komponenten einer solchen Mischung verschiedene Gestalten haben (d. h. der Druck ändert sich bei beiden verschieden mit der Temperatur), müssen sich bei Änderung des Druckes andere Mengenverhältnisse einstellen, was natürlich die Anwesenheit chemischer Verbindung ausschließt.

Bekanntlich sind nicht alle Flüssigkeiten miteinander unbeschränkt mischbar. Alkohol und Wasser bieten ein Beispiel für den Fall der unbeschränkten Mischbarkeit. Wasser und Äther hingegen sind nur in bestimmten, begrenzten Verhältnissen mischbar, d. h. bei Überschreitung eines bestimmten Maximums der Äthermenge bildet der Überschuß eine oberhalb des Wassers schwimmende Schicht. Nach unserer Meinung wäre es nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechend, wenn man beide Fälle, nämlich die der unbeschränkten und beschränkten Mischbarkeit auf wesensgleiche physikalische Vorgänge zurückführte. Es ist schwer heute, wo wir erst am Beginn der Forschungen über das Wesen von Mischung und Lösung stehen, hierüber etwas Näheres auszusagen, doch scheint z. B. im Falle von Wasser und Äther der Vorgang mehr dem einer wirklichen Lösung als einer Mischung, nach Art der Gasgemische, zu gleichen. Die beschränkte Löslichkeit besagt ganz deutlich, daß die Moleküle der beiden Flüssigkeiten keineswegs ohne Einfluß aufeinander bleiben, was gerade für Lösungen kennzeichnend ist. (Über die kritischen Flüssigkeitsgemische siehe S. 246 in anderem Zusammenhang.)

Feste Gemische.

Will man zwei feste Stoffe miteinander zur Mischung bringen, so kommt man durch bloßes Vermischen ihrer noch so fein beschaffenen Pulver nicht zum Ziel, weil die Teilchen in diesen noch immer viel zu grob sind, um ein gegenseitiges molekulares Durchdringen zu gestatten. Man muß daher, um zum Ziele zu gelangen, die Krystalle der beiden zusammenwachsen lassen, d. h. in einer gemeinsamen Lösung züchten. Auf diese Weise gelangt man zu einem molekularen Gemisch zweier fester Stoffe, welches man als Mischkrystall bezeichnet. Es sind aber lange nicht alle festen und selbst krystallisierenden Stoffe befähigt, miteinander homogene Mischkrystalle zu bilden. Früher hat man angenommen, daß nur chemisch verwandte, ferner auch krystallographisch einander nahestehende Stoffe dazu befähigt sind, was sich aber nicht bestätigte. Man fand, daß auch chemisch fernstehende Körper, wie z. B. Eisenchlorid und Ammonchlorid, usw. Mischkrystalle zu bilden vermögen.

Ebenso wie die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten eine unbeschränkte und beschränkte sein kann, mischen sich auch die festen Stoffe bei ihrem Krystallwachstum z. T. in jedem beliebigen Verhältnis, z. T. aber auch nur in bestimmten Verhältnissen.

Mischen sich zwei Stoffe in unbeschränktem Maße, d. h. bilden sie eine

vollständige und sich stetig ändernde Mischungsreihe, so dürfen wir von einer wirklich isomorphen Mischung reden. Ein typisches Beispiel hierfür ist $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Allerdings darf man auch von echter Isomorphie sprechen, wenn die Mischungsreihe nicht vollständig ist, sondern bestimmte Lücken aufweist, was bei $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zutrifft. Die echte Isomorphie ist dadurch charakterisiert, daß beide Stoffe die gleiche oder zum wenigsten außerordentlich verwandte Krystallformen besitzen.

Haben die beiden Komponenten verschiedene Krystallformen und wachsen dennoch in mehr oder weniger großen Verhältnissen zusammen, so nennen wir diesen Fall *Isodimorphie*. Dieses Verhalten zeigen z. B. das regulär krystallisierende Natriumchlorat und das quadratische Silberchlorat. Dabei herrscht in der Mischung die Krystallform der im Überschuß vorhandenen Komponente.

Nicht als isomorphe Gemische sind die Doppelsalze aufzufassen, in welchen sich die Komponenten ausschließlich in molekularen Verhältnissen mischen, wobei die Krystallform des Doppelsalzes von jener der Komponenten verschieden ist. Der bekannteste Fall dieser Art liegt im Dolomit vor, in diesem gebirgsbildend auftretenden Doppelsalz von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat. Hier müssen wir eine chemische Verbindung annehmen. Ähnliche Fälle kennt man bei Flüssigkeiten. So mischen sich Amylen und Wasser ausschließlich in molekularen Verhältnissen und bilden Amylalkohol ($\text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{OH}$). Der chemische Charakter dieser Mischung ist recht ins Auge springend.

Diesen Verbindungen an die Seite zu stellen sind die Verbindungen mit Wasser, die Hydrate, Krystallwasserverbindungen usw. Man wird sie in den allermeisten Fällen nicht als isomorphe Mischungen, z. B. zwischen Salz und Eis, auffassen können, ebensowenig wie die festen Lösungen zu den mechanischen Gemengen zu zählen sind.

Der Schmelzpunkt (und Erstarrungspunkt) von Gemischen.

Sehr verwickelt sind die Erscheinungen des Schmelzens und Gefrierens von Gemischen, und zwar aus dem schon eingangs erwähnten Grunde, weil wir die Natur derselben nicht immer klar erkennen können. Wenn zwischen den Komponenten einer Mischung keine chemischen Wechselbeziehungen vorhanden sind, es sich also um ein mechanisches Gemenge allerinnigster Beschaffenheit handelt, sind die Verhältnisse am einfachsten. Ein solcher Fall liegt jedoch relativ selten vor, und man wird selten a priori irgendwelche Schlüsse auf das Verhalten einer Mischung ziehen können.

Es gilt das allgemeine Gesetz, daß die Komponenten in der Mischung einen geringeren Dampfdruck besitzen als in reinem Zustande, nicht nur für Gas- sowie Flüssigkeitsgemische, sondern auch für die Mischung zweier oder mehrerer fester Körper. Aus der Praxis des täglichen Lebens ist es bekannt, daß man Eis weit unter 0° zum Schmelzen bringen kann, wenn man ihm Salz beimischt. Der Schmelzpunkt eines Eis-Salzgemisches liegt somit tiefer als von reinem Eis. Da wir S. 139 den Schmelzpunkt als jenen Temperaturpunkt erkannt haben, bei welchem sich die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit und des festen Stoffes schneiden, so muß, wenn in der Mischung beide Kurven tiefer verlaufen, auch ihr Schnittpunkt tiefer fallen. Aber auch umgekehrt: der Erstarrungspunkt einer Salzlösung wird im allgemeinen er-

niedrigt sein, weil ja die beiden Komponenten, Wasser und gelöste Substanz, eine erniedrigte Dampftension besitzen.

Wir haben schon oben darauf hingewiesen, daß wir die Lösungen fester oder flüssiger Stoffe in einem im Überschuß vorhandenen Lösungsmittel keineswegs immer als Gemische beider Stoffe hinstellen dürfen, da wir heute chemische Beziehungen zwischen ihnen unbedingt annehmen müssen. Nichtsdestoweniger wird eine Lösung gleichzeitig auch die Rolle einer Mischung spielen können, wenn nämlich nach Absättigung aller chemischen „Affinitäten“ noch Lösungsmittel im Überschuß vorhanden ist. Wie wir noch vernehmen werden, wird die genannte Verbindung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel Solvat, im Falle einer wässerigen Lösung aber Hydrat genannt. (Vgl. auch S. 247.) Die Lösung ist daher unter Umständen ein Gemisch zwischen Solvat und Lösungsmittel. Wir kommen nun zur Frage, wie sich ein solches System bei der Abkühlung verhalten wird. Die Antwort ist eine ähnliche wie beim Verdampfen von Flüssigkeitsgemischen, daß nämlich das Erstarren in dem Sinne erfolgen muß, daß der Dampfdruck der zurückbleibenden Lösung erniedrigt wird. In der Regel wird, bei Anwendung eines großen Überschusses an Lösungsmittel, die Zusammensetzung derart verändert, daß letzteres ausfriert, die zurückbleibende Lösung also konzentrierter wird. Aus einer verdünnten Salzlösung also wird Eis zur Ausscheidung gelangen, und zwar nach dem Gesagten bei einer unterhalb des Gefrierpunktes des reinen Eises gelegenen Temperatur. Wir haben somit die Erscheinung der Gefrierpunktserniedrigung, eine Folge der Dampfdruckverringerung. Die zurückbleibende, konzentriertere Lösung wird wegen ihrer herabgesetzten Tension noch tiefer gefrieren, und wir dürfen erwarten, daß so lange festes Lösungsmittel ausfrieren wird, bis die zurückbleibende Lösung ihre Sättigung erreicht hat. Bei dieser Temperatur müssen sich zwei Kurven, nämlich jene der Gefrierpunkte und die Löslichkeitskurve schneiden. Von hier ab wird ein Gemisch von festem Lösungsmittel und gelöstem Stoff zur Ausscheidung gelangen. Die Folge wird sein, daß die zurückbleibende Lösung die gleiche Zusammensetzung beibehält wie die ausfrierende Masse, daß von da ab die Dampfdruckkurve konstant und der Erstarrungspunkt derselbe bleibt. Wir sehen, die Verhältnisse sind jenen bei den konstant siedenden Mischungen analog. Hier haben wir konstant gefrierende Mischungen oder, wie man sie noch genannt hat, eutektische Gemische. Das sich ausfrierende Gemisch nannte man auch Kryohydrat, indem man irrtümlicherweise eine chemische Verbindung zwischen Eis und Salz postulierte, ähnlich wie bei den konstant siedenden Gemischen zwischen den beiden Komponenten des Dampfes.

Auf diese Verhältnisse kommen wir weiter unten noch weiter zu sprechen, da sie mit dem Lösungszustand und der Löslichkeit der Stoffe eng zusammenhängen. Zu erwähnen wäre noch, daß die Metallegierungen als eutektische Gemische aufgefaßt werden müssen, ein Umstand, der für ihre Verwendbarkeit ausschlaggebend ist.

Die Schmelzpunktserniedrigung ist aber für Gemische keineswegs zwingend. Sobald nämlich die Komponenten miteinander in ausgesprochene chemischen Beziehungen treten, kann der Schmelzpunkt je nach der Natur der entstehenden Verbindung tiefer oder auch höher liegen. In diese Kategorie müssen wir die Doppelsalze, Hydrate, krystallwasser-, krystallalkohol-, krystallätherhaltige Verbindungen usw. rechnen. Eine erschöpfende Behandlung der Möglichkeiten und gemachten Beobachtungen kann im Rahmen dieses Buches nicht erfolgen.

6. Die verdünnten Lösungen.

Disperse Systeme, die als Dispersionsmittel eine Flüssigkeit besitzen und in welchen die dispergierte Substanz den höchsten Dispersitätsgrad erreicht, welcher bei einer Dispersion in einem flüssigen Medium überhaupt erreichbar ist, nennen wir verdünnte Lösungen. Was den Dispersitätsgrad betrifft, so wurde davon einiges S. 146 vorausgeschickt, wo sie zu den molekulardispersen Systemen gezählt worden sind. Bestimmte, höchst grundlegende Erscheinungen besagen uns nämlich, daß die dispergierten Teilchen in einer verdünnten Lösung, d. h. die Moleküle ein den Gasteilchen ähnliches Verhalten zeigen, insbesondere aber einen Druck hervorbringen, welcher jenem Gasdruck gleichkommt, der von der gleich konzentrierten gasförmigen Materie bei gleicher Temperatur ausgeübt würde. Wir dürfen somit die in einer verdünnten Lösung befindlichen kleinsten Teilchen in der Tat als Moleküle im Sinne der Gasmoleküle betrachten. Unsere folgenden Auseinandersetzungen werden sich demnach mit diesem Druck in einer verdünnten Lösung, osmotischer Druck genannt, befassen.

Hierdurch aber hätten wir die Eigenschaften dieser Systeme noch lange nicht erschöpft. Der molekulare Charakter der Dispersion reicht nämlich nicht in allen Fällen aus, die Erscheinungstatsachen zu deuten. Insbesondere bezieht sich dies auf die Fälle, in welchen Wasser als Dispersionsmittel zur Anwendung gelangt. Das Wasser hat wegen seiner hohen dielektrischen Eigenschaften die Fähigkeit, die Dispersion noch weiter zu treiben, somit also über den molekularen Zustand hinaus. Säuren, Basen und Salze werden in verdünnten wässrigen Lösungen in elektrisch geladene Teilchen submolekularer Natur gespalten, die wir Ionen nennen. Unsere zweite Aufgabe wird somit die Beschreibung des ionisierten Zustandes sein, indem wir die Gesetze der Ionisation verfolgen, sowie den Wirkungsbereich dieser Gesetze festlegen.

Daß die beiden erwähnten Erscheinungen, d. h. der osmotische Druck einerseits und die Ionen andererseits auch für biologische Fragen von hoher Bedeutung sein werden, ergibt sich aus dem Umstande, daß in den Körperflüssigkeiten der Tier- und Pflanzenwelt in überwältigender Zahl Systeme vorhanden sind, die als verdünnte Lösungen angesprochen werden müssen, daß ferner ein ungeheurer Teil der Lebewesen seinen Wohnsitz in einer verdünnten Lösung, nämlich im Seewasser, hat.

Der osmotische Druck.

Begriff der Isotonie. Die Kenntnisse über den osmotischen Druck stammen historisch aus der Pflanzenphysiologie. Die Botaniker der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts haben mehrere Beobachtungen machen können, aus denen sich ergab, daß die Pflanzenzellen auf Konzentrationsänderungen der sie umgebenden Lösungen außerordentlich stark reagieren. Umgibt man solche (sehr geeignet sind Epidermiszellen, Spirogyrafäden oder manche Wurzelhaare) mit einer konzentrierten Zucker- oder Salzlösung, so beobachtet man die Erscheinungen der Plasmolyse. Sie bestehen in einem mikroskopisch verfolgbareren Loslösen des Plasmaschlauches von der Zellwand, Kontraktion des Protoplasten usw., alles infolge Wasseraustritts aus der Zelle in die Umgebung. Umgekehrt saugen die Zellen Wasser auf, wenn die umgebende Lösung sehr verdünnt ist, verdünnter als die Konzentration des Zellinhalts. Gleichgewicht herrscht dann, wenn die umgebende Lösung sowie der Zellinhalt isotonisch

sind, d. h., wie wir sogleich hören werden, den gleichen osmotischen Druck besitzen. Der Botaniker De Vries, der sich mit diesen Untersuchungen im Jahre 1884 beschäftigte, kam zum Ergebnis, daß die isotonischen oder isosmotischen Lösungen untereinander äquimolekular sind. Dieses Gesetz galt aber nicht uneingeschränkt. Die Zelle war mit Lösungen isotonisch, die im Liter die gleiche Zahl von Molekülen, z. B. der Salze Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumchlorid und Natriumnitrat enthielten, kurz Salze mit zwei einwertigen Ionen. Dagegen waren äquimolekulare Lösungen von organischen Substanzen, wie Rohrzucker, Glycerin usw., nicht isosmotisch und man mußte diese Lösungen gegenüber den erwähnten Salzen etwa 1,7fach äquimolekular machen, damit eine Isotonie erreicht werde. Demgemäß war auch die plasmolytische Wirkung der Salzlösungen größer, so daß man von einer stärkeren „Wasseranziehungskraft“ gesprochen hat.

Eine weitere wichtige Feststellung von De Vries war, daß isotonische Lösungen den gleichen Gefrierpunkt und Dampfdruck besitzen. Hiermit aber war eine Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und dem Gefrierpunkt bzw. Dampfdruck einer Lösung gegeben. Es war offenkundig, daß alle drei Größen mit der molekularen Konzentration zusammenhängen.

Pfeffers Befunde. Pfeffer machte schon vor 1877 grundlegende Untersuchungen über die osmotischen Erscheinungen. Das Augenmerk der Pflanzenphysiologen war nämlich schon seit einiger Zeit auf die Herstellung einer künstlichen Pflanzenzelle gerichtet, d. h. eines Modells der natürlichen Zelle, ausgerüstet mit einer sog. semipermeablen, d. h. halbdurchlässigen Membran, welche die Eigenschaft besitzt, für Wasser unbeschränkt durchlässig zu sein, nicht aber für die im Wasser gelösten Stoffe. Eine solche Membran würde mit den natürlichen Membranen der Pflanzenzellen insofern übereinstimmen, als diese für viele Stoffe, insbesondere aber anorganische Salze, nicht oder nur sehr schwer durchlässig sind.

Nach vorhergehenden Versuchen von Traube gelang die Lösung der Aufgabe schließlich Pfeffer. Er tränkte eine poröse Tonzelle zunächst mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung, dann wurde die so behandelte Zelle in eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz gelegt. Durch Einwirkung dieses Stoffes auf das in den Tonporen eingelagerte Kupfersulfat entstand eine dünne Haut vom Ferrocyan-kupferniederschlag. Die Zelle besaß nun die Eigenschaften der Halbdurchlässigkeit, weil das Ferrocyan-kupfer, die sog. Niederschlagsmembran, die Diffusion der in Wasser gelösten Stoffe verhinderte. Die nebenstehende Abbildung zeigt die einfache Anordnung eines Versuches nach Pfeffer. Man versieht die semipermeable Zelle Z oben mit einem Stopfen, in welchem ein langes, als Manometer dienendes Steigrohr R sitzt. Nun wird die Zelle z. B. mit einer verdünnten Rohrzuckerlösung vollständig beschickt und mit dem Verschuß in ein Gefäß gestellt, das destilliertes Wasser enthält. Nach wenigen Minuten beginnt die Lösung in R zu steigen und erreicht am Schluß die Höhe h . Der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule von der Höhe h und der osmotische Druck p der Zuckerlösung müssen sich nunmehr das Gleichgewicht halten, so daß ersterer ein Maß des osmotischen Druckes ist.

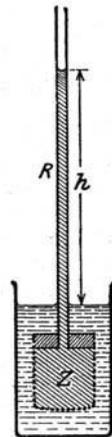


Abb. 59

Theorien des osmotischen Druckes. Das Ansteigen der Flüssigkeit im Steigrohr R kann ausschließlich vom Eindringen des Außenwassers in die Zelle herrühren. Die innere Lösung besitzt also in der Tat eine wasseranziehende

Eigenschaft. Wie aber ist diese zu erklären? Die plausibelste Erklärungsweise für dieses Phänomen bedient sich der Begriffe, die wir in der Theorie des flüssigen Zustandes kennengelernt haben. Wir vernahmen dort, daß in einer Flüssigkeit ein nach innen zu gerichteter Druck von einer bedeutenden Größenordnung, nämlich der Binnendruck, existiert. In einer Lösung müssen wir einen diesem Druck entgegengesetzten, d. h. nach außen gerichteten Druck der gelösten Moleküle vorstellen, so daß bei der Pfefferschen Anordnung an der Grenzfläche Lösung—Wasser sich zwei Druckgrößen begegnen. In der Lösung herrscht die Differenz zwischen Binnendruck und osmotischem Druck; im Wasser haben wir dagegen den vollen Binnendruck. Aus diesem Grunde wird so lange Wasser in die Zelle diffundieren müssen, bis der hydrostatische Druck der hinaufgestiegenen Flüssigkeit dem osmotischen Druck gleich ist.

Weniger glücklich ist eine andere Erklärungsweise, die eine wirkliche Wasseranziehung postuliert, und zwar als Folge der chemischen Beziehung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Zweifelsohne sind chemische Beziehungen dieser Art vorhanden, doch werden diese bereits in der Lösung, deren osmotischen Druck wir nach Pfeffer messen wollen, so weit abgesättigt sein, daß an eine Befriedigung chemischer Affinitäten in direkter Weise kaum zu denken ist.

Ergebnisse von Pfeffers Versuchen. Den Hauptinhalt der klassischen Arbeit Pfeffers über den osmotischen Druck bilden die Beziehungen zwischen diesem und der Konzentration der Lösung. Er fand, daß der osmotische Druck der Konzentration direkt proportional ist, wie man aus der folgenden kleinen Tabelle ersieht:

%-Gehalt an Zucker	$c =$	1	2	2,74	4	6
Osmotischer Druck	$p =$	535	1016	1513	2082	3075 mm Hg
	$\frac{p}{c} =$	535	508	554	521	513

Ferner konnte Pfeffer zeigen, daß der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional ist und daß der Temperaturkoeffizient der Größe nach mit dem des Gasdruckes identisch ist und als solcher 0,00367 beträgt. Auf die von van t'Hoff entdeckte nahe Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gasdruck kommen wir weiter unten zu sprechen.

Die Gesetze von Raoult. In den vorhergehenden Erörterungen fanden wir einerseits Beziehungen zwischen der Isotonie, also dem osmotischen Druck einer Lösung und seinem Dampfdruck bzw. Gefrierpunkt, andererseits aber auch zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration der Lösung. Es geht hieraus hervor, daß ähnliche Beziehungen auch zwischen dem Dampfdruck, Gefrierpunkt und der Konzentration vorhanden sein müssen. Solche wurden in der Tat bereits zu Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts durch Raoult ausfindig gemacht. Er fand, daß der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels proportional der Konzentration der aufgelösten Substanz erniedrigt wird. Die genaue analytische Beziehung zwischen der Erniedrigung und der Konzentration konnte aber erst durch van t'Hoff thermodynamisch abgeleitet werden.

Weiterhin zeigte Raoult, daß der Dampfdruck p einer Flüssigkeit um einen bestimmten Betrag herabsinkt, wenn darin ein Grammmolekül irgendeiner nichtflüchtigen Substanz aufgelöst wird. Die genaue Beziehung läßt sich durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{1}{n},$$

wo p' den Dampfdruck der Lösung, $p - p'$ also die durch n Grammmoleküle hervorbrachte Erniedrigung bedeutet. Aus der Gleichung ergibt sich, daß:

$$p - p' = \frac{p}{n},$$

und da hier bei gegebener Konzentration die einzige variable Größe p' ist, so folgt daraus, daß $p - p'$ konstant sein muß. Mit anderen Worten: die von einem Grammmolekül hervorbrachte Spannungserniedrigung ist die gleiche, welcher Art auch die gelöste, nichtflüchtige Substanz ist.

Die gleichen Ergebnisse beziehen sich auch auf die Siedepunktserhöhung eines bestimmten Lösungsmittels. Auch diese wächst proportional der aufgelösten Stoffmenge und auch hier ist die von der gleichen Menge (z. B. 1 Mol pro Liter) bewirkte Erhöhung des Siedepunktes die gleiche, unabhängig von der Natur der gelösten Substanz.

Zusammenfassend können wir also folgende Schlußfolgerung ziehen: Isotonische (isosmotische) Lösungen besitzen, wie dies bereits aus den Experimenten von de Vries hervorging, den gleichen Siedepunkt bzw. Gefrierpunkt oder, allgemeiner, den gleichen Dampfdruck. Der von 1 Mol gelöster Substanz hervorbrachte osmotische Druck einer Lösung ist von der Natur der Substanz unabhängig. Ebenso bringt 1 Mol irgendeines Stoffes bei einem und demselben Lösungsmittel die gleiche Gefrierdepression bzw. Siedepunktserhöhung hervor. Alle drei Größen sind den gelösten Molekülen proportional. Die scheinbaren Abweichungen von diesen Gesetzmäßigkeiten, die Arrhenius zu der Entdeckung der elektrolytischen Dissoziation geführt hatten, werden weiter unten dargetan.

Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Dampfdruckerniedrigung, ferner die Beziehung letzterer zu der Gefrierdepression und Siedepunktserhöhung. Den theoretischen Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck P einer Lösung und der relativen Dampfdruckerniedrigung hat Arrhenius hergeleitet, und zwar auf folgendem Wege:

Das Gefäß L , welches mit einer Lösung beschickt ist, befindet sich in einem mit dem reinen Lösungsmittel gefüllten Gefäß. Das ganze System sei in einer evakuierten Glocke untergebracht. Ferner sei L vom äußeren Gefäß durch eine semipermeable Membran M getrennt. Wie wir bereits wissen, wird in diesem Falle das reine Lösungsmittel in L eindringen, bis der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule von der Höhe h dem osmotischen Druck gleich ist. Unter der Glocke befindet sich ausschließlich der Dampf des Lösungsmittels, und im Falle des Gleichgewichtes wird keine weitere Verdampfung der Flüssigkeit mehr erfolgen. Es sei dies bei der Temperatur T erreicht. Es ist einleuchtend, daß sich das Gleichgewicht halten: einerseits der Dampfdruck des Lösungsmittels p und andererseits jener der Lösung, p' plus der Druck der Dampfsäule von der Höhe h . Sämtliche Tensionen beziehen sich auf 1 qcm Querschnitt. Wir müssen jetzt die Gewichte dieser drei Größen ermitteln.

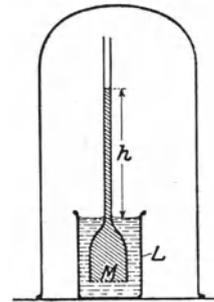


Abb. 60.

Ist M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so besitzt 1 ccm das in Grammen verstandene Gewicht von $\frac{M}{1000 v}$, wenn v das Volumen des Molekulargewichts bei T° bedeutet. Da nach dem Gasgesetz $p v = R T$ ist, erhält man für dieses Gewicht $\frac{M p}{1000 R T}$. Wenn wir dieses Gewicht, d. h. das spezifische Gewicht des Dampfes, mit h multiplizieren, so bekommen wir das Gewicht der Dampfsäule von dieser Höhe. Nun ist:

$$h \cdot \frac{M p}{1000 R T} = h \cdot \frac{M p'}{1000 R T} = h \cdot \frac{M p'}{1000 R T} \cdot \frac{1}{76} \cdot 13,55 \text{ Atm.}$$

Statt p haben wir p' eingesetzt, was bei sehr verdünnten Lösungen gestattet ist, da die Abweichung der beiden Größen verschwindend gering ist.

Andererseits ist, wie wir wissen, der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule von der Höhe h dem osmotischen Druck P gleich. Ist s das spezifische Gewicht der Lösung, so ist:

$$P = \frac{h \cdot s}{76 \cdot 13,55} \quad \text{und folglich} \quad h = \frac{P}{s} \cdot 76 \cdot 13,55.$$

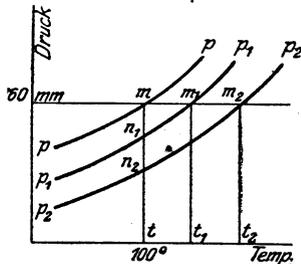
Setzen wir diesen Wert für h in die obige Gleichung ein, so erhalten wir für den Druck der Dampfsäule:

$$\frac{P}{s} \cdot \frac{M p'}{1000 R T} \text{ Atm.}$$

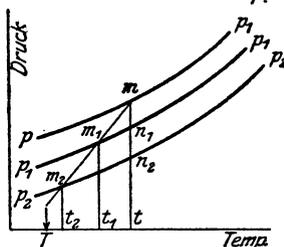
Kehren wir nun zu unserer Grundannahme zurück, wonach der Dampfdruck pro 1 qcm des Lösungsmittels = Dampfdruck der Lösung, vermehrt um den Druck der Dampfsäule von der Höhe h (alles pro 1 qcm) ist, so ist:

$$p - p' = \frac{P}{s} \cdot \frac{M p'}{1000 R T} \text{ Atm.} \quad \text{und} \quad P = \frac{p - p'}{p'} \cdot \frac{1000 R T}{M} \text{ Atm.,}$$

welche Gleichung aber die gesuchte Beziehung zwischen der relativen Spannungserniedrigung und dem osmotischen Druck zum Ausdruck bringt. Wir ersehen aus ihr, daß der osmotische Druck gleich ist der relativen Spannungsdepression \times Konstante. Aus der einen Größe läßt sich die zweite unmittelbar berechnen.



Was ferner den Zusammenhang von Dampfdruckerniedrigung und Siedepunktserhöhung betrifft, so wird er klar, wenn man die Spannungskurven des reinen Lösungsmittels und jene der Lösungen aufzeichnet (Abb. 61 a).



Die Kurve $p p$ stellt die Tensionen des Lösungsmittels als Funktion der Temperatur dar, $p_1 p_1, p_2 p_2 \dots$ die der Lösung. Wir wählen als Beispiel Wasser und eine wässrige Lösung. Man sieht, daß das Wasser bei 100° bereits 760 mm Spannung erreicht hat, indes die Lösung diese erst bei größerem Abszissenwert, d. h. bei höherer Temperatur erreicht. Man kommt also zum Ergebnis, daß sich die Dampfdruckerniedrigungen wie die Siedepunktserhöhungen verhalten, da:

Abb. 61 a u. b.

$$m n_1 : m m_1 = m n_2 : m m_2.$$

Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch über die Gefrierpunktserniedrigung anstellen. Hier kommen die Schnittpunkte der Dampfspannungskurven der Flüssigkeiten (Lösungsmittel bzw. Lösung) mit der Dampfspannungskurve T des festen Stoffes, d. h. mit seiner Sublimationskurve, in Betracht. Abb. 61b gibt uns über diese Verhältnisse Rechenschaft, wo wir wiederum finden, daß:

$$m n_1 : m n_2 = t t_1 : t t_2 .$$

Wir gelangen zu dem Schluß, daß sich die Gefrierdepressionen wie die Dampfspannungserniedrigungen der Lösungen verhalten.

Das Gesetz von van t'Hoff. Die Befunde der Pflanzenphysiologen einerseits und von Pfeffer andererseits ließen van t'Hoff (1885) auf die enge Verwandtschaft zwischen dem Gaszustand und gelösten Zustand kommen. Beide sind der Konzentration proportional, und beide steigen mit der Temperatur in gleicher Weise. van t'Hoff fiel daher auf den Gedanken, die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes für die Osmose zu prüfen. Zu diesem Zweck mußte man ja nur die Gleichung $p v = R T$ für Lösungen prüfen, nachdem man statt des Gasdruckes p den osmotischen Druck der betreffenden Lösung eingesetzt hatte. van t'Hoff ging von einer 1 prozentigen Rohrzuckerlösung aus, die bei 0° den osmotischen Druck von 0,652 Atm. besaß. Da eine solche Lösung 1 Gramm Zucker in 34,2 l enthält, so gilt die Gleichung:

$$0,652 \cdot 34,2 = R \cdot 273 ,$$

aus welchem sich für die Konstante R die Zahl 0,0817 ergibt, also beinahe der gleiche Wert wie bei der Zustandsgleichung der Gase (S. 90).

Wir dürfen somit die Entdeckung van t'Hoffs mit folgenden Worten formulieren: Eine gelöste Substanz übt auf eine semipermeable Membran den gleichen Druck aus, den man wahrnehmen würde, wenn die gleiche Substanzmenge in Gasform bei gleicher Temperatur im gleichen Raum sich befände.

Lösen wir demnach 1 Mol einer Substanz bei 0° in 22,4 l einer Flüssigkeit auf, so wird der osmotische Druck gegen die gleiche Flüssigkeit 1 Atm. betragen, ebenso wie der Druck von 1 Mol eines Gases bei 0° und 22,4 l Rauminhalt 1 Atm. beträgt.

Die ganze Bedeutung dieser Übereinstimmung zwischen einer Lösung mit dem Gaszustand tritt erst dann in ganzer Klarheit hervor, wenn wir die durch die kinetische Theorie gegebenen Überlegungen auch für Lösungen heranziehen. Wir müssen dann unbedingt zum Ergebnis gelangen, daß das einzelne gelöste Teilchen in seinen Funktionen mit dem Gasteilchen identisch ist. Ganz besonders muß sich diese Identität auf die Bewegungsenergie der Teilchen beziehen, auf ihren Energieinhalt usw. Es werden sich demnach alle thermodynamischen Betrachtungen über Gase auch auf den gelösten Zustand erstrecken, welcher Umstand alle Gesichtspunkte, unter welchen wir die Materie zum Gegenstand unserer Spekulation machen, ganz bedeutend erleichtert.

Zum Beweis der Richtigkeit dieser Übereinstimmung möge Erwähnung finden, daß van t'Hoff die Gefrierdepression bzw. Siedepunkterhöhung einer Lösung von rein thermodynamischen Betrachtungen ausgehend ableiten konnte, und zwar unter Zugrundelegung der Avogadro'schen Theorie. Die sich daraus ergebende Gleichung für die Depression (bzw. Erhöhung) lautet:

$$E = \frac{R}{100} \cdot \frac{M_0 T^2}{w} , \quad (\text{Ableitung siehe S. 430})$$

wo T die absolute Temperatur, E die Erniedrigung, w die Schmelzwärme (im Falle der Siedepunktserhöhung die Verdampfungswärme), M_0 aber das Molekulargewicht der Substanz zu bedeuten hat.

Diese Gleichung erfüllt die Forderungen der Erfahrung vollkommen, bedeutet somit einen der schlagendsten Beweise für die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes für verdünnte Lösungen.

Es wird im thermodynamischen Teil gezeigt, daß wir als Gegenstück zur äußeren Arbeitsleistung eines Gases bei seiner Ausdehnung von einer osmotischen Arbeit reden dürfen, sobald die Arbeitsleistung vom osmotischen Druck herrührt. Eine solche kann zustande kommen, wenn wir uns beispielsweise die semipermeable Wand verschiebbar und mit einem Gewicht belastet vorstellen. Wir bringen in die Zelle die konzentrierte Lösung irgendeines Stoffes, so daß sich zwischen Lösung und äußerem Lösungsmittel der osmotische Druck P einstellt. Jetzt lösen wir in der konzentrierten Lösung eine weitere Menge desselben Stoffes auf, was mit einer Vergrößerung des osmotischen Druckes verbunden ist. Es wird das Lösungsmittel nicht erst von außen in die so beschaffene Zelle eindringen müssen, da ein Emporheben des Gewichtes erfolgen kann, wie bei der Ausdehnung eines Gases oder Verdampfung einer Flüssigkeit.

Diffusion eines gelösten Stoffes. Bei der weitgehenden Analogie zwischen dem Gasdruck und dem osmotischen Druck müssen alle Beobachtungen, die auf S. 94 erwähnt wurden und sich auf die Diffusion der Gase bezogen haben, auch für gelöste Stoffe gelten. Überschichten wir irgendeine Lösung mit dem reinen Lösungsmittel, so wird dieses für den gelösten Stoff ein Vakuum vorstellen, weil sein osmotischer Partialdruck darin gleich Null ist, und er wird so lange in das reine Lösungsmittel diffundieren, bis das ursprünglich vorhandene osmotische Druckgefälle vollständig verschwunden ist und überall der gleiche osmotische Druck herrscht. War bereits die Gasdiffusion, wie wir gesehen haben, ein Vorgang, der Zeit erforderte, so ist dies bei den Lösungen noch in weit höherem Maße der Fall, weil die Reibungswiderstände, die sich den gelösten Teilchen entgegenstellen, ganz enorm groß sind. Aus diesem Grunde diffundieren gelöste Stoffe außerordentlich langsam. Während bei den Gasen einzig und allein die Natur des betreffenden gasförmigen Stoffes (seine Dichte) ausschlaggebend für die Diffusionsgeschwindigkeit ist, kommt hier auch die Eigenschaft des Lösungsmittels sehr stark in Frage. Für den Diffusionsvorgang wurde eine Beziehung von A. Fick aufgestellt, die wie folgt lautet:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{kq}{ds} dc$$

Hier bedeutet dm die in der Zeit dt diffundierende Menge an gelöstem Stoff, $\frac{dm}{dt}$ somit die Diffusionsgeschwindigkeit. q ist der Diffusionsquerschnitt, $\frac{dc}{ds}$ die Änderung der Konzentration am Diffusionsweg ds , also das Konzentrationsgefälle. k ist eine Konstante, die von der Natur des gelösten Stoffes, ferner des Lösungsmittels, evtl. von gewissen Beziehungen zwischen diesen beiden abhängig ist, die sog. Diffusionskonstante. Ihre Bedeutung wird klar, wenn wir das Diffusionsgefälle $\frac{dc}{ds} = 1$ wählen, ferner die Zeit 1 sowie die Querschnittseinheit betrachten. In diesem Falle ist k nichts anderes als die unter diesen Bedingungen diffundierende Menge. Im allgemeinen ist

die Diffusionskonstante unter sonst gleichen Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) von der Molekulargröße des gelösten Stoffes abhängig. Am einwandfreisten läßt sich dies beobachten, wenn man sukzessiv zunehmende Moleküle durch Synthese eines und desselben Bausteines herstellt. Eine derartige Reihe ergibt sich beispielsweise aus Glykokoll, wenn man daraus Glycylglycin, Diglycylglycin, Triglycylglycin usw. herstellt. Oder aber man prüft Kohlenhydrate, z. B. Polysaccharide, die höhere Aggregate eines Bausteines vorstellen, wie Traubenzucker, Maltose, Dextrin, Stärke. Leider sind vollständige Reihen dieser Art noch wenig untersucht worden, doch kann man an der Richtigkeit des Satzes nicht zweifeln, daß die Diffusionskonstante mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Die hochmolekularen Stoffe diffundieren somit langsamer.

Wir ersehen aus obiger Gleichung, daß Diffusion eintreten muß, wenn ein osmotisches Druckgefälle sich einstellt, ferner daß die Diffusionsgeschwindigkeit diesem Gefälle oder, was gleichbedeutend ist, dem Konzentrationsgefälle proportional ist, gleiche Temperatur und Diffusionskonstante (d. h. die gleiche Lösung) vorausgesetzt.

Diffusion und Osmose sind die beiden physikalischen Vorgänge, die auf die Wechselbeziehungen der lebenden Zelle mit ihrer unmittelbaren Umgebung von hervorragendem Einflusse sind. Ist die letztere eine Lösung, aus welcher die gelöste Substanz nicht durch die Zellmembran in das Zellinnere eindringen kann, so spielt die Membran die Rolle einer semipermeablen Wand, und es werden in diesem Falle die Erscheinungen auftreten, denen wir bereits oben bei der künstlichen Zelle begegnet sind. Wir werden also Plasmolyse zu erwarten haben, falls die Lösung hypertotonisch ist, ein Eindringen des Wassers in die Zelle, d. h. eine Gewichtsvermehrung der letzteren, falls Hypotonie herrscht. Die meisten anorganischen Neutralsalze verhalten sich in der angegebenen Weise gegenüber Pflanzenzellen, Blutkörperchen, Muskelzellen, Darmepithelzellen usw., da sie nicht oder nur ganz schwach permeabel sind. Selbstverständlich gilt diese Regel nur mit Einschränkungen, denn da die Zellen zu ihrer Ernährung bestimmter Salze bedürfen, so müssen diese in das Zellinnere auch eindringen können.

Ist hingegen Permeabilität vorhanden, so wird ein Konzentrationsgefälle zwischen innen und außen durch die eintretende Diffusion ausgeglichen. So sind nach den Befunden von Overton¹⁾ einwertige Alkohole, Halogenalkyle, Ester usw. für die oben genannten Zellen leicht durchlässig. Ist dagegen ein Stoff zwar permeabel, aber von einer sehr kleinen Diffusionsgeschwindigkeit, wie die an Hydroxylgruppen reichen aliphatischen Körper, z. B. das Glycerin, so kann eine vorübergehende Plasmolyse trotz der Permeabilität eintreten, weil der Zelle wegen der verlangsamten Diffusionsfähigkeit eine Hypertonie vorgetäuscht wird, das Wasser aber aus der Zelle schnell hinauszudiffundieren vermag. Allmählich verschwindet aber die Plasmolyse mit Einstellung des Konzentrationsgleichgewichtes zwischen innen und außen. Das folgende Modell veranschaulicht ein einfaches System von Gasen, welches in ähnlicher Weise wirksam ist.

Im Glaszylinder *b* (Abb. 62), durch welchen wir den durch die Röhren *a . . . c* streichenden Wasserstoff passieren lassen, ist ein poröser Tonzylinder angebracht, der seinerseits mit dem Manometer *ed* kommuniziert. Der Tonzylinder ist ursprünglich mit Luft gefüllt, welche unter Atmosphärendruck steht, da doch das ganze System nach außen zu offen ist (Röhre *a . . . c* steht

¹⁾ Overton, Pflügers Archiv 92, 115 (1902).

mit der äußeren Luft in Verbindung). Kaum daß b mit Wasserstoff gefüllt ist, welcher selbstredend ebenfalls unter Außendruck steht, beobachten wir ein heftiges Emporsteigen der Manometerflüssigkeit, als Zeichen einer Drucksteigerung über den Außendruck im Tonzyylinder. Es herrscht daher ein Druckgefälle zwischen diesem und b . Die Ursache dieser Erscheinung ist einfach die, daß der Wasserstoff, dessen Partialdruck in b 1 Atm., im Tonzyylinder hingegen ursprünglich Null ist, in letzteren hineindiffundiert. Umgekehrt ist der Partialdruck der Luftbestandteile (O_2 , N_2 usw.) im Tonzyylinder gleich 1 Atm., in b dagegen gleich Null, weshalb die Luft von ersterem nach b diffundiert. Da aber die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes bedeutend größer ist, so diffundiert dieser rascher in den Tonzyylinder, als die Luft von diesem nach b , so daß ein Überschreiten des Außendruckes zustande kommen muß, welches jedoch nach einer Weile wieder von selbst aufgehoben wird.

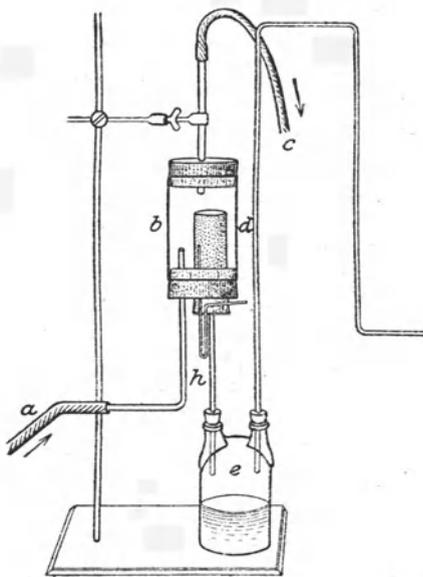


Abb. 62.

Ganz analog können wir uns das Entstehen eines osmotischen Druckgefälles vorstellen, wenn wir zu beiden Seiten einer Membran zwei verschiedene Stoffe in isotonischen Lösungen, und zwar in einem und demselben Lösungsmittel gelöst haben. Es seien die zwei Stoffe A und B . Da der osmotische Partialdruck von A in der Lösung B gleich Null ist, wie auch umgekehrt von B in Lösung A , wird die eine Substanz in die Lösung der anderen hinüberdiffundieren. Ist aber die Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Osmose sehr gering, sind ferner die beiden Diffusionsgeschwindigkeiten verschieden voneinander, so wird auch hier ein temporärer Druckunterschied auftreten können, da z. B. von A nach B die Diffusion langsamer erfolgt, als von B nach A , weshalb auch die Osmose von A nach B erheblich sein wird. Der

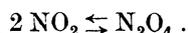
osmotische Druck von A hat also zugenommen und es erweckt geradezu den Anschein, als würde ein Stoff von niedriger Konzentration auf eine höhere übergehen. Dieser Widerspruch zu den Gesetzen der Energetik beruht aber bloß auf einem vorübergehenden Zustand, der ebenso wie zuvor bei den Gasen allmählich seinem Ausgleich entgegengeht.

Osmotischer Druck und Assoziation, bzw. Dissoziation. Die weittragendste Konsequenz, die wir aus den vorhergehenden Erörterungen gezogen haben, ist die Gleichwertigkeit der gelösten Teilchen molekularer Dimension mit den gasförmigen und die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes für gelöste Teilchen. Diese wichtige Erkenntnis wird uns in der Folge noch des öfteren beschäftigen, da sie von entscheidender Bedeutung für unsere Auffassung über das Wesen des Moleküls ist. Schon bei den Gasen haben wir vernommen, daß nach der Theorie von Avogadro bei gleichem Druck und gleicher Temperatur alle Gase die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, daß die Avogadro'sche Zahl N eine bestimmte ist, sofern wir den Druck und die Temperatur einmal festgelegt haben. Es ist einleuchtend, daß bei der verschie-

denen Dichte der einzelnen Gase das Gewicht dieser Moleküle recht variabel sein muß. Man denke diesbezüglich nur an den Unterschied zwischen Wasserstoff und Chlor, Kohlendioxyd usw.

Bei einigen gasförmigen Stoffen haben sich schon längst gewisse Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetz gezeigt. Diese können zweierlei Art sein: man findet zu hohe oder zu niedrige Volumina, wenn man bei konstanter Temperatur den Druck variiert. Die gleichen Anomalien kann auch der Druck bei Erhöhung der Temperatur aufweisen, wenn man beispielsweise bei konstant gehaltenem Volumen arbeitet. Diese Abweichungen, die man sich früher kaum erklären konnte, sind, wie wir heute mit aller Sicherheit aussagen können, nur scheinbare und einfach darauf zurückzuführen, daß bei manchen die Anomalie aufweisenden Stoffen das selbständige Teilchen (im Avogadro'schen Sinne) unbeständig ist und sich entweder mit anderen Teilchen seinesgleichen vereinigend neue Teilchen bildet oder aber in mehrere selbständige Teilchen zerfällt. Im ersteren Falle spricht man von einer Assoziation, im letzteren hingegen von einer Dissoziation. Bei der Assoziation wird die Avogadro'sche Zahl N geringer, was eine Abnahme des Druckes bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen bedeutet. Würde die Zahl N spontan auf die Hälfte sinken, indem je zwei Teilchen zu einem einzigen vereinigt werden, so müßte dies der Druck ebenfalls tun. Da jedoch die Assoziation nach und nach erfolgt, werden zwischen N und $\frac{N}{2}$ im stetigen Übergang alle

Zwischenwerte erreicht. Ein typisches Beispiel für eine Assoziation dieser Art ist der Übergang vom Stickstoffdioxyd NO_2 in N_2O_4 mit zunehmendem Druck. Bei geringem Druck enthält das Gas beinahe ausschließlich Teilchen, denen wir die Zusammensetzung NO_2 zuschreiben. Bei zunehmender Kompression aber vermindert sich die Anzahl dieser Moleküle, das Volumen wird kleiner als es das Avogadro'sche Gesetz erfordert, weil die besagte Assoziation zu N_2O_4 erfolgt. Man ersieht aus diesem Vorgang, daß Assoziation und Dissoziation korrelative Begriffe sind und daß je nach den äußeren Bedingungen bald der eine, bald der andere Vorgang in Wirkung tritt. Vorgänge dieser Art aber nennen wir reversibel und wir schreiben im gegenwärtigen Fall:



Im Sinne des Pfeiles von links nach rechts erfolgt die Reaktion bei Erhöhung des Druckes, umgekehrt bei Druckverminderung. Jedem Druck wird ein bestimmter Gleichgewichtszustand entsprechen, d. h. ein bestimmtes, eindeutiges Verhältnis der Konzentrationen beider chemischen Körper, da ja mit der Assoziation (bzw. Dissoziation) gleichzeitig ein neues chemisches „Individuum“ entsteht.

Im Sinne einer Dissoziation kann ferner die Temperaturerhöhung wirken. So beobachtete Deville schon 1863, daß Kohlendioxyd bei sehr hoher Temperatur in Wasserstoff und Sauerstoff dissoziiert, nach der Gleichung:



Ähnlich zerfällt der Wasserdampf bei sehr hoher Temperatur in Wasserstoff und Sauerstoff usw. In allen diesen Fällen, in welchen die Dissoziation durch die Temperatur bewirkt wird, ist die Zusammensetzung des Gasgemisches, mit anderen Worten das Konzentrationsgleichgewicht, durch die herrschende Temperatur und den Druck bestimmt.

Längere Zeit hat es gedauert, bis man zu der Vorstellung der Dissoziation

bei gelösten Molekülen gelangte. Wir wollen hier die Ergebnisse der mehrjährigen Forschungsperiode nicht vorwegnehmen, sondern der Entwicklung dieser Forschung folgen. Doch möchten wir schon an dieser Stelle einige Tatsachen feststellen. Zunächst haben wir bereits oben vernommen, daß entgegen dem osmotischen Gesetz oder, wie wir nunmehr sagen dürfen, dem Gesetz von Avogadro, nicht alle äquimolekulare Lösungen die gleiche Isotonie aufgewiesen haben oder, was gleichbedeutend ist, die gleiche plasmolytische, tensionserniedrigende, kryoskopische oder ebullioskopische Wirkung zeigten. Wie bereits gesagt wurde, unterschieden sich Lösungen von Rohrzucker oder anderen organischen Stoffen ganz erheblich von den Elektrolyten der anorganischen Chemie und auch diese waren untereinander auch nur in einzelnen Fällen annähernd gleich. Dieses Verhalten veranlaßte die aus der Pflanzenphysiologie hervorgegangenen Forscher von einer verschiedenen „wasseranziehenden Kraft“ bei der Osmose bzw. Plasmolyse durch Elektrolyte zu sprechen und sog. isotonische Koeffizienten einzuführen, mit welchen man die Gewichte der aufzulösenden Salze zu multiplizieren hatte, damit ihre Lösungen untereinander isotönisch werden. Wir wissen, daß man von diesen Salzen erheblich weniger auflösen mußte als von Rohrzucker usw.

In dem folgenden werden wir die Ursache dieser Erscheinungen kennenlernen, die auch hier wiederum in einer Dissoziation, in der elektrolytischen Dissoziation zu suchen ist. Um aber die Gesetze einer Dissoziation verstehen zu können, bedarf es der Einführung einer ganzen Anzahl neuer Begriffe und auch Gesetzmäßigkeiten. Soeben sprachen wir von Gleichgewichten, die sich auf Konzentrationen bezogen haben, welche von zwei entgegengesetzt gerichteten Vorgängen herrührten. Ähnliche Betrachtungen werden auch bei der Erörterung der elektrolytischen Dissoziation notwendig sein, die sich von der Dissoziation der Gase in dieser Hinsicht nicht unterscheidet. Wir müssen somit auf die genauere Präzisierung dieses Begriffes, d. h. des Reaktionsgleichgewichtes, unbedingt eingehen. Obgleich eine solche Darstellungsweise den eigentlichen Faden dieser Erörterungen entschieden stört, da das chemische Gleichgewicht ein Spezialfall der Reaktionsgeschwindigkeit ist, somit in die chemische Kinetik gehört, können wir hier von seiner Behandlung nicht Abstand nehmen ohne Schädigung des Verständnisses für die kommenden Fragen. Wir nehmen also gewisse Ergebnisse der Reaktionskinetik vorweg. Insbesondere wird es sich um den Einfluß der Konzentrationen der reagierenden Stoffe auf das Gleichgewicht handeln, d. h. der chemischen Massen, Gesetzmäßigkeiten, die unter dem Namen „chemisches Massenwirkungsgesetz“ zusammengefaßt werden oder, genauer ausgedrückt, auf ein Massenwirkungsprinzip zurückgeführt werden.

Das Massenwirkungsgesetz.

System und Phase. Wir bezeichnen den Inbegriff sämtlicher Phasen, die an einer bestimmten Reaktion chemischer oder physikalischer Natur beteiligt sind, als ein System. Die Phase selbst ist ein Teil des Systems, und zwar ein solcher, welcher bei jeder physikalischen Betrachtungsweise homogen erscheint. Je nachdem, ob in einem System eine einzige Phase oder aber mehrere Phasen zusammenwirken, unterscheidet man einphasige oder homogene, bzw. mehrphasige oder heterogene Systeme. Um dies mit einigen Beispielen zu beleuchten, kehren wir zu unserem obigen Fall zurück, nämlich zur Dissoziation des N_2O_4 zu $2 NO_2$. Beide Stoffe sind Gase, die sich in jedem beliebigen

Verhältnis mischen, und selbst die schärfste physikalische Methode könnte unmöglich eine Inhomogenität in diesem System feststellen.

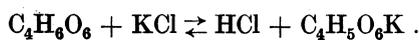
Ebenso bilden Vorgänge, die sich in einer wahren Lösung abspielen, homogene Systeme. Fügen wir zu einer Rohrzuckerlösung etwas verdünnte Säure und kochen auf, so vollzieht sich eine Spaltung des Disaccharids Rohrzucker in die beiden Monosaccharide Traubenzucker und Fruchtzucker. Diese Reaktion kann äußerlich nicht im geringsten wahrgenommen werden, weil sämtliche beteiligten Körper wirklich gelöst sind und das System homogen ist.

Nicht in allen Fällen bleibt aber das System während eines Vorganges homogen. Wenn wir Calciumcarbonat erhitzen, so wird aus ihm Kohlendioxyd ausgetrieben im Sinne der Gleichung:



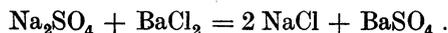
Umgekehrt wird bei weniger hohen Temperaturen Kohlendioxyd durch Calciumoxyd gebunden, so daß also obige Reaktion zu einem von der Temperatur bestimmten Gleichgewicht führen muß und somit reversibel ist. Auf den ersten Blick erkennen wir, daß das System unmöglich homogen sein kann, weil ja zwei der beteiligten Stoffe feste Körper sind, indes das Kohlendioxyd eine gasförmige Phase bildet. Wir sehen in diesem Beispiel ein zweiphasiges reversibles Reaktionssystem.

Um ein ähnliches Beispiel für eine in einer Lösung verlaufende Reaktion zu erwähnen, betrachten wir z. B. die Fällung von Kalium durch Weinsäure, eine Reaktion, die jedem Anfänger in der analytischen Chemie bekannt ist. Die Gleichung lautet:



Bei dieser Reaktion entsteht also festes Kaliumhydrotartrat und Chlorwasserstoff, welcher natürlich gelöst bleibt. Da aber das Hydrotartrat in Chlorwasserstoff leicht löslich ist, so ist die Reaktion, wie dies durch die beiden Pfeile bereits angezeigt wurde, reversibel und führt zu einem Gleichgewicht zwischen den vier beteiligten Stoffen. Diese bilden auch hier ein zweiphasiges System, bestehend aus einer festen Phase (Kaliumhydrotartrat) und einer flüssigen Phase, nämlich aus der Lösung der übrigen Bestandteile.

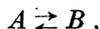
Sehr bedeutungsvoll, besonders für den analytisch arbeitenden Chemiker, sind nun Reaktionen, bei welchen ein Produkt entbunden oder ausgefällt wird, das an der Reaktion nicht weiter teilzunehmen vermag. Füllen wir eine Natriumsulfatlösung mit Bariumchlorid, so vollzieht sich folgender Vorgang:



Es entsteht somit Bariumsulfat. Dieses Salz ist so schwer löslich in Wasser, daß seine geringe Löslichkeit bei dieser Reaktion nicht in Betracht kommt, wenigstens praktisch nicht, so daß es aus dem System ausgeschieden wird. Eine solche Reaktion ist somit irreversibel, verläuft bloß in einer Richtung, nämlich im Sinne einer praktisch quantitativen Ausfällung, daher auch ihre große Wichtigkeit für die analytische Chemie, die solche Reaktionen als Trennungsmethoden benützt. Es wäre demnach ganz und gar verfehlt, das Bariumsulfat als Phase der obigen Reaktion anzusprechen. Es ist ebenso wenig Phase wie die Wand des Reagensglases, in welchem sich der Vorgang abspielt. Man nennt eine solche Reaktion eine vollständig verlaufende, im Gegensatz zu den unvollständig verlaufenden, d. h. reversiblen Vorgängen.

Wie wir gehört haben (S. 149), sind die Gasgemische, ferner die molekular-dispersen Systeme Dispersoide, die eine vollständig homogene Beschaffenheit besitzen, wenigstens unter Anwendung der gebräuchlichen physikalischen Hilfsmittel, wie die Makroskopie, Mikroskopie und Ultramikroskopie. Im Gegensatz zu ihnen erscheint eine kolloide Lösung, der Nebel oder Rauch, usw., als heterogen. Es ist somit von vornherein klar, daß Vorgänge, die sich in kolloiden Lösungen abspielen, ihren Schauplatz in einem mehrphasigen System besitzen werden und erst recht dann, wenn grobe Suspensionen bzw. Emulsionen vorliegen. (Ein Beispiel für eine grobe Suspension ist übrigens bereits die oben erwähnte Ausfällung des Kaliums als Hydrotartrat, dessen feine Krystalle in der Lösung suspendiert sind.) Man hat nun die Vorgänge in kolloiden Systemen als Vorgänge in mikroheterogenen Systemen bezeichnet (Bredig), da man hier im Gegensatz zu groben Suspensionen bzw. Emulsionen, die man als makroheterogene Systeme benennen darf, bloß mit Hilfe von mikroskopischen Hilfsmitteln eine Inhomogenität erkennen kann. Beim Studium der Gleichgewichtsbedingungen eines Vorganges, d. h. in der Statik und auch in der Kinetik, muß man die Beschaffenheit des Systems in bezug auf Homogenität bzw. Heterogenität wohl berücksichtigen, worauf wir später zurückkommen werden.

Die Bedingungen des Gleichgewichtes in homogenen Systemen. Denken wir uns zwei sich in einem homogenen System, z. B. in einer wässrigen Lösung, befindende Molekulgattungen A und B , die miteinander reversibel in Reaktion zu treten befähigt sind, so daß also



und fragen nunmehr nach den Bedingungen des Gleichgewichtes. Wir wollen hier, wie schon so häufig in dem Vorhergehenden, molekular-kinetisch vorgehen und uns sagen, daß, je mehr Teilchen von A in der Zeiteinheit in die Teilchen B umgewandelt werden, um so größer wird die Reaktionsgeschwindigkeit von links nach rechts sein. Das gleiche bezieht sich offenbar auch auf B . Nennen wir n die in der Zeiteinheit und bei gleichen Außenbedingungen sich umwandelnde Teilchenzahl von Stoff A und analog m die von B . Jetzt ergibt sich wieder die neue Frage, wovon n und m abhängig sein werden. In erster Linie von der Anzahl der überhaupt vorhandenen Teilchen, also mit anderen Worten von der Konzentration der beiden Stoffe, z. B. ausgedrückt in Gramm pro 1000 ccm. Es sei die Konzentration von A : c_1 und die von B : c_2 . In zweiter Linie wird auch die Natur des betreffenden Vorganges eine Rolle spielen müssen, was wiederum durch die Wechselwirkung der beteiligten chemischen Kräfte erklärbar ist. Es wird somit

$$n = k_1 c_1 \quad \text{und} \quad m = k_2 c_2.$$

k_1 und k_2 sind hier die durch die Natur der Vorgänge bestimmten Konstanten, die wir später als Geschwindigkeitskonstanten noch näher präzisieren wollen. Gleichgewicht wird nach dem zuvor Gesagten dann eintreten, wenn $n = m$ ist, d. h. wenn in der Zeiteinheit ebenso viele Teilchen A aus B gebildet werden, als in B übergeführt werden. Folglich muß:

$$k_1 c_1 = k_2 c_2 \quad \text{und} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

sein.

Da ferner $\frac{k_1}{k_2} = K$ ist, lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{c_1}{c_2} = K,$$

wo K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist. Mit Worten erklärt: Wie groß auch die ursprünglichen Konzentrationen (d. h. Massen) von A und B sein mögen, es stellt sich ein Gleichgewicht ein, so daß das Verhältnis beider Konzentrationen ein ganz bestimmtes und unveränderbares ist und bleibt. Stören wir das Gleichgewicht, etwa durch Hinzufügung von mehr B -Mengen, so bildet sich sofort wieder mehr von A , so daß sich K wieder einstellt. Entfernen wir B irgendwie aus der Lösung, so verkleinern wir den Nenner des Bruches und K ist nicht mehr vorhanden. Sofort wird aber so viel von A in B umgewandelt, daß sich K wieder einstellt. Wir sehen: Entfernen wir das Reaktionsprodukt der einen Seite fortwährend aus dem System, stören wir das Gleichgewicht dauernd, so muß die Reaktion nach der einen Seite hin vollständig verlaufen. Dies war auch in unserem obigen Beispiel bei der Fällung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid der Fall, wo die Reaktion vollständig im Sinne der Fällung verlief, weil das entstandene Bariumsulfat aus dem System sofort ausgeschieden wurde.

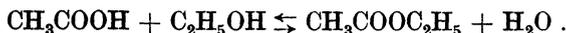
Vollständig verlaufende Reaktionen sind somit in der Natur bloß dann möglich, wenn das Gleichgewicht auf die erwähnte Art gestört wird. Auch in der belebten Natur, in der Zelle der Pflanzen und Tiere, sind Gleichgewichte vorhanden. Im Darm der Säugetiere werden die Nahrungsstoffe abgebaut, d. h. in durch die Darmwand resorbierbare einfach beschaffene Bausteine umgewandelt. Auch hier stellen sich Gleichgewichtszustände zwischen den noch nicht bzw. noch nicht völlig abgebauten Stoffen und ihren Bausteinen ein. Dergleichen Zustände wären selbstverständlich hemmend für die ganze Verdauung, wenn nicht eine Einrichtung bestehen würde, um das Gleichgewicht zu stören und die Reaktion zum weiteren Verlauf zu zwingen. Eine solche besteht in der Diffusionsfähigkeit der Bausteine durch die Darmwand, während eine solche für die höheren Stoffe nicht oder nur in geringerem Maße möglich ist. Auf diese Weise werden die Abbaustoffe dem Verdauungssystem entzogen. Die gleichen Vorgänge dürften wohl in jeder Zelle eine Rolle spielen, wo sodann statt der Darmwand die Zellmembran in Wirkung tritt. Die Durchlässigkeit dieser ist somit der regulierende Faktor oder wenigstens mit einer von ihnen im Zellstoffwechsel.

Ebenso dürfen wir auch die Aufstapelung der Reservestoffe der Zellen als das Ergebnis einer vollständig verlaufenden Reaktion ansehen. Hier bedient sich die Natur eines anderen Kunstgriffes, um das Gleichgewicht dauernd zu stören, indem das Reaktionsprodukt in Form von Stoffen abgeschieden wird, die sehr schwer löslich, ja einer wahren Lösung überhaupt nicht, höchstens einer kolloiden, fähig sind. Der Fall ist also mit der Ausfällung von Bariumsulfat vergleichbar. Auf diese Weise erfolgt die Bildung der Kohlehydratreserven (Stärke, Glykogen usw.), der Cellulose, offenbar auch der Knorpelsubstanz, der Haut und der mit ihr verwandten Gebilde, wie Hornsubstanzen usw. Ja, man muß sich auch die Bildung der bindegewebigen Teile der tierischen Gewebe so entstanden denken, der Zellhäute usw. Alle diese unlöslichen Gerüst- und Stützsubstanzen müssen aus Nährsäften abgeschieden werden und ihre chemische Entwicklung entspricht einer irreversiblen Ausfällung, wenigstens in statischem Sinne.

Wir ersehen auch zugleich aus der Gleichung, daß bei Vergrößerung der Masse von A , d. h. bei Steigerung des Zählers c_1 , die Konzentration von B ,

somit c_2 stark zunehmen muß, denn im anderen Fall könnte die Konstante K unmöglich erhalten bleiben. Dieser Fall wird in der Ionenlehre öfters vorkommen.

Bedeutend interessanter und von größerer Tragweite werden diese Betrachtungen, wenn man statt einer Molekulart mehrere Molekularten miteinander in Reaktion treten läßt. Wir wollen als Typus einer solchen Reaktion die Esterbildung und die reversible Seite dieses Vorganges, nämlich die Esterspaltung, in Betracht ziehen. Die Gleichung der Essigesterbildung aus den Komponenten Alkohol und Essigsäure lautet:



Umgekehrt, d. h. im Sinne des nach links weisenden Pfeiles, wird der Ester durch Wasser in die beiden Komponenten gespalten. Bei gegebener Temperatur wird sich wieder ein Gleichgewicht einstellen und für uns ergibt sich nunmehr die Frage, von welchen Bedingungen dieses jetzt, da beiderseits zwei Molekülgattungen miteinander reagieren, abhängig sein wird. Wiederum gehen wir bei unserer Überlegung molekularkinetisch vor. Es sei die Konzentration der Essigsäure c_1 , des Alkohols c_2 , andererseits des Esters c_3 und des Wassers c_4 . Im Falle des Gleichgewichts müssen auch hier in der Zeiteinheit ebenso viele Estermoleküle entstehen, als solche zerfallen. Damit aber Esterteilchen entstehen können, muß jedesmal ein Alkoholteilchen mit einem Essigsäureteilchen zusammenstoßen und in Reaktion treten. Diese Anzahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit wird daher für ein einzelnes Essigsäureteilchen der Konzentration des Alkohols proportional sein; sind c_1 mal so viele Essigsäureteilchen vorhanden, so wird die Anzahl der Zusammenstöße c_1 mal größer sein. Folglich ist diese Anzahl, die wir mit n bezeichnen wollen:

$$n = k_1 \cdot c_1 \cdot c_2,$$

wo k_1 wiederum eine durch die Natur des Vorganges bedingte Konstante ist. Andererseits gilt für die Esterspaltung auf Grund ähnlicher Überlegungen:

$$m = k_2 \cdot c_3 \cdot c_4.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich wieder:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3 \cdot c_4} = K.$$

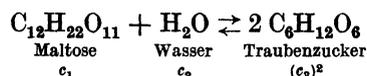
In Worten ausgedrückt: Es ist das Verhältnis der Produkte der miteinander reagierenden Stoffe ein konstantes. Im gegebenen Beispiel ist $K =$ ungefähr $\frac{1}{4}$, welches auch die absoluten Massen der beteiligten 4 Stoffe sein mögen. Mischen wir 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Äthylalkohol miteinander, so finden wir im Gleichgewichtsfalle, daß $c_1 = \frac{1}{3}$, $c_2 = \frac{1}{3}$, ferner $c_3 = c_4 = \frac{2}{3}$; d. h. $\frac{2}{3}$ der beteiligten Essigsäure hat sich verestert, während $\frac{1}{3}$ unverändert zurückblieb. Aus diesen Zahlen ergibt sich die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}}{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}} = \frac{1}{4}.$$

Bei Störungen des Gleichgewichtes durch Hinzufügung oder Wegnahme von bestimmten Mengen eines der beteiligten Stoffe gilt das oben Gesagte, d. h. es wird sich immer wieder die gleiche Konstante einstellen. Nehmen wir an, daß wir die Alkoholkonzentration wesentlich erhöhen, d. h. die Größe c_2 . In diesem Falle, wo nämlich der Zähler der Gleichung gewachsen ist, muß

auch der Nenner entsprechend wachsen, damit K erhalten bleibe. Es wird sich also die Ester- und Wasserkonzentration vermehren. Dazu bedarf es aber auch der Essigsäure, die wir nicht vermehrt haben. Die Folge ist, daß bei hinreichendem Zuschuß von Alkohol die gesamte Essigsäure verbraucht wird. Diese Erscheinung, die aus obiger Formel mit Notwendigkeit folgt, ist von eminenter praktischer Bedeutung, da wir, um einen Umsatz der einen Molekulgattung vollständig zu machen, die Konzentration der anderen Molekulgattung vermehren können. Wollten wir die entgegengesetzte Reaktion, nämlich die Esterverseifung, möglichst vollständig gestalten, so müßten wir einfach die Wassermenge stark vergrößern, und es gelingt nahezu die gesamte Estermenge in ihre Komponenten umzusetzen. Auf die Anwendung dieser Tatsachen wird noch öfters hingewiesen.

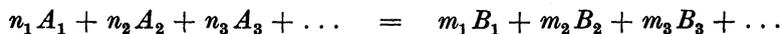
Obige Gleichung tritt auch dann in Kraft, wenn z. B. $c_3 = c_4$. Dieser Fall läßt sich beispielsweise bei der Spaltung der Maltose in Traubenzucker nach der Gleichung



verwirklichen. Hier ist $c_3 = c_4$, da im reversiblen Vorgang zwei Traubenzuckermoleküle miteinander zusammentreten. Unsere Gleichung lautet somit:

$$K = \frac{c_1 \cdot c_2}{(c_3)^2}.$$

Der allgemeine Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes (Guldberg und Waage, 1867). Die allgemeinste Form einer chemischen Reaktion, deren wenige Spezialfälle wir soeben in Betracht gezogen haben, ist offenbar:



Hieraus ergibt sich die allgemeinste Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{(A_1)^{n_1} \cdot (A_2)^{n_2} \cdot (A_3)^{n_3} \cdot \dots}{(B_1)^{m_1} \cdot (B_2)^{m_2} \cdot (B_3)^{m_3} \cdot \dots} = K \text{ (Gleichung der Reaktionsisotherme).}$$

Die eingeklammerten Molekulgattungen bedeuten hier gleichzeitig ihre Konzentrationen, d. h. Gramm pro 1000 cem.

Wir verstehen jetzt noch genauer als zuvor, weshalb eine Reaktion vollständig verlaufen muß, sobald eines der Reaktionsprodukte aus dem System verschwindet. Mathematisch bedeutet dieses Verschwinden, daß seine Konzentration auf praktisch Null, in Wirklichkeit auf unendlich klein, herabgesetzt wird. Wenn im Nenner der Wert eines beliebigen c stets auf Null herabsinkt, so muß dieser Wert immer wieder regeneriert werden, was aber nur auf Kosten des Zählers geschehen kann.

Endlich sei noch erwähnt, daß bei Reaktionen in wässrigen Lösungen die Konzentration des entstehenden Reaktionswassers und ebenso die des verbrauchten Wassers vernachlässigt werden darf, da ja Wasser in solch gewaltigem Überschusse vorhanden ist, daß seine geringe Konzentrationsänderung nicht merkbar sein kann. So dürften wir in obiger Spaltungsreaktion der Maltose die Wasserkonzentration vernachlässigen.

Die hier erörterten Tatsachen genügen für ein vorläufiges Verständnis der Massenwirkung, insbesondere für ihre Anwendung in der Iontentheorie. Wie gesagt, kommt eine Vervollständigung dieses Gegenstandes im Kapitel über chemische Kinetik und Statik, sowie im thermodynamischen Teil des

Buches, in welchem das Massenwirkungsgesetz vom Standpunkte der Thermodynamik und ganz unabhängig von jeder molekularhypothetischen Betrachtungsart abgeleitet wird.

Die Ionentheorie.

Die Gesetze von Faraday. Schon recht frühzeitig, etwa zu Beginn des 19. Jahrhunderts, fing man an, die Einwirkung des galvanischen Stromes auf verdünnte Salzlösungen zu studieren und gelangte zu einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten, die sodann zu den Grundlagen der modernen Chemie geführt haben.

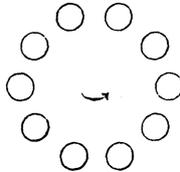
Wenn man den elektrischen Strom beispielsweise durch Wasser schickt, dem man zuvor etwas Säure hinzufügt, so beobachtet man an den beiden Elektroden eine Gasentwicklung und findet sodann nach erfolgter Analyse, daß das Gas an der Anode Sauerstoff, an der Kathode hingegen Wasserstoff ist. Diese beiden Gase entstammen also offenbar den Elementen des Wassers, welches durch den Strom zersetzt wird. Wo, an welcher Stelle sollte man nun die Zersetzung annehmen? Etwa an der Elektrode? Diese Vorstellung wäre unbefriedigend gewesen, denn gesetzt den Fall, daß sich das Wassermolekül an der Anode zersetzt, wo sogleich der Sauerstoff zur Ausscheidung gelangt, so ist es einfach undenkbar, daß der Wasserstoff, der durch die Wasserzersetzung mitentstanden ist, gleichzeitig an der anderen Elektrode erscheine. Man mußte daher eine andere Vorstellung zur Entwicklung bringen was zum ersten Male durch Grotthuß (1808) geschah. Die Moleküle des in Lösung befindlichen Stoffes sind vor der Durchscheidung des Stromes in „wildem Durcheinander“. Sobald aber der elektrische Strom durchgeschickt wird, muß dieses Chaos ein Ende nehmen, da der Einfluß der Elektroden sich sogleich bemerkbar macht. Haben wir beispielsweise eine Kochsalzlösung, so werden die beiden Elemente dieses Salzes, das Natrium und das Chlor, in einer bestimmten Richtung zu wandern anfangen. Das Natrium wird die Richtung zur Kathode einschlagen und das Chlor jene zur Anode. An den beiden Elektroden erfolgt sodann die Ausscheidung der beiden Ionen, die in diesem Falle mit den Elementen des Salzes übereinstimmen. Also die Ionen sind es, die sich aus dem wilden Durcheinander in eine geordnete Kette lagern und die Wanderung zu den Elektroden antreten. Man spricht daher von einem Anion und einem Kation. Faraday war jener Forscher, der die Mengen der an den beiden Elektroden abgeschiedenen Ionen gemessen und seine Beobachtungen in zwei Gesetzen zum Ausdruck gebracht hat, die wie folgt gelautet haben:

1. Die zersetzte Menge eines Elektrolyten ist der Menge des hindurchgeschickten Stromes proportional.
2. Sendet man gleiche Elektrizitätsmengen durch verschiedene Elektrolyte, so sind die an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe miteinander chemisch äquivalent.

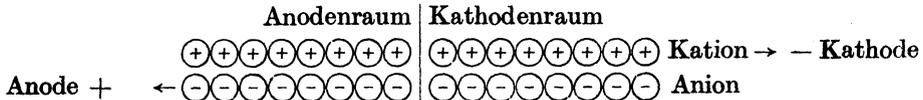
Faraday stellte sich die Bewegung der Elektrizität im Elektrolyten als eine Ionenbewegung vor, bei welcher die Ionen sozusagen die Schiffe sind, die Elektrizitätsmengen zu den Elektroden transportieren. Chemisch äquivalente Ionenmengen transportieren die gleichen Elektrizitätsmengen, und zwar wandern mit 1 g Wasserstoff 96 537 Coulombs und ebensoviel mit 23 g Natrium, 35 g Chlor usw. Senden wir somit 96 537 Coulombs durch eine Kochsalzlösung, so werden an der Anode 35 g Chlor entwickelt, an der Kathode dagegen — wenigstens primär — 23 g Natrium zur Ausscheidung gelangen.

An diese Vorstellung ließen sich nun weitere Folgerungen knüpfen. Man hat nämlich über die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen nachzudenken angefangen. Man hatte die sehr berechtigte Ansicht, daß die letzteren, die man sich als Atome oder Atomgruppen, die mit einer bestimmten Anzahl von positiven bzw. negativen Coulombs geladen sind, vorstellen muß, bei ihrer Wanderung gewisse individuelle Eigenschaften bewahren, die mit ihrer Dichtigkeit, Trägheit usw. zusammenhängen, Eigenschaften, die bei der Überwindung des Reibungswiderstandes seitens des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle spielen müssen.

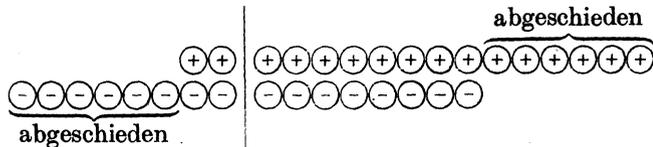
Die Überführungszahlen. Stellen wir uns nunmehr einen in sich zurückkehrenden elektrolytischen Leiter vor, also etwa einen durch folgendes Schema darstellbaren:



Wenn nun jetzt unter dem Einfluß eines elektrischen Stromes eine Wanderung der beiden Ionen in entgegengesetzten Richtungen auftritt, dann mag das eine Ion noch so rasch wandern, das andere aber noch so langsam: es wird sich in der Konzentration des Elektrolyten nicht die geringste Änderung nachweisen lassen. Ganz anders liegen die Verhältnisse, sobald die Kette durch zwei Elektroden unterbrochen wird. An den letzteren werden die zu ihnen gelangenden Ionen sozusagen verbraucht, indem sie z. T. abgeschieden werden, z. T. sekundäre Umwandlungen erfahren. Jetzt werden sich bereits Unterschiede in der Konzentration des Elektrolyten an verschiedenen Stellen des elektrolytischen Systems ergeben, die von den verschiedenen großen Wanderungsgeschwindigkeiten des Anions und des Kations herrühren. Stellen wir ein solches System dar:

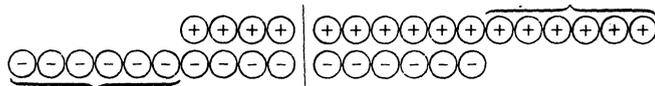


Senden wir jetzt eine bestimmte Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyten und nehmen wir an, daß sich an beiden Elektroden je 6 Ionen abscheiden. Die Abscheidung dieser Ionenzahl kann nun auf verschiedene Art und Weise zustande kommen, z. B.:



Man sieht auf den ersten Blick, daß einzig und allein die Kationen gewandert sind, die Anionen hingegen ihre Lagen nicht verändert. In Wirklichkeit ist ein solcher Fall ausgeschlossen und soll hier nur der Veranschaulichung halber dargestellt werden. Es wurde somit durch die Kationen in einer bestimmten Zeit der Weg 6 zurückgelegt, indes die Anionen zur gleichen Zeit den Weg 0 zurückgelegt haben.

Eine andere Möglichkeit ist wieder die folgende:



In diesem Falle haben die Kationen den Weg 4, die Anionen zur gleichen Zeit den Weg 2 zurückgelegt.

Im ersten Beispiel also verhalten sich die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen wie 0 : 6, im zweiten dagegen wie 2 : 4. Es verhalten sich also die Verluste an Elektrolyt in beiden Elektrodenräumen wie die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen. Allgemein ausgedrückt wie $u : v$, wo u die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, v die des Kations bedeutet.

Man erhält den relativen Weganteil des Kations, wenn man den Verlust, den der Elektrolyt im Anodenraum erlitten hat, durch die Gesamtmenge des zersetzten Elektrolyts dividiert, also:

$$\frac{v}{u + v}$$

Umgekehrt ist der relative Weganteil des Anions:

$$\frac{u}{u + v}$$

Diese beiden Brüche nannte Hittorf (1853) Überführungszahlen. Bei der praktischen Durchführung einer Bestimmung der Überführungszahlen kann man statt der Gesamtmenge des zersetzten Elektrolyts einfach die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge in Rechnung nehmen, die ja nach dem Faradayschen Gesetze jener proportional ist. Ferner genügt es, wenn man den Elektrolytverlust in einem der beiden Elektrodenräume kennt.

Als Beispiel sei hier der klassische Hittorfsche Versuch angeführt, nämlich die Elektrolyse von Kupfersulfat und die Bestimmung der Überführungszahlen vom (Cu)-Kation und vom (SO₄)-Anion. Der Strom im Silbervoltmeter zeigte 0,2955 g Kupfer an.

Analyse des Kathodenraumes

vorher: 2,9543 g CuO

nachher: 2,5897

Differenz: 0,2646 g CuO, entspr. 0,2112 g Cu.

Die relative Wanderungsgeschwindigkeit des Anions ist somit $\frac{0,2112}{0,2955} = 0,715$.

Die Ergänzung zu 1 stellt natürlich diejenige des Kations, also des Kupfers dar und beträgt 0,285.

Ferner wurden die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bei verschiedenen Stromstärken (Stromstärke = Elektrizitätsmenge in der Zeiteinheit. 1 Ampère = der Stärke eines Stromes, der in 1 Sek. durch den Einheitsquerschnitt die Einheit der Elektrizitätsmenge, d. h. 1 Coulomb, sendet) gemessen und auch bei verschiedenen Konzentrationen. Es erwies sich, daß die Überführungszahlen von der Stromstärke vollständig unabhängig sind, mit einem Worte, es ändern sich die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in gleichem Maße unter Vergrößerung oder Verringerung der treibenden Kraft.

Der Einfluß der Konzentration dagegen brachte viel Interessantes. Die unten folgende Tabelle gibt über denselben Aufschluß.

1 Teil CuSO ₄ ist gelöst in Teilen Wasser	Überführung des Cu	
6,35	0,276	
9,56	0,288	
16,08	0,325	
39,67	0,355	} 0,356 im Mittel.
76,88	0,349	
148,30	0,362	

Wir sehen, daß, von einer bestimmten Verdünnung angefangen, die anfangs steigenden Überführungszahlen konstant werden, daß somit ein Grenzwert für dieselben existiert.

Die Leitfähigkeit. Die Hittorfschen Versuche gaben eine Aufklärung über das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten des Anions und Kations: $\frac{u}{v}$. Nun hat Kohlrausch (1876) ein Verfahren zur Leitfähigkeitsbestimmung der Elektrolyte ausgearbeitet, welches wir auch noch heute anwenden.

Ferner führte er den Begriff der molekularen Leitfähigkeit ein. Wenn wir ein Mol eines Elektrolyten auflösen und in diese Lösung zwei Elektroden in einer Entfernung von 1 cm anbringen, so erhalten wir die molekulare Leitfähigkeit. Es zeigte sich, daß sie sich für ein Salz additiv aus zwei Konstanten zusammensetzt, die einzig und allein von den beiden Ionen dieses Salzes bestimmt werden. Jedem Ion kommt eine solche Konstante zu. Denn, bestimmte man die Leitfähigkeit von KCl, sowie von NaCl, so war die Differenz ihrer Leitfähigkeiten nahezu gleichwertig mit der Differenz der Leitfähigkeiten von KNO₃ und NaNO₃. Ähnlich war die Übereinstimmung, wenn man z. B. die Differenzen KCl — KBr und NaCl — NaBr miteinander verglich. Es ergibt sich hieraus, daß einem bestimmten Ion in wässriger Lösung ein ganz bestimmter Widerstand zukommt, unabhängig davon, welchem Salz dieses Ion angehört.

Hittorf bestimmte also für ein Salz, z. B. CuSO₄, die Beziehung $\frac{u}{v}$. Aus den Kohlrauschschen Messungen der molekularen Leitfähigkeit (Δ) ergab sich andererseits:

$$\Delta = u + v.$$

Denn Kohlrausch war der Ansicht, daß die beiden Konstanten, aus denen sich die Leitfähigkeit additiv zusammensetzt, nichts anderes seien als die beiden Wanderungsgeschwindigkeiten des Anions und des Kations. Ist also das Verhältnis $\frac{u}{v} =$ beispielsweise $\frac{1}{3}$, so kommt $\frac{1}{4}$ der molekularen Leitfähigkeit auf das Anion, $\frac{3}{4}$ aber entfallen auf das Kation. Auf diese Weise ließen sich die Wanderungsgeschwindigkeiten für alle Ionen ein für allemal bestimmen, und man konnte sodann die Leitfähigkeiten für verschiedene, aus diesen Ionen zusammengesetzten Salze einfach berechnen. So ergaben sich aus den Kohlrauschschen Leitfähigkeitsmessungen unter Zuhilfenahme der Hittorfschen Überführungszahlen für einige Ionen die folgenden Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten:

K	48	H	278	F	30
NH ₄	47	Cl	49	NO ₃	46
Na	31	Br	53	ClO ₃	40
Li	21	J	53	C ₂ H ₃ O ₂	23
Ag	40	CN	50		

Schon auf Grund dieser kleinen Tabelle sind wir imstande, die Leitfähigkeit einer großen Anzahl von anorganischen Salzen durch einfache Addition zu berechnen. So ist die Leitfähigkeit von Lithiumchlorat $21 + 40 = 61$. Die berechneten Werte zeigten mit den experimentell beobachteten immer eine schöne Übereinstimmung.

Die elektrolytische Dissoziation. Diese Gesetzmäßigkeiten waren jedoch nur unter gewissen Einschränkungen gültig. Sie trafen in der Regel nur bei Neutralsalzen zu und auch hier nur bei sehr großen Verdünnungen. Bei wachsenden Konzentrationen hingegen versagten diese Berechnungen und man fand stets eine geringere Leitfähigkeit durch das Experiment als durch die Berechnung. Es zeigte sich nämlich ganz allgemein, daß die molekularen Leitfähigkeiten mit der Konzentrationszunahme sinken.

Diese Befunde haben neue Hypothesen ins Leben gerufen und insbesondere entwickelte der schwedische Forscher Arrhenius eine besondere Ansicht über diese Frage. Er nahm an, daß nicht alle Moleküle des gelösten Elektrolyten an der Leitung der Elektrizität teilnehmen, daß somit nicht alle derselben als Ionentransportschiffe zu gebrauchen sind, sondern nur ein Teil derselben, die er als „aktive Moleküle“ bezeichnet hat. Mit fortschreitender Verdünnung wächst nun die Zahl der „aktiven Moleküle“, so daß bei hinreichend großer Verdünnung die „inaktiven Moleküle“ vollends verschwinden. Endlich trat der gleiche Forscher im Jahre 1887 mit einer Theorie auf, nämlich mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und gründete eine ganz neue Ära für sozusagen alle Zweige der modernen Chemie. Danach beruht der Unterschied zwischen aktiven und inaktiven Molekülen darauf, daß erstere in ihre Ionen gespalten sind, letztere hingegen nicht. Wenn wir also irgendeinen Elektrolyten, z. B. Kochsalz, in Wasser auflösen und die Verdünnung nicht eine praktisch unendlich große ist, so wird nur ein gewisser Teil der Kochsalzmoleküle in Ionen ($\text{Na} + \text{Cl}$) gespalten sein, indes der Rest sich im undissoziierten Zustande befinden wird. Die Zahl, die uns angibt, welche Quote sich im gespaltenen Zustande befindet, nennen wir Dissoziationsgrad und bezeichnen sie mit α .

Wir können nun die Zahl α mathematisch leicht zum Ausdruck bringen, wenn wir folgende Überlegung machen. Es sei jedes Salzmolekül in α Teile gespalten, und zwar der gespaltenen Bruchteil in n Ionen. Dann haben wir $n\alpha$ neue Teile und einen ungespaltenen Rest von $1 - \alpha$. Die Gesamtsumme der Teilchen ist somit

$$i = 1 + (n - 1)\alpha.$$

(Wir benützen für diesen Ausdruck aus traditionellen Ursachen den Buchstaben i , der auch van t' Hoff'sche Zahl genannt wird, da dieser Forscher dieselbe für die Dissoziationsformel der Gase verwandte.)

Der Koeffizient α ist offenbar nichts anderes als die Beziehung $\frac{\Delta v}{\Delta \infty}$.

D. h. wir können α experimentell ermitteln, wenn wir die Leitfähigkeit bei der beliebigen Verdünnung v bestimmen und dieselbe mit dem Grenzwerte der Leitfähigkeit, der sich bei unendlicher Verdünnung ($\Delta \infty$ ist praktisch gleich $\Delta 10\,000$) ergibt, dividieren.

Das Gesetz von Kohlrausch muß daher eine allgemeinere Fassung erfahren, die für jede beliebige Konzentration Gültigkeit besitzt und dieselbe lautet:

$$\Delta_0 = (u + v)\alpha.$$

Erst bei $\Delta \infty$ wird $\alpha = 1$: die Dissoziation ist vollständig.

Die experimentelle Ermittlung des Grenzwertes der Leitfähigkeit ($\Delta\infty$) ist in vielen Fällen ganz unmöglich, insbesondere bei den zumeist sehr wenig dissoziierten organischen Säuren. Bezeichnen wir das organische Anion mit A' , so muß man den Grenzwert der Leitfähigkeit für die Säure $H'A'$ auf Umwegen ermitteln. Dies gestattet uns das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen. Die Natriumsalze dieser schwachen Säuren sind nämlich bei genügend großen Verdünnungen praktisch vollständig in Ionen dissoziiert; man bestimmt somit den Grenzwert der Leitfähigkeit für dieses Salz. Zieht man den wohlbekannten Grenzwert der Wanderungsgeschwindigkeit für das Natriumion ab und addiert denselben Wert für das Wasserstoffion hinzu, so hat man den Grenzwert der Leitfähigkeit der schwachen organischen Säure bereits zur Verfügung. Es ist ferner von großer Wichtigkeit, daß mit zunehmender Atomzahl im Ion (es bezieht sich dies fast ausschließlich auf organische Ione) die Wanderungsgeschwindigkeit abnimmt. Ferner übt die Natur der das Ion zusammensetzenden Elemente einen Einfluß aus, aber nur so lange, bis die Atomzahl etwa 12 nicht übersteigt. Von da ab hängt die Wanderungsgeschwindigkeit nur mehr vom Atomgewicht und nicht mehr von der Art der Atome ab.

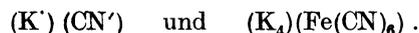
Die allgemeinen Eigenschaften der Ionen. Wir haben soeben vernommen, daß bei der Auflösung eines Elektrolyten in Wasser eine teilweise Dissoziation in Ionen eintritt, ferner daß die Ionen Atome bzw. Atomverbindungen vorstellen, die mit bestimmten Ladungen behaftet sind, die sie bei geschlossenem elektrischen Strom nach den Elektroden transportieren. Diese Ladung beträgt für ein einwertiges Ion 96 537 Coulombs, für ein zweiwertiges, z. B. $(SO_4)''$, doppelt, für $(PO_4)'''$ dreimal soviel usw. Aus diesen Beobachtungen aber lassen sich schon hier mehrere Schlüsse ziehen. Zunächst solche für die Natur des Atoms. Welche Eigenschaften dürfen wir dem Atom zuschreiben, nachdem wir erfahren haben, daß es sich mit bestimmten Elektrizitätsmengen verbinden kann? Diese Frage wird uns aber erst in der Atomtheorie in ihrer ganzen Tragweite entgegnetreten. Eine weitere Folgerung ergibt sich aber auch für die Molekulartheorie. Zu diesem Zweck müssen wir den Zusammenhang der elektrolytischen Dissoziation mit den Erfahrungen über den osmotischen Druck herstellen. Wir haben vernommen, daß die Elektrolyte einen abnormen osmotischen Druck aufweisen und dürfen diesen nach dem über den Einfluß der Dissoziation auf den osmotischen Druck Gehörten als Folge der elektrolytischen Dissoziation hinstellen. Das Ion spielt nämlich bei der Osmose die Rolle eines Moleküls, d. h.: ist der Dissoziationsgrad des betreffenden Elektrolyten α , so wird der osmotische Druck statt p , den 1 Mol der betreffenden Verbindung im undissoziierten Zustande ausüben würde, $p[1 + (n - 1)\alpha]$ betragen, weil ja jedes einzelne Teilchen in $1 + (n - 1)\alpha$ Teilchen zerfallen ist. Wir sehen aber gleichzeitig die ungeheure Bedeutung dieser Tatsache: das mit einer bestimmten elektrischen Ladung verbundene Atom spielt die Rolle eines selbständigen Moleküls. Weil wir aber nach den Forschungen van t'Hoffs das gelöste Teilchen (Molekül) mit dem Gasteilchen als gleichwertig befunden und für verdünnte Lösungen die Gültigkeit der Avogadro'schen Lehre festgestellt haben, so dürfen wir auch für das geladene Atom, das wir Ion nennen und welchem wir eine molekulare Selbständigkeit zusprechen, diese letztere im Sinne der Theorie von Avogadro fordern. Mit anderen Worten, die Ionen sind „kleinste Teilchen“ im Sinne dieser Lehre, obgleich sie von uns in chemischer Hinsicht nicht als wirkliche Moleküle, sondern als geladene Atome erkannt

werden. Wären sie gasförmig oder, anders gesprochen, würden die gasförmigen Moleküle (z. B. eines idealen Gases) in Ionen spaltbar sein, so würden diese Gasionen ebenfalls als selbständige Teilchen auftreten und bei gleicher Menge den gleichen Gasdruck zustande bringen, wie die nicht ionisierten Moleküle. Die Folgerungen, die wir hieran knüpfen, werden wir später zu ziehen haben.

Dieser Selbständigkeit der Ionen parallel gehen noch andere Eigenschaften, die mit ihr ebenfalls zusammenhängen und die man vielleicht besser als spezifische bezeichnet. Die für die einzelnen Ionengattungen charakteristischen Wanderungsgeschwindigkeiten haben wir schon oben kennengelernt. Allein die Ionen zeigen noch weitere spezifische Eigenschaften physikalischer Natur. So ist z. B. die Farbe eines Ions eine für es bezeichnende Eigenschaft. Wir denken zunächst an die Farbe der Ferriionen, der Kupferionen, Kobaltionen usw. Wir wissen, daß beispielsweise die schöne Rosafärbung der letzteren nicht zutage tritt, wenn wir Kobaltsalze in Alkohol auflösen. Eine alkoholische Lösung enthält eben keine Ionen des Kobalts, sondern das Salzmolekül in undissoziiertem Zustande. Diese aber lösen sich mit blauer Farbe auf. Verdünnen wir hingegen mit Wasser, so überrascht uns der plötzliche Umschlag in Rosa, weil nunmehr Ionisation des Salzes eingetreten ist. Die auf diesen Erscheinungen beruhende Theorie der Indicatoren soll uns weiter unten beschäftigen.

Zu den chemischen Spezifitäten der Ionenwirkung dürfte ihre Fällbarkeit mit bestimmten Reagenzien zählen, Vorgänge, die wir als Ionenreaktionen bezeichnen. So ist die Fällbarkeit des Cl' -Ions mit Silberion eine spezifische Ionenreaktion, da nicht als selbständiges Ion vorhandenes Chlor mit Silberionen nicht reagiert. Bezeichnend ist auch der große Unterschied im Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen der Ionen gegenüber diesen Reagenzien. So reagiert das zweiwertige Ferroion anders als die höhere Oxydationsstufe, nämlich das dreiwertige Ferriion. Letzteres reagiert mit Rhodanionen unter Bildung von rot gefärbtem Ferrirhodanid, indes die Rotfärbung bei ersterem ausbleibt usw. Es ist Sache der analytischen Chemie, auf die spezifischen Ionenreaktionen näher einzugehen. Zu bemerken wäre allerdings, daß die chemische Spezifität keine strenge sein kann, weil verwandte, d. h. im chemischen System nahe stehende Ionen in der Regel ähnliche Reaktionen geben. So werden (Br') und (J') ähnlich reagieren wie (Cl') , (Li') ähnlich wie (K') und (Na') usw.

Viel ausgesprochener spezifisch sind dagegen die physiologischen Wirkungen der Ionen. Es sei an die spezifische Giftigkeit des CN' -Ions erinnert, des Mercuriions usw. Cyankali ist ein heftiges Gift, Ferrocyankali dagegen zeigt diese Giftwirkung nicht, weil dieses Salz kein freies CN -Ion enthält. Das Formelbild gibt hierüber Rechenschaft:



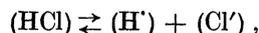
$(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ ist hier ein selbständiges Ion.

Die hohe Bedeutung der einzelnen Ionen für den Gesamtstoffwechsel der Organismen sowie die Durchlässigkeit der Zellen für die einzelnen Ionen sind Fragen, die in die physikalische Chemie der Gewebe und Zellen gehören.

Am Schlusse sei noch bemerkt, daß entsprechend der Steigerung des osmotischen Druckes eines Elektrolyten über das Normale infolge der elektrolitischen Dissoziation, die Dampfspannungserniedrigung und damit zusammenhängend auch die Siedepunkterhöhung und Schmelzpunkterniedrigung eine

entsprechend große Erhöhung erfahren. Dies geht ja aus dem oben Mitgeteilten ohne weiteres hervor.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytische Dissoziation. Die Spaltung eines Moleküls in seine Ionen ist eine reversible Reaktion und unterliegt den Gesetzen, die wir über Gleichgewichtsreaktionen kennengelernt haben. Betrachten wir beispielsweise die Dissoziation der Chlorwasserstoffsäure in ihre Ionen, d. h. die reversible Reaktion



so werden in einer wässrigen Lösung dieser Verbindung sowohl die beiden Ionen H' und Cl' , als auch das undissoziierte Molekül HCl nebeneinander bestehen. Verstehen wir unter den eingeklammerten Formeln zugleich die Konzentrationen (d. h. g pro l), so muß nach dem Massenwirkungsgesetz folgendes Gleichgewicht herrschen:

$$\frac{(\text{H}')(\text{Cl}')}{(\text{HCl})} = K.$$

Bei Kochsalz wieder wird die folgende Gleichung Gültigkeit besitzen:

$$\frac{(\text{Na}')(\text{Cl}')}{(\text{NaCl})} = K.$$

Diese Gleichungen besagen, daß das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen, dividiert durch der Konzentration des nicht dissoziierten Moleküls, einen konstanten Quotienten ergibt, vorausgesetzt, daß wir bei der gleichen Temperatur bleiben. Die Konstante K wird Dissoziationskonstante genannt. Es versteht sich von selbst, daß diese Konstante bei Stoffen, die zu einer starken Dissoziation neigen, dem Werte nach recht groß sein muß und daß sie umgekehrt bei schwach dissoziierten Elektrolyten einen kleinen Wert annehmen wird. Die Konstante muß uns somit auf den ersten Blick sagen können, ob die in Frage stehende Substanz eine große Dissoziationsfähigkeit besitzt oder aber nicht.

Der obigen Gleichung, die ein Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz ist, können wir noch eine andere Form erteilen, ohne irgendeine wesentliche Änderung vorzunehmen. Haben wir einen binären Elektrolyten, wie z. B. das Kochsalz, in einer Konzentration gleich c , so wird ein jedes der beiden Ionen die Konzentration gleich αc besitzen, wenn der Dissoziationsgrad α ist. Wir dürfen demzufolge die letzte Gleichung wie folgt aufschreiben:

$$\frac{(\alpha c) \cdot (\alpha c)}{(1 - \alpha)c} = K \quad \text{oder} \quad \frac{(\alpha c)^2}{(1 - \alpha)c} = K, \quad \text{d. h.} \quad \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} = K.$$

Statt der Konzentration c können wir aber die Verdünnung einführen, d. h. den reziproken Wert der Konzentration. Denn lösen wir z. B. 1 g einer Substanz oder 1 Äquivalent derselben oder irgendeine beliebige andere Einheit in 1 l Wasser auf, so haben wir die Konzentration $1/1000$; die Verdünnung aber ist in diesem Falle 1000. Somit ist $v = \frac{1}{c}$. — Unsere Gleichung gewinnt also die Gestalt:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = K.$$

In dieser Form heißt dieser Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes für binäre Elektrolyte Ostwalds Verdünnungsgesetz. Wir sehen hier ganz klar und

deutlich, daß sich α mit der Verdünnung v ändern muß, denn sonst könnte ja der ganze Ausdruck unmöglich einen konstanten Wert behalten. Es sei $\alpha = \frac{1}{2}$, d. h. die Substanz sei gerade zur Hälfte (50%) ionisiert; es geht die Gleichung über in:

$$\frac{c}{2} = K.$$

Daher ist bei einem binären Elektrolyt der numerische Wert der Konstante gleich der Hälfte jener Konzentration, bei welcher die Substanz zu 50% ionisiert ist.

Substituieren wir statt α den Quotienten $\frac{\Delta v}{\Delta \infty}$, wo $\Delta \infty = \lim_{v \rightarrow \infty} \Delta v$, so erhalten wir:

$$\frac{\left(\frac{\Delta v}{\Delta \infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\Delta v}{\Delta \infty}\right) v} = \frac{(\Delta v)^2}{\Delta \infty (\Delta \infty - \Delta v) v} = K.$$

Die folgende Tabelle zeigt die Gültigkeit dieses Gesetzes für die Dissoziation der Essigsäure:

v	$\Delta \infty = 388$		$10^5 K$
	Δv	$\frac{100 \Delta v^2}{\Delta \infty}$	
16	6,5	1,67	1,79
32	9,2	2,38	1,82
64	12,9	3,33	1,79
128	18,1	4,68	1,79
256	25,4	6,56	1,80
512	34,3	9,14	1,80
1024	49,0	12,66	1,77

Die oben dargestellte Formel, nämlich:

$$\frac{(\alpha c)^2}{(1 - \alpha) c} = K$$

besagt, daß das Verhältnis zwischen dem Quadrate des dissoziierten Anteils und der ersten Potenz des nicht dissoziierten Anteils ein konstantes ist. Dieses Gesetz für binäre Elektrolyte gilt hingegen nicht uneingeschränkt. Insbesondere versagt es bei weitgehend dissoziierten Säuren und Basen, d. h. bei allen starken Mineralsäuren usw. Die Gesetzmäßigkeit ist hier wohl nachweisbar, allein nur innerhalb mäßiger Intervalle. Dagegen hat Noyes in der letzten Zeit eine andere Formel mitgeteilt, die viel weitere Gebiete umfaßt und folgendes Bild besitzt:

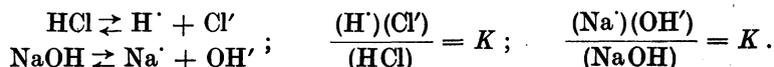
$$\frac{(\alpha c)^r}{(1 - \alpha) c} = K.$$

Wir ersehen aus dieser Formel, daß hier statt der zweiten Potenz des dissoziierten Anteils, wie in der Ostwaldschen Formel, die r te Potenz auftritt, wo r je nach der Art des Elektrolyten variiert. Diese Formel erscheint auf den ersten Blick als eine rein empirische. Nach der Entstehungsweise ist dies in der Tat der Fall. Vor wenigen Jahren aber hat Wo. Ostwald auf die Identität dieser Formel mit der Adsorptionsisotherme hingewiesen, ein Zusammenhang,

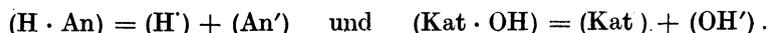
¹⁾ d. h. der Dissoziationsgrad in Prozenten ausgedrückt.

der auch hier wiederum scheinbar recht entfernte Gebiete von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus überblicken läßt. Wir müssen auf diesen Gegenstand später zurückkommen.

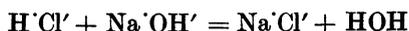
Die Stärke der Säuren und Basen. Von allen Ionen, die im Bereiche physikalisch-chemischen und dementsprechend auch biochemischen Geschehens eine Rolle spielen, nehmen die Wasserstoffionen einerseits und die Hydroxylionen andererseits eine zentrale Stellung ein. Eine ungeheure Zahl von Reaktionen, chemischer, physikochemischer und biochemischer Natur werden durch diese beiden Ionengattungen ausgelöst, deren erstere, nämlich die Wasserstoffionen, durch Säuren hervorgebracht werden, indes die Hydroxylionen durch Alkalien und Basen entbunden werden. Z. B.:



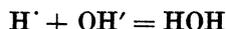
K , die Dissoziationskonstante, ist die zahlenmäßige Veranschaulichung für die Größe der Dissoziation, daher auch für die Stärke einer Säure und Base. Unter einer Säure versteht man also eine Substanz, die in wässriger Lösung H^+ -Ionen abspaltet, sowie unter einer Base eine Substanz, die Hydroxylionen abgibt. Allgemein:



Je größer nun das Bestreben einer Säure, in diese Ionen zu zerfallen, ist, um so stärker nennen wir dieselbe, und analog verhält es sich mit einer Base. Je größer die Dissoziationskonstante der Säure, um so größer ist auch ihre Fähigkeit, andere schwächere Säuren, d. h. solche mit kleineren Dissoziationskonstanten aus ihren Salzen zu verdrängen. Auf dieser einfachen Tatsache beruht das Geheimnis der Verdrängung einer schwächeren Säure aus ihrem Salze oder einer schwächeren Base aus ihrem Salze durch eine andere, stärkere. Lösen wir zu 1 l Wasser chemisch äquivalente Mengen zweier Säuren, deren eine zu $\frac{1}{3}$, die andere zu $\frac{2}{3}$ ionisiert ist, und fügen wir zur Lösung die Menge einer Base, die gerade hinreicht, um eine der beiden Säuren zu neutralisieren, so werden sich die letzteren die Base nach Maßgabe ihrer Ionisation untereinander teilen, d. h. im Verhältnis $\frac{1}{3}$ zu $\frac{2}{3}$ neutralisieren. Die Neutralisation ist nichts anderes als die Entladung positiv geladener H^+ -Ionen durch negative OH^- -Ionen, wobei stets ein Salz entsteht. Die Gleichung der Neutralisation, z. B.



läßt sich daher in letzter Hinsicht immer durch die Gleichung:



wiedergeben. In diesem Falle betrachten wir den Neutralisationsprozeß bloß vom Standpunkte der elektrischen Entladung der positiven H^+ -Ionen mit den negativen OH^- -Ionen aus und nicht von jenem der Salzbildung.

Wenn sich zwei Säuren einer Base, die, wie wir vorausgesetzt haben, nicht im Überschuß vorhanden ist, sondern in einer Menge, um höchstens eine der Säuren vollständig zu neutralisieren, im Verhältnis ihrer Dissoziationsgrade bemächtigen, so muß offenbar eine ähnliche Gleichgewichtseinstellung auch in jenem Falle erfolgen, wo wir zum fertigen Salz z. B. der schwächeren Säure mit der in Rede stehenden Base die stärkere Säure hinzufügen. Das Ergebnis der eintretenden Gleichgewichtsverschiebung ist, daß die Base zwischen beiden Säuren wiederum im Verhältnis ihrer Dissoziationsgrade

verteilt ist. Die stärkere Säure hat die schwächere verdrängt, allein diese Verdrängung ist nicht etwa unbegrenzt, sondern erfolgt nach Maßgabe der Stärke der zweiten Säure. Es ist selbstverständlich, daß sich diese Betrachtungen auch auf jenen Fall erstrecken, in welchem zwei Basen um eine Säure wetteifern.

Ist der Unterschied in der Größenordnung der beiden Dissoziationskonstanten erheblich, so wird dies in der Praxis auf eine vollständige Verdrängung herauskommen. In Wirklichkeit aber wird die schwache Säure (oder Base) um ihren ihr zukommenden Anteil an Base (bzw. Säure) natürlich nicht betrogen. So vermag eine starke Mineralsäure die schwache Essigsäure aus ihren Salzen, z. B. aus Natriumacetat, nur beinahe vollständig zu vertreiben. Noch vollständiger ist diese Vertreibung aus den Salzen der Kohlensäure oder gar aus jenen der Cyanwasserstoffsäure. Die folgende Tabelle enthält die Dissoziationskonstanten einiger schwachen Säuren.

Dissoziationskonstanten einiger schwachen Säuren bei 25°.

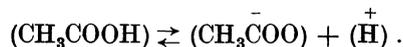
Ameisensäure	0,0002140	Kohlensäure	0,000003400
Essigsäure	0,0000180	Cyanwasserstoffsäure	0,000000070
Propionsäure	0,0000134	Phenol (Carbolsäure)	0,000000012
Buttersäure	0,0000149		

Danach ist die Essigsäure etwa 50 mal stärker als die Kohlensäure und diese 20 000 mal stärker als die Cyanwasserstoffsäure.

Man beachte wohl den Unterschied zwischen Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante. Der Dissoziationsgrad sagt uns, welcher Anteil der überhaupt vorhandenen Elektrolytmenge in Ionen gespalten ist. Er kann experimentell ermittelt werden, z. B. durch Bestimmung des Verhältnisses $\frac{\Delta v}{\Delta \infty}$. Der Dissoziationsgrad ist somit von der Verdünnung abhängig und wächst mit ihr. Wir wissen von S. 176 her, daß die Leitfähigkeiten der Elektrolyte mit steigender Verdünnung wachsen, als Zeichen einer zunehmenden Ionisation.

Die Dissoziationskonstante dagegen ist die Beziehung zwischen dem Produkt der vorhandenen Ionenkonzentrationen und der Konzentration des nicht dissoziierten Anteils an Elektrolyt. Sie ist, wie dies schon das Verdünnungsgesetz von Ostwald gezeigt hat, von der Verdünnung unabhängig und aus diesem Grunde als Maß für die Stärke einer Säure oder Base anwendbar. Kennen wir die Konzentration einer Säure sowie ihren Dissoziationsgrad, so sind wir auch in der Lage, ihre Dissoziationskonstante zu berechnen. Das folgende Beispiel soll uns diese Rechnung zeigen.

Die Essigsäure spaltet sich nach folgender Gleichung in ihre Ionen:



Ist ihre Konzentration 0,01 normal, so beträgt $\alpha = \frac{\Delta v}{\Delta \infty} = 0,042$, d. h. nur 4,12% der vorhandenen Essigsäuremenge sind in Ionen gespalten. Die Konzentration der Wasserstoffionen ($\overset{+}{\text{H}}$) beträgt somit $0,01 \cdot 0,0412 = 0,000412$. Ebenso groß ist die Menge der ($\text{CH}_3\overset{-}{\text{C}}\text{OO}$)-Ionen. Dagegen muß die Konzentration der nicht ionisierten Essigsäure (CH_3COOH) offenbar $0,01(1 - \alpha) = 0,009588$ sein.

Die Dissoziationskonstante berechnet sich aus der Formel:

$$K = \frac{(\overset{+}{\text{H}}) \cdot (\overset{-}{\text{CH}_3\text{COO}})}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{(0,00042)^2}{0,009588} = 0,0000178 = 1,78 \cdot 10^{-5}.$$

Auf Grund einer ähnlichen Rechnung können wir die Dissoziationskonstanten sämtlicher übrigen Elektrolyte bestimmen.

Die folgende Tabelle enthält die Dissoziationsgrade einiger Elektrolyte:

Konzentration	Essigsäure	Ammoniak (20° C)	Chlorwasser- stoffsäure	Natronlauge
1,00 normal	$\alpha = 0,0042$	0,0042	0,78	0,77
0,10 „	0,013	0,013	0,91	0,89
0,01 „	0,042	0,042	0,96	0,95
0,001 „	0,13	0,13	0,98	0,98

Wir ersehen aus der Tabelle, daß eine 1,00-normale Essigsäure 0,0042 g H-Ionen im Liter enthält, eine 1,00-normale Salzsäure dagegen 0,78 g. Eine 0,001-normale Essigsäure enthält $0,001 \cdot 0,13 = 0,00013$ g H-Ionen, eine 0,001-normale Salzsäure aber $0,001 \cdot 0,98 = 0,00098$ g im Liter usw. Sehr gering dissoziiert sind die physiologisch so wichtigen organischen Säuren, ferner die Kohlensäure usw. Die Schwefelsäure ist etwas schwächer als die Chlorwasserstoffsäure. Der praktische Chemiker weiß jedoch, daß man aus einem Chlorid irgendeiner Base, z. B. NaCl, die Salzsäure unter günstigen Bedingungen vollständig austreiben kann. Eine dieser ist aber die hohe Temperatur, bei welcher HCl flüchtig, indes H_2SO_4 weniger flüchtig ist. Die Austreibung ist somit keineswegs ein durch Ionengleichgewichte bedingter Vorgang, sondern ein Hitzeeffekt. Die unflüchtige Phosphorsäure vermag bei genügend hoher Temperatur die flüchtigere (bei 338° siedende) Schwefelsäure zu verdrängen usw. Wir haben hier den auf S. 169 auseinandergesetzten Fall der konstanten Störung des Gleichgewichtes durch Entfernen eines der beteiligten Stoffe aus dem Gleichgewichtssystem und Herabsetzen seiner Konzentration auf Null. Die Stärke einer Säure ist somit nicht in bezug auf Hitzebeständigkeit, noch als physiologische Wirkung (ätzende Wirkung infolge Wasserentzug aus lebenden Geweben und organischen Stoffen ganz allgemein) zu verstehen, sondern ausschließlich im Sinne der elektrolytischen Dissoziation in verdünnter wässriger Lösung.

Weil die Dissoziationskonstanten ein Maß für die Stärke einer Säure (bzw. Base) bei ihrer Reaktion mit Basen, also des mit Salzbildung verknüpften Neutralisationsvorgangs vorstellt, mit anderen Worten für das Bestreben der Säure, sich mit der Base zu vereinigen, hat sie den Namen *Affinitätskonstante* erhalten. Sie ist der zahlenmäßige Ausdruck für die Affinität einer Säure zu einer Base und umgekehrt. Unsere nächste Aufgabe besteht in der Erörterung der Methoden, mit Hilfe deren es möglich ist, die Affinitätskonstanten der Säuren und Basen zu ermitteln.

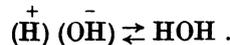
Bevor wir uns jedoch zu diesem Problem wenden können, müssen wir vorher mit der Erscheinung der Hydrolyse, d. h. hydrolytischen Dissoziation, vertraut werden.

Die Dissoziationskonstante des Wassers und die hydrolytische Dissoziation. Es ist für den mit physikalisch-chemischen Phänomenen wenig vertrauten Beobachter eine Selbstverständlichkeit, daß das reine Wasser neutral ist. Er weiß genau, daß bei der Vereinigung einer Säure mit einer Base unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine Neutralisation zu Salz und Wasser erfolgt

und daß dabei die Lösung eine neutrale Reaktion erlangt. Dem Physikochemiker aber ist bekannt, daß alle diese Erscheinungen bloß bei roher Beobachtung aufrechterhalten bleiben. Vor allem ist das Wasser nicht wirklich neutral, sondern gibt sowohl Wasserstoff- als auch Hydroxylionen ab, und aus diesem Grunde kann eine den gewöhnlichen Reagenzien, d. h. den unten zu erörternden Indicatoren gegenüber als neutral erscheinende wässrige Lösung in Wirklichkeit unmöglich neutral sein. Die von reinem Wasser abgegebenen Ionenmengen sind dem absoluten Betrage nach in der Tat äußerst gering, was schon aus dem Umstande hervorgeht, daß das reine Wasser den elektrischen Strom äußerst schwer leitet. Genaue Messungen mit Hilfe der später (S. 470) zu beschreibenden elektrometrischen Bestimmungsmethode (Wasserstoffkette) haben ergeben, daß der Dissoziationsgrad des Wassers bei 25° $0,8 \cdot 10^{-7}$ beträgt, d. h. es ist dies das Grammgewicht Wasserstoff, das von 11 Wasser abgegeben wird. 1g Wasserstoff ist somit in ungefähr 10 Millionen Litern Wasser enthalten. Anders ausgedrückt ist das Wasser als Säure $1/10\,000\,000$ -normal. Die Dissoziationskonstante des Wassers berechnet sich aus dem Dissoziationsgrad, wie wir nunmehr wissen, wie folgt:

$$(0,8 \cdot 10^{-7})^2 = k_w(\text{HOH}),$$

entsprechend der Gleichung:



Da aber die Konzentration des undissoziierten Anteils, die im Vergleich zum außerordentlich geringen Betrage des Ionenproduktes $(\overset{+}{\text{H}})(\overset{-}{\text{OH}})$ unendlich groß ist, als konstant angesehen werden darf, beträgt die Dissoziationskonstante des Wassers:

$$k_w = 0,64 \cdot 10^{-14} = \text{Ionenprodukt } (\overset{+}{\text{H}})(\overset{-}{\text{OH}}).$$

Danach sind in 11 Wasser $0,8 \cdot 10^{-7}$ Grammäquivalente Wasserstoff- und ebensoviel Hydroxylionen enthalten. Dieses Produkt kann als konstante Größe in keinem Falle überschritten werden. Fügen wir dem Wasser so viel H-Ionen zu, daß ihre Konzentration z. B. 10^{-1} beträgt oder, mit anderen Worten, stellen wir eine $1/10$ -normale Säure her, so ist die Konzentration der $(\overset{-}{\text{OH}})$ -Äquivalenten in dieser Lösung:

$$\frac{k_w}{10^{-1}} = \frac{0,64 \cdot 10^{-14}}{10^{-1}} = 0,64 \cdot 10^{-13}.$$

Umgekehrt ist die $\overset{+}{\text{H}}$ -Konzentration einer 10^{-1} -normalen Lauge $0,64 \cdot 10^{-13}$.

Eine Säure von $[\overset{+}{\text{H}}] = 10^{-2}$ besitzt dementsprechend als $[\overset{-}{\text{OH}}]$: $0,64 \cdot 10^{-12}$ usw. In der Praxis beziehen wir die Ionenkonzentration jeder Lösung, also, auch der alkalischen Flüssigkeiten, auf die vorhandene $[\overset{+}{\text{H}}]$. Eine Lösung von $[\overset{+}{\text{H}}] = 0,64 \cdot 10^{-13}$ bedeutet also eine $1/10$ -normale Lauge usw.

Nach dem Vorschlag von Sørensen benützen wir der Kürze halber die Logarithmen mit negativen Vorzeichen der Ionenkonzentrationen und nennen sie Ionenexponenten: $-p_H$. Die $[\overset{+}{\text{H}}] = 0,64 \cdot 10^{-13}$ besitzt somit als Ionenexponenten:

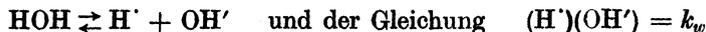
$$-p_H = \log_{10} 0,64 \cdot 10^{-13} = \log_{10} 10^{-13,14} = 13,14.$$

Der Neutralität, d. h. dem Ionenprodukt $(0,80 \cdot 10^{-7}) (0,80 \cdot 10^{-7})$, entspricht eine $[H^+] = 0,80 \cdot 10^{-7}$, somit $-p_H = 7,07$ usw. Bei der Darstellung einer funktionellen Beziehung zur Ionenkonzentration, z. B. der Ferment-spaltung, benützen wir mit Vorteil die Logarithmen der $[H^+]$ als Abszissenwerte, somit die $-p_H$ -Werte.

Die Analysis lehrt uns, daß eine Funktion, in welcher das Produkt beider Variablen eine konstante Größe ist, analytisch-geometrisch durch eine gleichseitige Hyperbel dargestellt wird, deren Asymptoten die beiden Koordinatenachsen selbst sind. Die nachstehende Abb. 63 zeigt uns diese. Wir ersehen aus ihr, daß bei hoher (H^+) , d. h. bei großen Abszissenwerten, die (OH^-) nicht etwa Null wird, sondern sich diesem Wert asymptotisch nähert, d. h. ohne ihn wirklich zu erreichen. Ebenso entspricht auch der größten Alkalität, d. h. (OH^-) , noch immer ein endlicher (H^+) -Wert. Wie gesagt, beziehen wir uns auf diesen auch in jenem Fall, in welchem wir faktisch von einer alkalischen Lösung reden müssen.

Es ist auf den ersten Blick recht überraschend, daß eine Säure immer noch eine gewisse Menge von Hydroxyionen enthält, ferner daß in einer Lauge noch freie Wasserstoffionen vorkommen. Es erübrigt sich vielleicht zu bemerken, daß diese Konzentrationen von einer praktisch gewöhnlich nicht in Frage kommenden Größenordnung sind.

Das Wasser haben wir als eine sehr schwache Säure und ebenso starke Base erkannt. Für gewöhnlich kommt weder seine Acidität, noch Basicität zur Geltung. Unter besonderen Umständen aber können sich beide Eigenschaften stark bemerkbar machen. Denken wir uns ein chemisches System in einer verdünnten Lösung so angeordnet, daß die eine der beiden Ionengattungen, nehmen wir die H-Ionen an, auf irgendeine Art und Weise abgefangen werden. Die (OH^-) -Ionen bleiben in diesem Falle frei und befinden sich nach wie vor in der Lösung. Aus diesem Grunde muß diese das Vorhandensein freier Hydroxyionen anzeigen, also alkalisch reagieren. Die Stärke der alkalischen Reaktion kann sehr verschieden sein, je nachdem wieviel Wasserstoffionen abgefangen worden sind. Bei der Betrachtung des Vorganges



sehen wir, daß durch eine Störung des Gleichgewichtes infolge Entzug der vorhandenen Wasserstoffionen neue Mengen von diesen entbunden werden müssen, da sonst die Konstante k_w nicht gelten könnte. Dies zieht aber die weitere Anhäufung von Hydroxyionen nach sich. Es gibt nun ganz besondere Fälle, in welchen die Entbindung von (OH^-) -Ionen aus dem Wasser sehr stark begünstigt wird. Dieser Fall tritt bei Salzen auf, in welchen die Base stark und die Säure schwach ist, z. B. in Natriumacetat, Natriumcarbonat, sekundärem Natriumphosphat usw. Die wässrigen Lösungen solcher Salze reagieren bekanntlich stark alkalisch; es ist also ein Überschuß an freien OH^- -Ionen da. Nach dem Massenwirkungsgesetz müssen in einer Lösung von Natriumacetat folgende Bedingungen erfüllt sein:

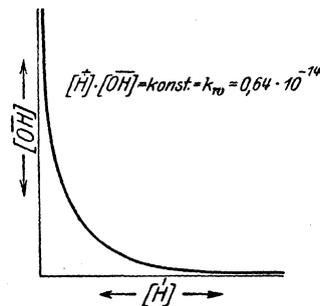


Abb. 63.

$$\frac{(\text{H}')(\text{CH}_3\text{COO}')}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = k_1 ; \quad \frac{(\text{Na}')(\text{OH}')}{(\text{NaOH})} = k_2 ;$$

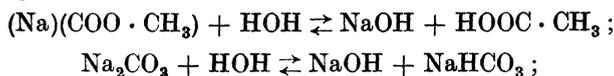
$$\frac{(\text{Na}')(\text{CH}_3\text{COO}')}{(\text{Na} \cdot \text{CH}_3\text{COO})} = k_3 ; \quad (\text{H}')(\text{OH}') = k_w .$$

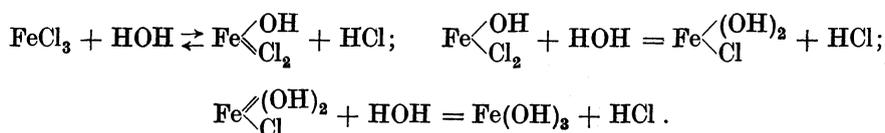
Wir haben bereits vernommen, daß k_1 , die Dissoziationskonstante der Essigsäure, sehr klein ist, wogegen ihre Alkalisalze eine bedeutende Ionisation zeigen. In einer Natriumacetatlösung ist daher die Konzentration der Ionen (Na') sowie ($\text{CH}_3\text{COO}'$) eine erhebliche. Sobald aber die Anionen ($\text{CH}_3\text{COO}'$) mit dem vom Wasser hervorgebrachten Wasserstoffionen zusammentreffen, müssen letztere unter Bildung von undissoziierter Essigsäure verschwinden, da sonst k_1 ungültig wäre. Die Dissoziation von Natronhydrat dagegen ist außerordentlich groß, der Wert von k_2 dementsprechend hoch, so daß zu seinem Erreichen eine bedeutende Größe des Produktes im Zähler des zu k_2 gehörigen Bruches erforderlich ist. Dies kann offenbar auf zwei Wegen erreicht werden: entweder durch Steigerung der Konzentration der Na-Ionen oder aber der OH-Ionen. Die erste der beiden Möglichkeiten könnte ausschließlich durch eine Zunahme der Dissoziation des Natriumacetates erfolgen, da eine andere Quelle für Na-Ionen nicht vorliegt. Dies hätte zur Folge, daß auch die Anionen der Essigsäure eine ebenso große Vermehrung erfahren; doch ist beiden Vorgängen durch die Erfüllung von k_3 eine scharfe Grenze gesetzt. Dagegen steht der zweite Weg offen. Einer Vermehrung der OH-Ionen durch Dissoziation des Wassers ist ein weiter Spielraum gegeben, sobald nur die Wasserstoffionen im gleichen Maße verschwinden. Dies wird, wie wir gehört haben, durch die Anionen der Essigsäure und Erfüllung der Konstante k_1 bewirkt.

Wir ersehen aus diesen Darlegungen, daß das Gleichgewicht, das in einem System von Ionen sich einstellt, unter Umständen eine sehr verwickelte Funktion von vielen Variablen sein kann, so daß der genaue analytische Ausdruck der Abhängigkeit recht schwierig zu berechnen ist, obgleich die Größ beispielsweise der OH-Konzentrationen in einer Lösung von Natriumacetat sich analytisch eindeutig bestimmen läßt.

Fragen wir nunmehr nach den praktischen Konsequenzen, die diese theoretischen Erwägungen nach sich ziehen. Zunächst müssen die Lösungen von Salzen schwacher Säuren mit starken Basen alkalisch reagieren. Umgekehrt, Salze starker Säuren mit schwachen Basen, z. B. Eisenchlorid, reagieren sauer. Die Anhäufung von OH- bzw. H-Ionen ist um so größer, je größer der Unterschied in den Ionisationsfähigkeiten der beiden das Salz bildenden Substanzen ist. Von rein theoretischen Gesichtspunkten aus betrachtet ist selbst das Chlornatrium hydrolytisch gespalten, eines der Salze, die den Namen Neutralsalz erhalten haben, gerade wegen ihrer für die Praxis so wichtigen Neutralität. Bedenken wir aber, daß die Salzsäure als Säure stärker ist, als die Natronlauge als Base, so werden wir eine wenn auch noch so schwache saure Reaktion des Chlornatriums zu erwarten haben. Selbstverständlich sind unsere Indikatoren viel zu roh, um eine Acidität dieser geringen Größe nachzuweisen.

Die empirische Gleichung eines hydrolytischen Vorganges besitzt beispielsweise folgende Gestalt:





Der letztere Fall ist besonders interessant, weil das Eisenhydroxyd, das bei der Hydrolyse von FeCl_3 in letzter Linie entsteht, wasserunlöslich ist. Aus diesem Grunde wird die Spaltung besonders begünstigt. Unter Umständen bleibt das Eisenhydroxyd in kolloider Lösung und kann von den wahrgelösten Substanzen (HCl , überschüssiges Eisenchlorid) durch Dialyse getrennt werden, eine Methode, um kolloides Eisenhydroxyd, sowie auch kolloide Lösungen anderer Metallhydroxyde oder -oxyde zu bereiten.

Es ergibt sich nunmehr die praktische Frage, wie man eine Hydrolyse zurückzudrängen imstande ist. Da dieser Vorgang ein reversibler ist, so müssen wir nur eines der Entstehungsprodukte stark vermehren, um die Reaktion in die entgegengesetzte Richtung zu drängen. Setzen wir zu einer Eisenhydroxydlösung größere Mengen von Salzsäure, so wird keine Hydrolyse auftreten. Die hydrolytische Spaltung des Natriumacetates drängen wir durch Hinzufügen von OH - oder H -Ionen zurück usw. Umgekehrt begünstigt Vermehrung des Wassers, also Verdünnung, die hydrolytische Dissoziation.

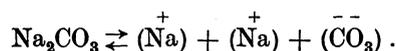
Wohl zu unterscheiden sind die hydrolytischen Spaltungen der erwähnten Art von den Hydrolysen der Kohlehydrate, Fette, Eiweiße usw., also gerade der biologisch wichtigen Vorgänge. Die Spaltung des Rohzuckers in 2 Moleküle Monosaccharid erfolgt zwar unter Beteiligung der Elemente des Wassers, wie wir dies der folgenden Gleichung entnehmen:



doch ist dieser Vorgang keine Ionenreaktion, die mit unendlich großer Geschwindigkeit verläuft, sondern eine Zeitreaktion, deren einzelne Phasen wir zeitlich verfolgen und deren Reaktionsgeschwindigkeit wir messen können. Mit diesen Vorgängen werden wir uns in der chemischen Kinetik zu befassen haben. Daß sie durch Wasserstoffionen bzw. Hydroxylionen katalytisch beschleunigt werden, macht sie noch keineswegs zu Ionenreaktionen, da die Beschleunigung auch durch Fermente bewirkt werden kann.

Stufenweise Hydrolyse. Wenn sich am hydrolytischen Eingriff des Wassers mehrere Wassermoleküle beteiligen, geht die Hydrolyse stufenweise vor sich, wie wir dies oben beim Eisenchlorid zum Ausdruck gebracht haben. In solchen Fällen sind die sich einstellenden Gleichgewichte noch bedeutend verwickelter, da die Zahl der entstehenden Ionenarten eine viel größere ist, als es z. B. oben beim Natriumacetat der Fall war.

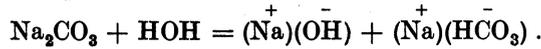
Betrachten wir den Fall des Natriumcarbonates, Na_2CO_3 . Die erste Spaltung in Ionen erfolgt nach der Formel



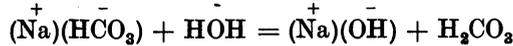
Die Anionen $(\text{CO}_3)^{-}$ veranlassen aber wegen der außerordentlich geringen Größe der Dissoziationskonstanten der Kohlensäure im Sinne der Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{(\text{H})^+ (\text{CO}_3)^{-}}{(\text{HCO}_3)^-} = k_2$$

die Entladung von H-Ionen und Entstehung von freien OH-Ionen aus HOH, wie wir dies oben beim Natriumacetat sahen. Die gewöhnliche Form der chemischen Gleichung wäre



Die neu entstandenen Ionen (HCO_3^-) sind schon beständiger als die (CO_3^{--})-Ionen. Wäre dies nicht der Fall, so würde die Spaltung im Sinne der Gleichung



in einer Bicarbonatlösung überwiegen, was nicht der Fall ist. Immerhin spielt aber auch dieser Vorgang eine Rolle, da eine Bicarbonatlösung noch immer schwach alkalisch reagiert.

Die Kohlensäure besitzt demgemäß zwei Dissoziationskonstanten:

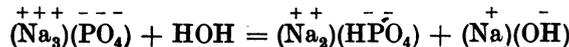
$$k_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{--})}{(\text{HCO}_3^-)}$$

wo $k_1 > k_2$, daher auch die größere Beständigkeit der Ionen (HCO_3^-).

Die Phosphorsäure wird sogar drei Dissoziationskonstanten besitzen müssen:

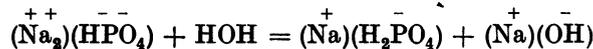
$$k_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{(\text{H}_3\text{PO}_4)}, \quad k_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HPO}_4^{--})}{(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}, \quad k_3 = \frac{(\text{H}^+)(\text{PO}_4^{---})}{(\text{HPO}_4^{--})}$$

Von diesen drei Konstanten ist k_3 die kleinste, so daß eine Lösung des Salzes Na_3PO_4 sofort im Sinne des zu k_3 gehörigen Bruches und nach der Gleichung



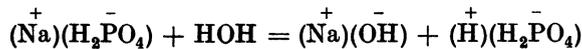
in (HPO_4^{--})-Ionen und (OH^-)-Ionen dissoziiert.

Bringen wir sekundäres Natriumphosphat (Na_2HPO_4) zur Lösung, so wird dieses Salz im Sinne des zu k_2 gehörigen Bruches nach der Formel



dissoziieren und demnach alkalisch reagieren.

Das primäre Natriumphosphat NaH_2PO_4 bildet (Na^+)- und (H_2PO_4^-)-Ionen. Da jedoch k_1 nicht so klein ist wie die vorigen Konstanten, werden im Sinne des zu k_2 gehörenden Bruches H-Ionen existieren können. Die Reaktion



wird sich zwar bis zu einem bestimmten Grade vollziehen, da aber die Menge der erzeugten OH-Ionen nicht mehr ausreicht, um die H-Ionen zu neutralisieren, eben weil (H_2PO_4^-) einen stärker sauren Charakter hat, muß die Lösung sauer reagieren, was von der Praxis her hinlänglich bekannt ist. Während also (PO_4^{---})-Ionen ganz und gar unbeständig sind, zeichnen sich die (H_2PO_4^-)-Ionen durch eine große Beständigkeit aus. Danach spielt die Phosphorsäure die Rolle einer starken einbasischen Säure, indes die anderen Basizitäten viel weniger starke „Affinitäten“ zu Basen besitzen.

Die Kohlensäure kommt ebenfalls als eine einbasische Säure in nennens-

wertem Grade zur Geltung. Es werde noch erwähnt, daß die Dissoziationskonstante

$$k = \frac{(\overset{+}{\text{H}})(\overset{-}{\text{HCO}_3})}{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,2 \cdot 10^{-7} \quad \text{und} \quad k = \frac{(\overset{+}{\text{H}})(\overset{-}{\text{HPO}_4})}{(\text{H}_2\overset{-}{\text{P}}\text{O}_4)} = 2,4 \cdot 10^{-7}$$

(38°; Henderson) (37°; Walther und Abbott)

beträgt.

Biologisch spielt die hydrolytische Dissoziation eine bedeutende Rolle, weil die pflanzlichen und tierischen Flüssigkeiten, wie das Blut, die Lymphe, Sekrete, Exkrete usw. reichliche Mengen an Salzen schwacher organischer Säuren sowie Salzen der Kohlensäure und Phosphorsäure enthalten. Daher rührt in vielen Fällen die schwach alkalische Reaktion dieser Säfte.

Ganz besonders wichtig ist das Gleichgewicht zwischen der Kohlensäure und ihren Salzen, die bekanntlich im Blute gemeinsam auftreten. Wir wollen uns diesem Problem zuwenden.

Die Beeinflussung der Dissoziation schwacher Säuren und Basen durch die Gegenwart ihrer Dissoziationsprodukte. Die Dissoziationskonstante einer schwachen Säure, z. B. der Essigsäure

$$\frac{(\overset{+}{\text{H}})(\overset{-}{\text{CH}_3\text{COO}})}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

ist, wie wir sehen, eine recht geringe Größe. Wenn wir das Ionenprodukt des Zählers außerdem durch Hinzufügung von überschüssigen H-Ionen bzw. (CH₃COO)-Ionen vergrößern, so muß die Dissoziation ganz in den Hintergrund treten. Wasserstoffionen bringen somit die (CH₃COO)-Ionen zum Verschwinden, umgekehrt, ein Zusatz von solchen, z. B. in Form von Natriumacetat, die von der Essigsäure hervorgebrachten H-Ionen. Schwache Säuren bzw. Basen erfahren also eine Zurückdrängung ihrer elektrolitischen Dissoziation in Gegenwart ihrer Salze. Die Salze sind, wie wir schon oben vernommen haben, sehr stark, in verdünnten Lösungen sogar vollständig in Ionen dissoziiert.

Bedenken wir, daß im Falle einer Mischung von Essigsäure und Natriumacetat in der Formel

$$\frac{(\overset{+}{\text{H}})(\overset{-}{\text{CH}_3\text{COO}})}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

der Betrag der (CH₃COOH)-Konzentration (Nenner) gleich der Essigsäure der angewandten Essigsäurekonzentration c_1 ist, da ja die Ionisation der Essigsäure ganz zurückgedrängt wird. Die Konzentration der Ionen (CH₃COO) dagegen muß sich mit jener des zugesetzten Natriumacetates decken, weil dieses, wie gehört, in verdünnten Lösungen vollständig dissoziiert ist. Es sei diese Konzentration c_2 . Dann wird

$$\frac{(\overset{+}{\text{H}}) \cdot c_2}{c_1} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{oder} \quad (\overset{+}{\text{H}}) = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot c_1}{c_2}$$

Mit einem Worte, die $(\overset{+}{\text{H}})$ der Mischung ist einzig und allein vom Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ abhängig, welches wir nach unserem Belieben wählen können. Die Verdünnung kommt hierbei gar nicht in Frage, vorausgesetzt, daß sie a priori genügend

stark ist, um eine vollständige Dissoziation des Natronsalzes zu gewähren (siehe unten sub Regulatoren).

Biologisch wichtig ist der Umstand, daß im Blute die freie Kohlensäure neben ihren Salzen, den Carbonaten, vorkommt. Für dieses System gelten sodann die gleichen Erwägungen. Es ist:

$$\frac{(\overset{+}{\text{H}})(\overset{-}{\text{HCO}_3})}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = k = 4,2 \cdot 10^{-7} \quad (\text{bei } 38^\circ; \text{ siehe oben}).$$

($\overset{-}{\text{HCO}_3}$) wird hier mit der Konzentration des vorhandenen Carbonates (Bicarbonates, NaHCO_3) identisch sein, indes (H_2CO_3) mit jener der freien, nicht an Alkali gebundenen Kohlensäure des Blutes. Diese ist offenbar = Gesamtkohlensäure minus Carbonat. Für praktische Berechnungen eignet sich daher der Bruch:

$$\frac{(\overset{+}{\text{H}})(\text{Carbonat})}{(\text{Gesamtkohlensäure}) - (\text{Carbonat})} = 4,2 \cdot 10^{-7}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{\text{Carbonat}}{\text{Gesamtkohlensäure}} = \frac{4,2 \cdot 10^{-7}}{4,2 \cdot 10^{-7} + (\overset{+}{\text{H}})}.$$

Da ($\overset{+}{\text{H}}$) des Blutes etwa $0,4 \cdot 10^{-7}$ beträgt, ergibt sich für dieses Verhältnis:

$$\frac{4,2 \cdot 10^{-7}}{4,6 \cdot 10^{-7}} = \text{ca. } \frac{9,1}{10}.$$

$\frac{9}{10}$ der Blutkohlensäure ist als Carbonat, nur $\frac{1}{10}$ als freie Kohlensäure vorhanden, d. h. wenn im Blut für das Verhältnis von Carbonat und Bicarbonat keine anderen Wirkungen in Betracht kommen.

Es ist hingegen nicht zu vergessen, daß das Blut ein recht kompliziertes System ist, zusammengesetzt aus Elektrolyten, gasförmigen Phasen, Kolloiden aller Art usw. Ob also dergleichen Berechnungen nicht ein Übersehen vieler anderer Faktoren bedeutet, bleibt vorläufig dahingestellt.

Regulatoren (Puffer). Die soeben erörterten Eigenschaften dieser Mischungen können wir mit Vorteil gebrauchen, um Lösungen von beliebiger ($\overset{+}{\text{H}}$) darzustellen. Die folgende Tabelle zeigt die ($\overset{+}{\text{H}}$) von Essigsäure-Acetatgemischen bei variierendem Verhältnis $\frac{c_1}{c_2} = \frac{\text{Essigsäure}}{\text{Natriumacetat}}$.

Essigsäure Na-Acetat	$\overset{+}{\text{[H]}}$
$\frac{32}{1}$	$5,76 \cdot 10^{-4}$
$\frac{16}{1}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$
$\frac{8}{1}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$
$\frac{4}{1}$	$0,72 \cdot 10^{-4}$
$\frac{2}{1}$	$0,36 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{1}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$
$\frac{1}{2}$	$0,90 \cdot 10^{-5}$
$\frac{1}{4}$	$0,45 \cdot 10^{-5}$
$\frac{1}{8}$	$0,22 \cdot 10^{-5}$
$\frac{1}{16}$	$0,11 \cdot 10^{-5}$
$\frac{1}{32}$	$0,56 \cdot 10^{-6}$
$\frac{1}{64}$	$0,28 \cdot 10^{-6}$

Ammoniumchlorid Ammoniak	+ [H] 18°	+ [H] 37°
32/1	1,02 · 10 ⁻⁸	4,19 · 10 ⁻⁸
16/1	0,51 · 10 ⁻⁸	2,10 · 10 ⁻⁸
8/1	0,26 · 10 ⁻⁸	1,05 · 10 ⁻⁸
4/1	0,13 · 10 ⁻⁸	0,52 · 10 ⁻⁸
2/1	0,64 · 10 ⁻⁹	0,26 · 10 ⁻⁸
1/1	0,32 · 10 ⁻⁹	0,13 · 10 ⁻⁸
1/2	0,16 · 10 ⁻⁹	0,65 · 10 ⁻⁹
1/4	0,80 · 10 ⁻¹⁰	0,33 · 10 ⁻⁹
1/8	0,40 · 10 ⁻¹⁰	0,17 · 10 ⁻⁹
1/16	0,20 · 10 ⁻¹⁰	0,82 · 10 ⁻¹⁰
1/32	1,0 · 10 ⁻¹¹	0,41 · 10 ⁻¹⁰

Prim. Phosphat. Sek. Phosphat.	+ [H] 18°	+ [H] 37°
32/1	0,64 · 10 ⁻⁵	0,77 · 10 ⁻⁵
16/1	0,32 · 10 ⁻⁵	0,38 · 10 ⁻⁵
8/1	0,16 · 10 ⁻⁵	0,19 · 10 ⁻⁵
4/1	0,80 · 10 ⁻⁶	0,96 · 10 ⁻⁶
2/1	0,40 · 10 ⁻⁶	0,48 · 10 ⁻⁶
1/1	0,20 · 10 ⁻⁶	0,24 · 10 ⁻⁶
1/2	1,0 · 10 ⁻⁷	0,12 · 10 ⁻⁶
1/4	0,5 · 10 ⁻⁷	0,60 · 10 ⁻⁷
1/8	0,25 · 10 ⁻⁷	0,30 · 10 ⁻⁷
1/16	0,12 · 10 ⁻⁷	0,15 · 10 ⁻⁷
1/32	0,61 · 10 ⁻⁸	0,75 · 10 ⁻⁸

L. Michaelis, ferner Sørensen haben uns mit einer großen Anzahl von Regulatormischungen bekannt gemacht, die alle das Ziel verfolgen, einerseits beliebige Aciditäten bzw. Alkalitäten herzustellen, ferner diese trotz Änderungen in der $\overset{+}{(H)}$ bzw. $\overset{-}{(OH)}$, die evtl. durch sekundäre Ursachen hervorgerufen wurden, konstant zu erhalten. Aus diesem Grunde würde ein bloßes Verdünnen von starken Säuren und Laugen nicht genügen, um bestimmte $\overset{+}{(H)}$ zu erzeugen. Abgesehen von besonderen Einflüssen, von denen sogleich gesprochen wird, würde eine solche schwache Säure oder-Lauge dem Alkali des Glasgefäßes oder dem CO_2 -Gehalt der Luft nicht mehr standhalten. Wir werden später bei den Fermentreaktionen vernehmen, daß die Intensität der durch Fermente bewirkten Spaltungen eine Funktion der $\overset{+}{(H)}$ ist (die $\overset{-}{(OH)}$ werde nicht besonders erwähnt, da wir ja, wie wir oben ausgemacht haben, auch Alkalitäten durch $\overset{+}{(H)}$ ausdrücken wollen). Aus diesem Grunde müssen wir Fermentenspaltungen bei konstanten Aciditäten ausführen. Ohne weitere Umstände sind solche nicht erzielbar, da bei diesen Vorgängen Stoffe mit z. B. sauren Eigenschaften entstehen können usw. So ergibt die Hydrolyse eines Peptids neue Bausteine, die je nach ihrer Natur die Acidität oder Alkalität des Mediums wesentlich beeinflussen.

Die erwähnten Regulatoren versetzen uns in die Lage, die Reaktion des Mediums gegen neue Einflüsse der erwähnten Art zu schützen. Wie können sie dies bewirken?

Zunächst besitzen schon schwache Säuren und Basen an und für sich eine erhebliche Unempfindlichkeit gegenüber Änderungen der Acidität.

Das Massenwirkungsgesetz lautet für einen binären Elektrolyt:

$$\frac{(\overset{+}{\text{H}})(\text{Anion})}{(\text{H-Anion})} = k_a \quad \text{bzw.} \quad \frac{(\text{OH})(\overset{+}{\text{Kation}})}{(\text{OH-Kation})} = k_b.$$

Da $(\overset{+}{\text{H}}) = (\text{Anion})$ sein muß, ebenso wie $(\text{OH}) = (\overset{+}{\text{Kation}})$, so ergibt sich für

$$(\overset{+}{\text{H}}) = \sqrt{k_a(\text{H-Anion})} \quad \text{bzw.} \quad (\text{OH}) = \sqrt{k_b(\text{OH-Kation})}.$$

$\sqrt{k_a} = k'$ setzen wir vor das Wurzelzeichen und erhalten

$$(\overset{+}{\text{H}}) = k' \sqrt{(\text{H-Anion})}.$$

Dies ist aber die Gleichung einer Parabel (siehe Einleitung), und zwar wegen der Kleinheit von k' mit einem kleinen Parameter (Abb. 64). Bei erheblichen Änderungen der Abszissenwerte, etwa durch Hinzufügung einer die Säure (H-Anion) neutralisierenden Base, erfährt

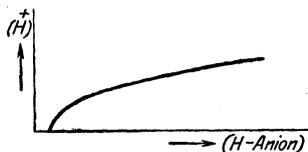


Abb. 64.

die Ordinate, d. h. die $(\overset{+}{\text{H}})$, nur geringfügige Änderungen, und zwar um so geringfügigere, je schwächer (H-Anion) als Säure ist (weil in diesem Falle k' um so kleiner und die Parabel um so flacher ist). Das gleiche bezieht sich auf schwache Basen.

Wir haben gehört, daß man ein besonderes Herabsetzen des Ionisationsgrades einer Säure oder Base durch Hinzufügung eines ihrer Salze erzielen kann.

Andererseits betrachten wir die für das Acetatgemisch geltende Gleichung

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(\text{CH}_3\text{COO})(\overset{+}{\text{H}})}{(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Eine Vergrößerung der $(\overset{+}{\text{H}})$, etwa durch Hinzufügung geringer Säuremengen, würde sogleich eine Abnahme der (CH_3COO) -Ionen zur Folge haben unter Bildung nicht dissoziierter Essigsäure. Dies aber kann nicht ohne Verschwinden von H-Ionen erfolgen. Bei an sich geringfügigen Alternationen wirkt daher ein solches System regulierend.

Besonders genaue Messungen der durch bestimmte Regulatormischungen (Phosphatgemische, Glykokoll + NaOH, Borat + HCl, Citratmischungen usw.) hervorgebrachten Aciditäten stammen von Sørensen, welcher sich zur Messung der $(\overset{+}{\text{H}})$ der Konzentrationsketten (siehe S. 470) bediente. Seine in einer Kurventabelle zusammengestellten Ergebnisse s. Tafel II.

Regulatoren gemische oder, wie man sie nach Fernbach und Hubert nennt, Puffergemische, bilden auch in den Organismen, d. h. in den Gewebsflüssigkeiten, im Blut usw. den Schutz gegen Veränderungen der Aciditäten aller Art. Nehmen wir als Beispiel das Blutserum. Es ist eine unter normalen Bedingungen beinahe neutrale Flüssigkeit. Die $(\overset{+}{\text{H}})$ beträgt nach

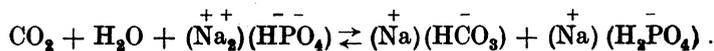
Messungen von Höber mittels der Konzentrationskette 0,7 bis $2 \cdot 10^{-7}$.

Man bedenke, daß die $(\overset{+}{\text{H}})$ der neutralen Reaktion $0,8 \cdot 10^{-7}$ beträgt. Aber nicht nur das Blut, sondern die meisten anderen Gewebsflüssigkeiten, mit wenigen Ausnahmen, besitzen eine beinahe neutrale oder eben meßbare

schwach alkalische Reaktion. Manche Exkrete sind ausgesprochen sauer, wie z. B. der Magensaft, mit einer $(\overset{+}{H}) = \text{etwa } 10^{-3}$, andere, wie der Pankreassaft, ausgesprochen alkalisch, mit einer $(\overset{+}{H}) = \text{etwa } 10^{-9}$. Der Inhalt der Zellsäfte jedoch dürfte die neutrale Reaktion wohl niemals überschreiten, vielleicht mit Ausnahme von jenen Drüsenzellen, in denen saure oder alkalische Exkrete erzeugt werden. Hierzu kommt noch die Beobachtung, daß die Gewässer, in welchen Tiere ihr Leben treiben, gleichfalls neutrale Reaktion besitzen, so daß wir mit I. Loeb behaupten dürfen, daß sich das ganze Leben in der Natur in neutralen Medien abspielt.

Wie wird das Blutserum bei konstanter Acidität erhalten? Im intermediären Stoffwechsel werden doch ständig Säuren erzeugt, die in die Blutbahn gelangen, und es ist durch vielfache Messungen der Nachweis geliefert worden, daß der Organismus 50 prozentige Steigerungen dieser an sich so geringfügigen $(\overset{+}{H})$ -Ionen nicht ohne Schädigungen ertragen kann. Die Resistenz der Gewebesäfte gegen Veränderungen der Aciditäten, gegen Schwankungen derselben innerhalb des Stoffwechsels, erfordert demnach einen ganz besonderen Mechanismus.

Es ist uns aus der allgemeinen Physiologie bekannt, daß jene Säure, die im Organismus des Tieres in der größten Menge erzeugt wird, die Kohlensäure ist. Würde diese Säure das Blutserum ohne weiteres übersättigen, so müßte es eine ausgesprochen saure Reaktion erhalten. Dieser Fall tritt hingegen nicht ein: die Kohlensäure wird in ihr Alkalisalz verwandelt. Nach einer alten Theorie vieler Physiologen (Fernet, Heidenhain und L. Mayer, v. Bunge) besorgt diese Neutralisation das Dinatriumphosphat, und es wird folgende Gleichgewichtsreaktion eintreten:



Wir sehen, es handelt sich hier um ein Zusammenwirken der beiden Dissoziationskonstanten

$$\frac{(\overset{+}{H})(\overset{-}{\text{HCO}}_3)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4,2 \cdot 10^{-7} \quad \text{und} \quad \frac{(\overset{+}{H})(\overset{-}{\text{HPO}}_4)}{(\text{H}_2\text{PO}_4)} = 2,4 \cdot 10^{-7},$$

die miteinander ins Gleichgewicht treten.

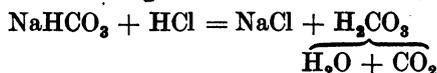
Eingehende Untersuchungen über das Gleichgewicht einer Lösung zwischen Natriumbicarbonat, Kohlensäure und Phosphaten unternahm L. I. Henderson. Er kam dabei zu dem Resultat, daß im Blutserum als Puffer hauptsächlich das Bicarbonat wirksam ist. Danach wäre der Regulator auf das Verhältnis

$$\frac{(\overset{+}{H})(\overset{-}{\text{HCO}}_3)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4,2 \cdot 10^{-7}$$

zurückführbar, also wiederum auf ein System, bestehend aus einer schwachen Säure (Kohlensäure) und ihrem stark in Ionen dissoziierten Salz. Um uns einen Begriff von der Unempfindlichkeit des Blutserums gegen Alkalisierungen bzw. Ansäuerung zu machen, seien hier einige Angaben gemacht. Um die Reaktion des Serums von $0,37 \cdot 10^{-7}$ auf $1,0 \cdot 10^{-7}$ zu bringen, bedarf es bei 100 ccm 10 ccm $1/10$ -normaler Salzsäure, also einer relativ sehr großen Menge.

Das Bicarbonat ist somit eine außerordentlich leistungsfähige Substanz. An und für sich ein sehr schwaches Alkali, vermag sie ungeheure Säuremengen

zu neutralisieren. Statt der freien (OH^-)-Ionen der starken Alkalien besitzt es einen großen Vorrat an potentiellen (OH^-)-Ionen (Ostwald), und diese Fähigkeit der (HCO_3^-)-Ionen ist darauf zurückführbar, daß bei ihrer Zurückdrängung im Sinne der Gleichung

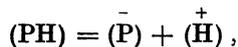


die freie Kohlensäure entbunden wird, die zum Teil flüchtig ist, zum Teil, im Serum der Hauptmenge nach, wiederum in Bicarbonat (mit Hilfe von Na_2HPO_4) verwandelt wird.

Auch hier wieder können wir, um der Gefahr der Einseitigkeit auszuweichen, andere ergänzende Gesichtspunkte gelten lassen. Wir werden später Gelegenheit haben zu vernehmen, daß die Eiweißkörper in hohem Grade befähigt sind, sowohl Säuren als auch Basen zu binden. Man nennt Stoffe dieser Art, die sowohl als Säuren als auch als Basen auftreten können, amphotere Elektrolyte. Das Eigenartige der Proteine ist außerdem der Umstand, daß das Bindungsvermögen für Säuren und Basen mit der zugesetzten Säure- bzw. Alkalimenge sich verändert, d. h. vergrößert. Dies ist auch der Grund, weshalb man die freie Acidität einer Eiweißlösung niemals titrimetrisch bestimmen kann, worauf wir später noch zu sprechen kommen. Hier sei nur noch die Meinung von T. B. Robertson¹⁾ vertreten, wonach in den Gewebeflüssigkeiten dem Eiweiß eine ganz eminente Pufferwirkung zukommen dürfte, besonders aber in den Geweben selbst, die ja hochprozentige Proteinsysteme vorstellen und wo sich zu ihnen noch die Nucleoproteide mit ihrem hohen Basenbindungsvermögen gesellen. Der potentielle (H)- und (OH)-Ionengehalt der Proteine ist also ganz erheblich.

Indicatoren. Unsere in dem Vorhergehenden erworbenen Kenntnisse in der Theorie der Elektrolyte können wir nunmehr verwerten, um das Wesen der Indicatoren kennenzulernen. Wir benützen diese Stoffe, die ja ganz verschiedenen Klassen der organischen Chemie angehören, aber ohne Ausnahme entweder schwache Säuren oder Basen sind, um Säuren mit Laugen oder umgekehrt zu titrieren. Hierbei richten wir uns stets nach dem Farbumschlag des Indicators und bezeichnen den Punkt des Umschlages als Neutralpunkt. Wir wollen jetzt die Frage aufwerfen, wie der Farbumschlag zustande kommt, ferner inwieweit der Punkt desselben wirklich einer neutralen Reaktion entspricht. Die meisten Indicatoren, die wir anwenden, sind schwache Säuren; wir wollen einen derselben sogleich herausgreifen, um die Verhältnisse an einem reellen Modell zu studieren. Es sei dies das Phenolphthalein.

Das Phenolphthalein (Abkürzung: Phphth.) hat mit allen übrigen Indicatoren gemein, daß die Farbe seiner Ionen eine andere ist wie die des undissoziierten Moleküls. Das undissoziierte Molekül ist hier farblos, das Ion des Phphth. dagegen rot gefärbt. Als schwache Säure werden diese Ionen die folgenden sein:



wo (P) die Konzentration des Anions der Säure Phphth. zu bedeuten hat. Es wird somit die Dissoziationskonstante des Phphth.:

$$k = \frac{(\overset{+}{\text{H}})(\overset{-}{\text{P}})}{(\text{PH})}$$

¹⁾ T. B. Robertson, Die physikal. Chemie der Proteine, Dresden 1912.

sein. Die komplizierte chemische Struktur des Anions hat für uns hier keinerlei Interesse.

Wir wollen uns nunmehr die Frage vorlegen, was zu erwarten sein wird, wenn wir zu einer starken Säure, z. B. einer $\frac{1}{10}$ -normalen Säure, etwas Phphth. hinzufügen. Da die Dissoziationskonstante der Säure Phphth. außerordentlich klein ist, noch kleiner als die der Kohlensäure, so wird der große Überschuß der $\frac{1}{10}$ -normalen Säure die Ionisation vollständig zurückdrängen, so daß ausschließlich undissoziierte Phphth.-Moleküle in der Lösung vorhanden sein werden. Nun fügen wir eine ebenfalls $\frac{1}{10}$ -normale Natronlauge zur Säure allmählich hinzu und nehmen dadurch die (H) -Ionen nach und nach durch Neutralisation weg. Wann wird die rote Farbe der Ionen zum ersten Male auftreten? Es ist klar, daß dieser Zeitpunkt von der Säurestärke des Phphth. abhängen wird, also von seiner Dissoziationskonstanten. Je stärker seine Säurenatur ist, um so eher wird Rotfärbung auftreten, je schwächer diese ist, um so mehr H-Ionen müssen wir abfangen, um die Ionisation und damit auch den Farbumschlag herbeizuführen. Ja, ist der Indicator eine ganz besonders schwache Säure, was beim Phphth. in der Tat zutrifft, dann wird schon ein klein wenig alkalische Reaktion (wohl verstanden, in absolutem Sinne verstanden, d. h. eine $(H) < 0,8 \cdot 10^{-7}$) notwendig sein, um diesen Zustand zu erreichen. Bei $(H) = \text{etwa } 10^{-8}$ zeigt das Phphth. noch keinen Umschlag, erst bei etwa $(H) = 10^{-9}$ tritt Rosafärbung und bei $(H) = \text{etwa } 10^{-10}$ Rotfärbung auf.

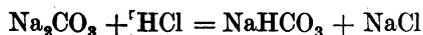
Wir ersehen aus diesem Beispiel, daß der Farbumschlag des Indicators keineswegs einer wirklich neutralen Reaktion entsprechen muß, sondern daß er von der Säurenatur des Indicators abhängig ist. Mit Phphth. titrieren wir auf ca. 10^{-8} .

Ein anderer, außerordentlich viel gebrauchter Indicator, nämlich Lackmus, färbt sich bei $(H) = 10^{-6}$ rot, bei $(H) = 10^{-7}$ violett und $(H) = 10^{-8}$ blau. Der Umschlagspunkt von Blau oder Rot in Violett ist für den titrierenden Analytiker maßgebend. Wir sehen, daß man mit diesem Indicator annähernd auf wirkliche Neutralität $[(H) = 10^{-7}]$ titriert.

Es ergibt sich nunmehr die praktische Frage, welchen Indicator man in einem gegebenen Falle verwendet. Offenbar wird sich die Wahl nach der Stärke der zu titrierenden Säuren und Laugen richten. Titrieren wir eine starke Säure mit einer ebenfalls starken Lauge und umgekehrt, so werden wir ruhig Lackmus verwenden können oder einen ähnlichen Indicator, welcher $(H) = 10^{-7}$ anzeigt. Titrieren wir aber eine schwache Säure, wie die meisten einbasischen organischen Säuren es sind (Essigsäure, Milchsäure usw.) mit Natronlauge, so können wir Lackmus nicht mehr verwenden. Denn haben wir zur schwachen organischen Säure die äquivalente NaOH-Menge gefügt, so befindet sich in der Lösung z. B. Natriumacetat, welches aus bekannten Gründen hydrolytisch dissoziiert und gegen Lackmus eine alkalische Reaktion zeigt. Aus diesem Grunde müssen wir, wenn es uns auf die Bestimmung der vorhandenen äquivalenten Säuremenge ankommt, einen Indicator verwenden, welcher erst nach Hinzufügung der äquivalenten Lauge-menge umschlägt, d. h. erst bei jenem Überschuß an OH-Ionen, welcher der (OH) einer Natriumacetatlösung entspricht. Diesen Dienst erweist uns das

Phphth. Man titriert folglich schwache organische Säuren mit diesem Indicator. Anders ausgedrückt, ist Lackmus selbst eine relativ zu starke Säure und tritt bei der Titration der schwachen organischen Säure mit dieser in Konkurrenz um das Natriumhydroxyd, dessen ihm zukommenden Anteil er für sich beansprucht. Da dieser in Anbetracht seiner Affinitätskonstante größer ist als beim Phphth., tritt ein Farbwechsel früher auf.

Will man eine Sodalösung titrieren, also den Gehalt an Na_2CO_3 bestimmen, so darf man offenbar kein Phphth. anwenden, weil dann bloß die Hälfte an Säure verwendet werden müßte, nämlich eine Menge, die 1 Mol entspricht, während Soda 2 Mole erfordert. Nach Hinzufügung von 1 Mol Säure entsteht nach der Gleichung



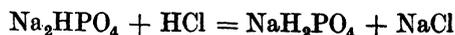
Natriumbicarbonat, und Phphth. ist als Säure viel zu schwach, um selbst die (H^+) einer Bicarbonatlösung zu ertragen. Es tritt Umschlag von Rot in farblos ein. Dagegen zeigt Lackmus in einer Bicarbonatlösung alkalische Reaktion, ebenso Methylorange, welches bei $(\text{H}^+) = 10^{-5}$ gelb, bei 10^{-4} orange und bei 10^{-3} orangerot gefärbt ist. Wir verwenden also in diesem Falle am besten diesen Indicator.

Haben wir Ammoniak zu titrieren oder eine andere schwache Base, z. B. organischer Natur, so werden wir gleichfalls kein Phphth. gebrauchen dürfen. Wir beobachten nämlich in diesem Falle einen sehr unscharfen Farbwechsel. Das Ammonsalz des Phphth. ist nämlich aus begrifflichen Gründen so stark hydrolytisch in Ammoniumhydroxyd und undissoziiertes Phphth. gespalten, daß die deutliche Rotfärbung erst bei einem sehr großen Überschuß an der schwachen Base auftreten kann. Wir müssen also in diesem Falle möglichst starke Indicatorsäuren verwenden, wie Methylorange, Lackmus usw.

Die folgende kleine Tabelle enthält eine Zusammenstellung der bei stufenweise abnehmenden (H^+) -Ionen verwendbaren Indicatoren.

Indicatoren	Wasserstoffionenkonzentration (H^+)										
	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}
Mauvein	blau	violett									
Methylorange		orange-rot	orange	gelb							
Kongorot		blau	violett	scharlach							
Alizariusulfosaures Natrium				braun	rot					lila	
p-Nitrophenol					hellgrünlich	grün-gelb					
Rosolsäure					hellbräunlich	rosa	rot				
Lackmus					rot	violett	blau				
Phenolphthalein							farblos	rosa	rot		
Tropäolin										grün-gelb	orange

Bei der Wahl des Indicators wird man sich somit, um nicht fehlzugehen, immer die Frage nach den entstehenden Salzen bei der Titration, d. h. der Abstumpfung einer Säure mit einer Lauge oder umgekehrt vorzulegen haben und die Auswahl je nach der $(H)^+$ dieser Stoffe treffen. Titriert man beispielsweise Dinatriumphosphat, so wird man berücksichtigen, daß als Zwischenstufe der Titration nach der Gleichung



Mononatriumphosphat entsteht, das bereits gegen Lackmus sauer reagiert usw.

Eine weitere Frage ergibt sich nach der Grenze der Leistungsfähigkeit der Titration überhaupt. Hier haben wir zu bedenken, daß sie uns keinesfalls über die gerade vorhandene Menge an freien H- bzw. OH-Ionen in der Lösung Auskunft erteilt, sondern über die überhaupt abspaltbare Menge, d. h. über die Summe an freien + potentiellen Ionen (siehe S. 194). Dies ist der Grund, weshalb wir die Mengen an freien Wasserstoff- oder Hydroxylionen in Körperflüssigkeiten mit einem Eiweißgehalt niemals titrimetrisch bestimmen können, eine erst in neuerer Zeit reif gewordene Erkenntnis. Die hier in Frage kommenden schwachen Indicatorsäuren würden nicht nur den Gehalt an schwachen organischen Säuren der Gewebeflüssigkeit usw. anzeigen, sondern gleichzeitig das gesamte Alkalibindungsvermögen der Eiweiße. In solchen Fällen hat man kein anderes Hilfsmittel als die Methoden zur Bestimmung der wahren $(H)^+$ anzuwenden.

Methoden zur Bestimmung der wahren Acidität. Will man in einer eiweißhaltigen Lösung, z. B. in einer Körperflüssigkeit, die Menge an freien Wasserstoffionen feststellen, so stehen vornehmlich folgende Methoden zur Verfügung:

1. Bestimmung der $(H)^+$ mittels der Konzentrationskette. Die Theorie und Anwendung dieser Methode befindet sich auf S. 470. Zwecks

Bestimmung der $(H)^+$ in Eiweißlösungen wurde sie zum ersten Male von Bugarszky und Liebermann angewandt.

2. Die katalytische Methode. Ein volles Verständnis für diese Methode kann der Leser erst nach dem Lesen des Kapitels über chemische Kinetik und Katalyse erwerben. Dort wird einerseits die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen auf an sich sehr langsam verlaufende Vorgänge, wie z. B. die Rohrzuckerspaltung (Inversion) u. a. mehr erörtert, andererseits auch die Tatsache, daß die katalytische Beschleunigung seitens der Wasserstoffionen mit ihrer Konzentration proportional ist. Bestimmen wir danach die

Spaltungsgeschwindigkeit von Rohrzucker in Gegenwart einer bekannten $(H)^+$, z. B. einer verdünnten Salzsäure bekannter Konzentration, dann aber in

Gegenwart der Lösung mit der zu bestimmenden $(H)^+$, so läßt sich die un-

bekannte $(H)^+$ leicht berechnen. Ist nämlich a die Anfangskonzentration des Rohrzuckers, x die nach der Zeit t gespaltene Menge in Gegenwart von Salz-

säure, x' aber in Gegenwart der Lösung mit der unbekanntem $(H)^+$; ist ferner c

die bekannte $(H)^+$ der HCl, c' dagegen die gesuchte $(H)^+$, so ist

$$\frac{c}{c'} = \frac{\ln a - \ln(a - x)}{\ln a - \ln(a - x')}$$

Die Ableitung dieser Formel findet man aus den Darlegungen auf S. 342.

Die erste Anwendung dieser Methode zur Prüfung der $(\overset{+}{H})$ eiweißhaltiger Flüssigkeiten machte O. Cohnheim.

3. Endlich ergibt sich auch die Möglichkeit, den Gehalt an freien Wasserstoffionen mit Hilfe von Indicatoren zu bestimmen, wenn man nach der ursprünglich von Friedenthal und Salm ausgearbeiteten Methode vorgeht.

Wir haben weiter oben gesehen, daß zu jedem Indicator eine bestimmte $(\overset{+}{H})$ gehört, bei welcher dieser eine ganz bestimmte Intensität der Farbe annimmt. Es lag nun die Idee vor, einen Satz von Indicatoren darzustellen und danach zu fahnden, welcher Indicator des Satzes mit der zu prüfenden Lösung die für ihn charakteristische Intensität ergibt. Da wir für jeden Indicator die

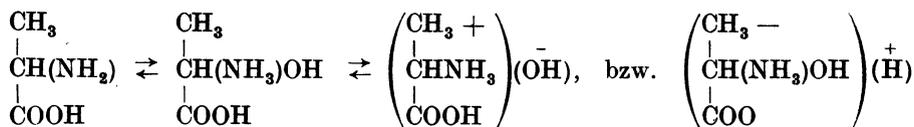
betreffende $(\overset{+}{H})$ kennen, so läßt sich diese in der unbekanntenen Lösung durch einfache Vergleiche ausfindig machen. Die Erfahrung zeigte jedoch, daß man keineswegs ohne weiteres jeden Indicator verwenden darf. Eine ganze Anzahl unter ihnen, namentlich die Azofarbstoffe, zeigen nämlich in Gegenwart von Eiweiß nicht dasselbe Verhalten wie ohne Eiweiß. Andere wieder sind gegen Neutralsalze empfindlich. Wie von Wo. Ostwald betont wird, spielen bei diesen Farbstofflösungen, die zumeist in das Gebiet der Kolloide gehören, Kolloidreaktionen mit (siehe S.), zu denen vornehmlich die Adsorptionserscheinungen, Aussalzungen usw. gehören, so daß diese empfindlichen Substanzen erst aus den Indicatorsätzen ausgeschaltet werden mußten. Dieser Mühe hat sich u. a. Sørensen unterworfen und zu diesem Zweck eine Skala von Indicatoren ausgearbeitet¹⁾.

Die amphoterer Elektrolyte. Bisher haben wir ausschließlich solche Fälle betrachtet, in welchen ein Elektrolyt entweder einen ausgesprochenen Säurecharakter bzw. Basencharakter besaß oder aber als Salz auftrat. Eine Säure spaltet sich, wie wir wissen, in Wasserstoffionen und in spezifische Anionen, eine Base in Hydroxylionen und spezifische Kationen, ein Salz aber in ein ihm eigenes Anion und Kation. Das Wasserstoffion ist somit das gemeinsame, d. h. unspezifische Kation aller Säuren, das (OH^-) -Ion das gemeinsame Ion aller Basen. Eine in Wasser an sich unlösliche Säure wird sich in alkalihaltigem Wasser in der Regel leicht auflösen und umgekehrt, eine schwer lösliche Base in saurehaltigem Wasser. Säuren lösen sich in Basen, Basen aber in Säuren auf.

Dem Chemiker sind aber viele Stoffe bekannt, die eine Zwitternatur besitzen, sowohl $(\overset{+}{H})$ - als auch (OH^-) -Ionen in Lösung entsenden können, folglich sowohl Säuren als auch Basen sind. Der folgende Versuch ist recht überzeugend. Man versuche etwas Harnsäure, die man in Wasser suspendiert, mit Säure, eine andere gleiche Probe aber mit verdünnter Lauge zu behandeln. Es wird, wie man sich überzeugen wird, nur im letzteren Falle spontane Lösung auftreten. Wiederholt man den gleichen Versuch mit Tyrosin, einer in Wasser an sich schwer löslichen Aminosäure, so wird in beiden Fällen Lösung erfolgen: Tyrosin ist sowohl Säure als Base. Das gleiche Verhalten zeigen eine große Anzahl von anorganischen Stoffen, zumeist Abkömmlinge jener Elemente, die im periodischen System eine Mittelstellung zwischen den ausgesprochenen Säurebildnern und Basenbildnern einnehmen. Hierher gehört z. B. das Alu-

¹⁾ Sørensen, Biochem. Zeitschr. **21**, 253 (1909); **22**, 352 (1909). — Sørensen und Palitsch, ebenda **24**, 381 (1910). — Palitsch, ebenda **37**, 131 (1911).

miniumhydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$, ferner Zinnhydroxyd usw. Für uns sind die Zwitter organischer Herkunft von größerem Interesse. Es gehören in diese Reihe der nach Bredig als amphotere Elektrolyte bezeichneten Stoffe vorzüglich jene, die im Molekül sowohl Carboxyl- als auch Aminogruppen enthalten. Typische amphotere Elektrolyte und vor allem biologisch am wichtigsten sind die Aminosäuren und alle Substanzen, die aus diesen aufgebaut sind, wie die Peptone und Eiweiße. Die Konstitution einer Aminosäure, z. B. des Alanins:



begründet zugleich das Verhalten dieses Körpers als amphoterer Elektrolyt.

Nach der Theorie der Elektrolyte, die oben dargetan wurde, haben wir hier von vornherein zwei Dissoziationskonstanten zu erwarten, eine Säuredissoziationskonstante k_a und eine Basendissoziationskonstante k_b . Diese Voraussetzung trifft in der Tat zu. Die Größenordnung derselben ist selbstverständlich klein, doch müssen beide nicht etwa gleich sein. Wenn wir also einen amphoteren Stoff in reinem Wasser zur Lösung bringen, werden wir in der Regel keine neutrale Reaktion erhalten, sondern entweder eine schwach saure, die in einigen Fällen, wie bei Asparaginsäure, Glutaminsäure usw. einen ziemlich starken Grad annehmen kann oder aber eine alkalische, wie bei den basischen Aminosäuren (Histidin, Arginin, Lysin).

Die allgemeine Form eines amphoterer Elektrolyten vom Typus der Aminosäuren ist offenbar $(\text{H})-\text{R}-(\text{OH})$. Die beiden Dissoziationskonstanten aber besitzen die Formel

$$k_a = \frac{(\text{ROH})(\text{H}^+)}{(\text{HROH})} \quad \text{und} \quad k_b = \frac{(\text{RH})(\text{OH}^-)}{(\text{HROH})}$$

Bringen wir in die Lösung einer Aminosäure eine starke Säure, z. B. verdünnte Salzsäure, so wird die Ionisation im Sinne der linken Gleichung zurückgedrängt, im Sinne der rechten Gleichung dagegen befördert. Die entstehenden (OH) -Ionen werden durch die zugesetzten (H^+) -Ionen sofort neutralisiert und die Lösung wird reichliche Mengen an Kationen (RH) enthalten, die mit den Anionen der Salzsäure (Cl) ein Salz bilden: $(\text{RH})(\text{Cl})$.

Ceteris paribus treten in einer alkalisch gemachten Lösung einer Aminosäure Anionen vom Typus $(\text{R}\bar{\text{O}}\text{H})$ auf, und es entsteht bei Zusatz von NaOH das Salz $(\text{R}\bar{\text{O}}\text{H})(\text{Na})$. Folglich wandert der organische Rest des Salzes in einer sauren Lösung zur Kathode, in alkalischer hingegen zur Anode. Wie wir bereits wissen, ist die Dissoziation der Salze dieser schwachen Säuren und Basen sehr stark.

Der Grad der Dissoziation einer Aminosäure ist somit bei gegebenen Affinitätskonstanten eine Funktion der vorhandenen Acidität der Lösung. Andererseits wechselt die Art der Dissoziation, wenn wir, von einer ausgesprochen sauren Lösung ausgehend, mit Überschreitung des Neutralpunktes in das alkalische Gebiet übertreten. Statt der Kationen haben wir jetzt An-

ionen oder, besser gesagt, vorzüglich solche in Lösung. Bei diesem Übergange nimmt die Ionisation in $(RH)^+$ stetig ab, indes die Bildung von $(ROH)^-$ stetig zunimmt. Es erfolgt somit eine allmähliche Umladung des organischen Bestandteils von positiv in negativ und aus diesem Grunde muß dazwischen ein Stadium der minimalsten Ladung auftreten. Es handelt sich also für uns um das folgende Problem: Wie ist die Form dieser Dissoziationskurven beschaffen und welches sind die Bedingungen des Ladungsminimums? Diese letztere Frage interessiert uns hauptsächlich mit Rücksicht auf die Eiweißkörper als amphotere Elektrolyte, weil bei ihnen das Minimum an Ladung angesichts ihres kolloiden Charakters mit bedeutenden Änderungen physikalischer Natur, sog. Zustandsänderungen, verknüpft ist.

Ist die Gesamtkonzentration des amphoterer Elektrolyten $[A]$, die Konzentration der Anionen $[A^-]$, der Kationen $[A^+]$, des undissoziierten Anteils hingegen $x = ([A] - [A^-] - [A^+])$, so sind nach dem Massenwirkungsgesetz

$$[A^+] = \frac{k_a \cdot x}{[H^+]} \quad \text{und} \quad [A^-] = \frac{k_b \cdot x}{[OH^-]}$$

und folglich

$$x = [A] - \frac{k_a \cdot x}{[H^+]} - \frac{k_b \cdot x}{[OH^-]}$$

Ist $\varrho = \frac{x}{[A]}$, d. h. das Verhältnis $\frac{\text{undissoziierter Anteil}}{\text{Gesamtmenge}}$, das wir als Dissoziationsrest bezeichnen, so folgt für

$$\varrho = \frac{1}{1 + \frac{k_a}{[H^+]} + \frac{k_b \cdot [H^+]}{k_w}}, \quad (1)$$

wenn wir nämlich außerdem $[OH^-]$ durch $\frac{[H^+]}{k_w}$ ersetzen, was ja auf Grund der Dissoziationsgleichung des Wassers:

$$[H^+][OH^-] = k_w = \text{ca. } 10^{-14} \quad (2)$$

gestattet ist.

Den Maximalwert erreicht nun ϱ , der Dissoziationsrest, wenn der Nenner in (1) ein Minimum aufweist. Die Differentialrechnung (S. 51) ergibt, daß dies dann eintreffen wird, wenn

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{k_a}{k_b}. \quad (3)$$

Ein Minimum an Ladung, d. h. ein Maximum des undissoziierten Teiles tritt somit dann auf, wenn die Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxylionen im Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten stehen. Wir wollen diese (H^+) bei Ladungsminimum bestimmen. Da [nach (3)]

$$(H^+) = \frac{k_a}{k_b} (OH^-) \quad \text{und nach (2)} \quad (OH^-) = \frac{k_w}{(H^+)},$$

so ist

$$(H^+)^2 = \frac{k_a}{k_b} \cdot k_w$$

und

$$(H') = \sqrt{\frac{k_a}{k_b} \cdot k_w}.$$

Für diese (H') benützt Michaelis das Zeichen I , den Zustand selbst nennt man isoelektrischen Zustand.

Demnach ist

$$I = \sqrt{\frac{k_a}{k_b} \cdot k_w},$$

wo $I = (H)$ im isoelektrischen Zustand.

Für alle amphoteren Elektrolyte, bei welchen das Produkt $k_a \cdot k_b$ gleich ist, wird auch die Form der ρ -Kurve die gleiche sein, nur je nach der Größe von k_a und k_b , nach rechts oder links auf der Abszisse verschoben. Auf der letzteren tragen wir am besten nicht die unbequemen $[H']$ -Werte, sondern ihre Logarithmen $-\log [H'] = p_H$ auf, wie dies auch in unserer Kurve geschehen ist.

Ziehen wir den Elektrolyten nur als Säure in Betracht, so folgt aus Gleichung (1) für den Dissoziationswert

$$\rho_a = \frac{1}{1 + \frac{k_a}{[H']}};$$

betrachten wir ihn nur als Base, so haben wir für

$$\rho_b = \frac{1}{1 + k_b \cdot \frac{[H']}{k_w}}.$$

Interessiert uns der Verlauf des Dissoziationsgrades statt des Dissoziationsrestes, so ermitteln wir die Werte

$$\alpha = 1 - \rho_a \text{ für den Säuredissoziationsgrad}$$

und

$$\beta = 1 - \rho_b \text{ für den Basendissoziationsgrad.}$$

Dann ist

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{[H']}{k_a}} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{1 + \frac{k_w}{k_b \cdot [H']}}.$$

Wir sehen auch zugleich, daß der Grenzwert für α

$$\lim_{[H'] \rightarrow 0} \alpha = 1,$$

für β

$$\lim_{[H'] \rightarrow 0} \beta = 0$$

wird. Mit anderen Worten: Je größer wir die Alkalität machen, um so vollständiger erfolgt die Anionendissoziation und um so geringer wird die Menge der Kationen. Das Umgekehrte gilt für den Fall, daß wir die Acidität erhöhen.

Die Form der Säuredissoziationskurve wird somit ungefähr die nebenstehende Gestalt Abb. 65 besitzen. Kurve I gilt für einen Elektrolyten, dessen $k_a = 10^{-7}$ ist, Kurve II für einen anderen mit $k_a = 10^{-8}$. Analog könnten wir die vom isoelektrischen Punkt nach rechts aufsteigende Basendissoziationskurve konstruieren.

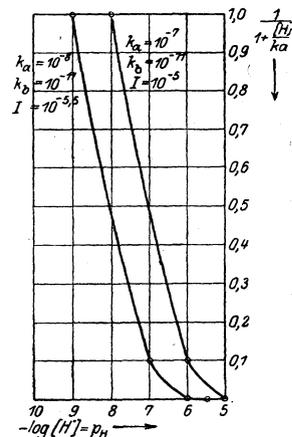


Abb. 65.

Je stärker der betreffende amphotere Elektrolyt als Säure ist und je schwächer als Base, desto mehr nach rechts wird der isoelektrische Punkt auf der Abszisse verschoben sein. Umgekehrt müssen stärkere Basen als Säuren einen mehr alkalischen isoelektrischen Punkt besitzen. Im ersteren Falle, bei größerem k_a , wird der Anstieg der Kurven bei kleineren p_H -Werten beginnen.

Methoden zur Messung der Affinitätskonstanten der Säuren und Basen¹⁾. Auf S. 179 wurde bewiesen, daß man die Dissoziationskonstante (Affinitätskonstante) einer Säure bzw. Base berechnen kann, sobald man im Besitz zweier experimentellen Daten, nämlich Λ_v und Λ_∞ ist. Λ_v bedeutet bekanntermaßen die molekulare Leitfähigkeit (d. h. die spezifische Leitfähigkeit \times Molekulargewicht) bei der Verdünnung v (d. h. 1 Mol in v Litern gelöst), wogegen Λ_∞ den Grenzwert dieser Leitfähigkeit bedeutet, wenn $v = \infty$ wird. Mit einem Worte, die Messung der Affinitätskonstante reduziert sich auf die Bestimmung zweier Leitfähigkeitsgrößen. Zu bemerken ist hier, daß die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, d. h. die sog. Grenzleitfähigkeit, durch Extrapolation ermittelt wird, indem man die Leitfähigkeiten bei immer zunehmenden Verdünnungen mißt und sodann nach bekannten Methoden extrapoliert. Die molekulare Leitfähigkeit ist bei den verschiedenen Elektrolyten eine Funktion der Verdünnung, wobei aber die Leitfähigkeitswerte unter sich nicht etwa der Verdünnung proportional sind. Oder, wenn Stoff A bei der Verdünnung v_1 den Wert Λ_1 besitzt, bei v_2 aber den Wert Λ_2 , so stehen bei Stoff B die entsprechenden Werte keineswegs im Verhältnis $\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}$. Die Leitfähigkeits-

kurven der verschiedenen Elektrolyten ändern sich zumeist ganz individuell. Bei guten Leitern ändert sich die Leitfähigkeit bei einer Verdünnung von 32 auf 1024 l in der Regel um 10 bis 40%, bei schwachen Leitern, zu denen die meisten organischen Säuren und Basen gehören, um 500 bis 600%. Freilich gibt es auch hier gewisse Regelmäßigkeiten, die sich auf einzelne Stoffgattungen, z. B. einwertige Salze usw. erstrecken, so daß sich einige praktische Regeln gut bewährt haben, so z. B. die Valenzregel von Ostwald bzw. die ebenfalls von diesem Forscher aufgestellte Regel, wonach alle organischen Säuren von gleicher Atomzahl angenähert dieselbe Grenzleitfähigkeit besitzen. Die so aufgestellten Tabellen, die außerdem durch Messungen von Euler, ferner Lund é n für verschiedene Temperaturen ergänzt worden sind, werden in der Praxis allgemein verwendet.

Technische Angaben über die Ausführung der nach Kohlrausch durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen müssen hier selbstverständlich unterbleiben. Diesbezüglich findet man eine leichte Orientierungsmöglichkeit bei Hamburger, ferner Ostwald - Luther, desgl. im Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden von Abderhalden²⁾.

Während also die Messung der Leitfähigkeiten, ferner die aus Leitfähigkeitsdaten ohne weiteres berechenbare Dissoziationskonstante bei relativ starken Säuren und Basen keine Schwierigkeiten verursacht, ist die Sachlage bei schwachen Säuren und Basen wesentlich verändert. Wie die obige Angabe besagt, ändert sich hier die Leitfähigkeit infolge langsam zunehmender

¹⁾ Vgl. H. Lund é n, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Stuttgart 1908.

²⁾ Ostwald - Luther, Physikochem. Messungen, Leipzig 1910. — Hamburger, Osmot. Druck und Ionenlehre, Wiesbaden 1902. — E. Abderhalden, Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden (erscheint neu).

elektrolytischer Dissoziation so enorm langsam, daß der Grenzwert bei $v =$ etwa 1000 lange nicht erreicht und eine Extrapolation noch nicht möglich ist. Hier ermittelt man die Leitfähigkeit nach dem auf S. 177 angegebenen Prinzip auf Umwegen, indem man sich auf die unabhängige Wanderung der Ionen stützt. Man bestimmt beispielsweise die Grenzleitfähigkeit der Essigsäure, indem man jene des essigsauren Natriums mißt, aus dem erhaltenen Wert die Grenzleitfähigkeit des Na-Ions abzieht und die des Wasserstoffions addiert. Die mathematische Gleichung ist z. B.:

$$\Delta_{\infty}\text{CH}_3\text{COONa} + \Delta_{\infty}\text{HCl} - \Delta_{\infty}\text{NaCl};$$

die Leitfähigkeit der beiden Chlorionen heben sich gegenseitig auf.

Die Essigsäure (S. 182) besitzt eine Dissoziationskonstante von $1,8 \cdot 10^{-6}$. Ist die betreffende Säure noch schwächer, die Dissoziationskonstante etwa kleiner als 10^{-7} , so bleibt auch dieser Weg ungangbar, weil die hydrolytische Dissoziation zu große Werte annimmt. Zuzufolge dieser ist das Salz in freie Säure und NaOH gespalten bzw. beim Salz einer schwachen Base in diese selbst und z. B. HCl. Die Elektrolyte NaOH und HCl aber besitzen sehr hohe Leitfähigkeiten und demzufolge würden die Werte für das Salz der schwachen Säure (Base) viel zu groß ausfallen. Betrachten wir als Beispiel das salzsaure Salz einer Base, z. B. von Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$), so wird die direkt beobachtete Leitfähigkeit M_v sich aus zwei Gliedern zusammensetzen, nämlich aus jener des ungespaltenen Salzes und aus der Leitfähigkeit der durch Hydrolyse abgespaltenen Salzsäure. Die bei dieser ebenfalls frei gewordene Base, hier in unserem Falle das Anilin, besitzt eine so geringe elektrolytische Dissoziation und damit auch Leitfähigkeit, daß diese im Vergleich zu der Leitfähigkeit der anderen zwei Bestandteile nicht in Betracht gezogen werden muß. Ist der Bruchteil von 1 Mol Anilinchlorhydrat, der in Anilin und HCl zerfällt, gleich x , so ist der Anteil der freien Salzsäure offenbar $(1 - x)$. Ist Δ_v die molekulare Leitfähigkeit des Salzes bei der Verdünnung v und Δ_{HCl} die der freien Salzsäure bei gleicher Verdünnung, so ist

$$M_v = (1 - x) \Delta_v + x \cdot \Delta_{\text{HCl}}.$$

Es ist ersichtlich, daß die gewöhnlichen Leitfähigkeitsmethoden hier versagen müssen, zumal die molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure viermal größer ist als die des Anilinsalzes. Aus der obigen Gleichung ergibt sich für

$$x = \frac{M_v - \Delta_v}{\Delta_{\text{HCl}} - \Delta_v}.$$

Diese Formel stammt von Walker. Wenn der Bruch lauter gut beobachtbare Größen enthielte, ließe sich der Hydrolysegrad x auf Grund dieser Gleichung sofort berechnen. Nun lassen sich M_v sowie Δ_{HCl} direkt bestimmen, denn ersteres ist die unmittelbar beobachtete Leitfähigkeit der Anilinsalzlösung, während Δ_{HCl} sich in einem besonderen, mit entsprechenden Salzsäurelösungen angestellten Versuch leicht ermitteln läßt. Schwieriger ist die Gewinnung der Größe Δ_v , da sie durch den direkten Versuch nicht ohne weiteres zugänglich, ist. Hier hat nun Bredig¹⁾ einen Kunstgriff eingeführt, in der Zurückdrängung der Hydrolyse bestehend. Es ist uns von früher her (S. 187) bekannt, daß diese durch einen Überschuß der Konzentration eines der Hydrolysenprodukte bewerkstelligt werden kann. Bredig kam nun auf den Gedanken, als solches Anilin hinzuzusetzen, welches aus dem Grunde

¹⁾ G. Bredig, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 191 (1894).

sehr geeignet ist, weil es selbst eine vernachlässigbare Eigenleitfähigkeit besitzt. Man setzt demnach der Lösung so lange Anilinbase zu, bis die anfangs sinkende Leitfähigkeit nicht mehr zurückgeht, d. h. bis sie trotz erneuerter Anilinmengen konstant geblieben ist. Die sich so einstellende Leitfähigkeit bei der Verdünnung v ist somit die molekulare Leitfähigkeit des Salzes, Δ_v , d. h. sie ist jetzt

$$M_v = \Delta_v \cdot v$$

Die folgende kleine Tabelle zeigt uns den Rückgang der Leitfähigkeit bis zur Konstanz bei zunehmenden Verdünnungen:

v	M_v	Δ_v^{64}	Δ_v^{32}	In der Kolonne M_v wurden die Verdünnungen (von $v = 64$ bis 1024) mit Wasser, bei Δ_v^{64} mit einer $1/64$ -norm. und bei Δ_v^{32} einer $1/32$ -norm. Anilinlösung vorgenommen. Wir sehen die Konstanz der entsprechenden Leitfähigkeitszahlen.
64	106,2	96,0	95,9	
128	113,7	98,2	98,1	
256	122,0	100,3	100,1	
512	131,8	101,5	101,4	
1024	144,0	103,3	103,3	

Nachdem auf diese Weise der Hydrolysegrad x ermittelt werden konnte, müssen wir nur noch eine Beziehung zwischen diesem und der Dissoziationskonstante k ausfindig machen, um diesen rechnerisch zu ermitteln. Zu diesem Zwecke bringen wir die Hydrolyse und das Massenwirkungsgesetz miteinander in Zusammenhang, d. h. leiten x aus letzterem ab. Das Massenwirkungsgesetz aber stellt folgende Forderung:

$$\frac{(\text{Anilin})^+ (\text{OH})^-}{(\text{Anilin})} = k_b$$

Statt der Ionen (Anilin) dürfen wir aber $n(1-x)$ setzen, wo n die Anzahl Mole pro Liter bedeutet, da sie ausschließlich dem nicht hydrolysierten Anilinsalz entstammen. Dagegen beträgt das undissoziierte (Anilin) $= nx$, weil es infolge der hydrolytischen Dissoziation entstanden ist. Somit haben wir:

$$\frac{n(1-x)(\text{OH})^-}{n \cdot x} = k_b$$

Andererseits aber ist $(\text{OH})^+ (\text{H})^- = k_w$. Die $(\text{H})^+$ aber beträgt abermals nx , d. h. genau soviel wie das undissoziierte (Anilin), da sie bei der Hydrolyse in äquivalenter Menge gebildet werden.

Demnach haben wir die Gleichung:

$$(\text{OH})^- (nx) = k_w$$

Durch Division erhalten wir:

$$\frac{k_b}{k_w} = \frac{n(1-x)(\text{OH})^-}{n^2 x^2 (\text{OH})^-} = \frac{(1-x)}{n x^2}$$

Da aber $n = \frac{1}{v}$ ist, so gilt die Beziehung:

$$\frac{k_b}{k_w} = \frac{(1-x)v}{x^2}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich bei Kenntnis von x k_b ohne weiteres berechnen.

Selbstverständlich gelten die gleichen Überlegungen, wenn es sich um die Ermittlung der Dissoziationskonstante k_a einer schwachen Säure handelt.

In diesem Falle wird man das Salz dieser mit einer starken Base, z. B. NaOH, herstellen und durch Zusatz eines Überschusses der schwachen Säure die Hydrolyse zurückdrängen.

Es gibt noch andere Methoden, um den Hydrolysegrad, d. h. die Konzentration der abgespaltenen Säure (bei Anilinchlorhydrat jene der abgespaltenen HCl x) zu ermitteln. Wir können vor allem die vorhandene Wasserstoffionenkonzentration messen. Ist die Konzentration (Gramm Äquivalente pro Liter) der HCl gleich x , so ist die (H^+) offenbar die gleiche, da die Wasserstoffionen nur der Salzsäure entstammen können. Um die (H^+) zu messen, stehen uns die oben S. 197 genannten Methoden zur Verfügung, nämlich die elektrometrische, katalytische und die Indicatorenmethode. Auch können wir in manchen Fällen zur Ermittlung des Hydrolysegrades die Menge der frei gewordenen schwachen Base (bzw. der schwachen Säure) bestimmen oder aber des nicht hydrolysierten Salzes. Je nach den gegebenen Möglichkeiten, die in den einzelnen Fällen von der Zugänglichkeit der betreffenden analytischen Bestimmungsmethoden abhängen werden, können wir diese oder jene Wahl treffen.

Die Bestimmungen der Säure- und Basendissoziationskonstanten amphoterer Elektrolyte stützen sich auf die gleichen experimentellen Methoden. Wir betrachten hier den amphoteren Körper gleichzeitig als schwache Säure und Base und stellen das eine Mal sein Salz mit HCl, das andere Mal aber mit NaOH in Lösung her. In beiden Fällen wird sodann der Hydrolysegrad nach der Methode von Walker - Bredig ermittelt und wie oben k_a bzw. k_b berechnet. Messungen an amphoteren Körpern der Eiweißchemie (Aminosäuren, Polypeptide usw.) haben insbesondere Winkelblech, Euler, ferner Kanitz ausgeführt, ersterer nach Walker - Bredig. H. Lundén hat hier auf einen leicht behebaren Fehler aufmerksam gemacht. Die Säurenaturen der Asparaginsäure und Glutaminsäure, die beide Aminosäuren mit zwei Carboxylgruppen vorstellen, sind zu stark, um bei der Hydrolyse ihrer Natriumsalze die Eigenleitfähigkeit der frei gewordenen zwei Säuren vernachlässigen zu dürfen. Sie sind nämlich merklich ionisiert. Er hat somit zum Ausgleich der von Winkelblech begangenen Ungenauigkeit einen diesbezüglichen Korrektionsfaktor angewandt, der jedesmal berücksichtigt werden muß, sobald k_a des amphoterer Elektrolyten, d. h. die saure Dissoziationskonstante $> 10^{-5}$. Bei der Asparaginsäure beträgt diese bei 25° $1,5 \cdot 10^{-4}$ (siehe Tabelle S. 206).

Wir verlassen nunmehr das Gebiet der verdünnten Lösungen, bemerken jedoch, daß wir auf eine allgemeine Theorie der Lösungen zurückkommen werden, sobald wir erst in kolloidchemische Betrachtungen eingedrungen sind. Einiges sei aber bereits hier vorausgeschickt. Wir haben die verdünnten Lösungen in die große Gruppe der Dispersoide eingeordnet, weil sie sich durch Verteilung einer Substanz, des gelösten Stoffes, in einer zweiten, im Lösungsmittel, ergeben. In dieser Hinsicht, was also den dispersen Charakter betrifft, stimmen sie mit den grobdispersen Systemen und den kolloiden Lösungen überein. Es sei jedoch betont, daß diese Übereinstimmung möglicherweise in vielen Fällen über eine rein äußerliche, physikalische, nicht hinausgeht. Wir haben bereits früher des öfteren erwähnt, daß in den wahren Lösungen nach aller Wahrscheinlichkeit nicht einfache physikalische Verteilungssysteme vorliegen, sondern daß zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel chemische Bindungen herrschen, so daß der Lösungsprozeß, die Solva-

Säure- und Basendissoziationskonstante der amphoteren
Elektrolyte.

	25°	
	k_a	k_b
Heteroxanthin	$4,2 \cdot 10^{-11}$ (bei 40°)	$1,2 \cdot 10^{-13}$ (bei 40°)
Xanthin	$1,2 \cdot 10^{-10}$ (bei 40°)	$4,8 \cdot 10^{-14}$ (bei 40°)
Theobromin	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,8 \cdot 10^{-14}$ (bei 40°)
Methylglycerin	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
Leucin	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$
Glycin	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$
α -Alanin	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$5,1 \cdot 10^{-12}$
Arsenige Säure	$6,10 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-14}$
β -i-Asparagin	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$1,53 \cdot 10^{-12}$
Theophyllin	$1,69 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$
Histidin	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$
Paraxanthin	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-14}$ (bei 40°)
Phenylalanin	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Tyrosin	$4 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$
Leucylglycin	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-11}$
Alanylglycin	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Glycylglycin	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-11}$
o-Aminobenzoessäure	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-12}$
p-Aminobenzoessäure	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-12}$
m-Aminobenzoessäure	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-11}$
Asparaginsäure	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-12}$

tation (bei Wasser als Lösungsmittel: Hydratation) als chemischer Vorgang aufgefaßt werden muß. In dieser Beziehung würden sich somit wahre Lösungen von größeren dispersen Systemen oftmals wesentlich unterscheiden, obgleich es auch sicherlich unter letzteren Fälle gibt, die gerade infolge von Solvatationserscheinungen sich den wahren Lösungen merklich nähern. Der Materie wurde hier ein weiter Spielraum gelassen, und wir sind heute noch keineswegs in der Lage, die einzelnen Fälle immer voneinander zu halten. Aus diesem Grunde müssen wir uns hauptsächlich auf Tatsachen stützen, die wir direkt beobachten können, geschehe dies makroskopisch oder, wenn möglich, mit Hilfe feinerer Mittel, wie des Ultramikroskops. Als Ergebnis dieser direkten Wahrnehmungen aber dürfen wir den Befund hinstellen, daß wir in wahren Lösungen nur eine einzige Phase unterscheiden können, indes die kolloiden und erst recht die gröber dispersen Systeme sich durch die Anwesenheit mehrerer Phasen auszeichnen. Nicht immer sind wir aber in der Lage, die Anwesenheit mehrerer Phasen optisch zu erkennen, und zwar aus rein zufälligen Ursachen (wiederum optischer Art), wie z. B. bei den Eiweißsolen. In diesem Falle kommen uns andere Beobachtungen zu Hilfe, wie die allen kolloiden Systemen eigenen Zustandsänderungen (Hitzekoagulation, Aussalzung usw.), die indirekt auf den mehrphasigen Charakter des Sols schließen lassen.

Es bleibt also vorläufig unentschieden, ob die mehrphasigen Systeme sich durch den Mangel einer Hydratation von den wahren Lösungen unterscheiden oder ob der Unterschied in dieser Beziehung, wie bei so manchen anderen Erscheinungen, nur ein gradueller ist. Diese letzte Möglichkeit ist jedenfalls die größere. Ferner wäre noch, wenn man streng logisch vorgehen will, zu bedenken, daß die Voraussetzung eines homogenen Systems bei der Annahme einer Diskontinuität der Materie, die täglich mehr und mehr Unterlagen gewinnt, überhaupt unmöglich ist. Selbst ein homogenes Gas büßt diese

seine Eigenschaft ein, wenn wir uns in die molekularen Dimensionen begeben und erscheint dann als zweiphasiges System, gebildet von den Gasteilchen und dem leeren Raum bzw. dem Weltäther. Wieviel mehr gilt diese Überlegung von den wahren Lösungen. Es könnten ja heute oder morgen optische Hilfsmittel gefunden werden, um selbst den mehrphasigen Charakter der wahren Lösungen nachzuweisen, eine Möglichkeit, die durch die Methode der Röntgendurchleuchtung der Krystalle durch Laue (S. 128) an der Schwelle steht.

Heute aber dürfen wir die beiden Arten von dispersen Systemen auf Grund ihrer „Phasigkeiten“ unterscheiden. Mehrphasige Systeme müssen demnach nachweisbare Grenzflächen besitzen, welche die beiden Phasen, nämlich die disperse Phase und das Dispersionsmittel, voneinander trennen und die durch Berührung der beiden Oberflächen gebildet werden. Die Grenzfläche tritt somit bei grobdispersen Systemen und kolloiden Lösungen in den Vordergrund, und dies wird sofort begreifbar, wenn wir die ungeheure Ausbildung der beiden sich berührenden Oberflächen, die bei höheren Dispersitätsgraden erreicht werden, berücksichtigen. Unsere nächste Aufgabe ist es, auf die Erscheinungen an diesen Grenzflächen einzugehen, die mit einer der Grundlagen für das Verständnis mehrphasiger, d. h. auch kolloider Systeme, bilden.

7. Die Erscheinungen an Grenzflächen.

Wir haben auf S. 109 die Oberflächenspannung als eine Kraft geschildert, die als Folge der Kohäsivkräfte in einer Flüssigkeit aufgefaßt werden muß und deren Größe von der Natur der Berührungsfläche Flüssigkeitsoberfläche—Außenwelt abhängig ist. Demgemäß variiert sie, je nachdem wir sie gegen den eigenen Dampf, Luft, Flüssigkeiten, die feste Glaswand oder aber gegen andere feste Körper usw. messen. Da in jedem einzelnen Fall die Adhäsionskraft der betreffenden Flüssigkeit zum berührenden Stoff verschieden ist, wird sowohl die Oberflächenspannung als auch die Oberflächengestalt wechseln.

Auch vom energetischen Gesichtspunkte aus läßt sich die Oberflächenspannung definieren, wie dies bereits auf S. 109 auseinandergesetzt wurde. Danach ist die Oberflächenenergie

$$E = \omega \cdot \sigma,$$

wenn ω die Größe der Oberfläche, σ aber die Oberflächenspannung bedeutet. Von diesen beiden Faktoren der Oberflächenenergie dürfen wir, ähnlich wie wir es bei anderen Energiearten machen, den einen, nämlich ω , als Kapazitätsfaktor, den anderen, σ , aber als Intensitätsfaktor bezeichnen. Die Oberflächenspannung ist daher numerisch die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit. Nun werden wir in der Energielehre vernehmen, daß eine energetische Änderung nur dann zu erwarten ist, wenn sich in einem abgeschlossenen System Unterschiede in der Größe des Intensitätsfaktors einstellen. Ein Wärmestrom entsteht nur in dem Falle, wenn ein Temperaturunterschied zwischen zwei Teilen eines Systems besteht, wobei dann die Wärme vom Orte der höheren nach dem Orte der geringeren Temperatur „fließt“. Die Temperatur ist bei der Wärmeenergie der Intensitätsfaktor. Ein Unterschied in den Wärmekapazitäten zweier Körper genügt nicht, um einen Wärmeausgleich in Form eines Wärmestromes herbeizuführen. Analog könnten wir dies auch für die elektrische Energie usw. nachweisen. Bei der Oberflächenenergie verhält sich die Sache auf den ersten Blick etwas anders als bei diesen Energiearten, denn hier führt einerseits ein Unterschied

in der Größe der Oberflächenspannung zu einem Ausgleich der Oberflächenenergie, andererseits aber strebt auch die Oberfläche einer Flüssigkeit aus bekannten molekularkinetischen Gründen sich zu verkleinern. Man denke immer nur an die Erscheinung, wie sich kleine Flüssigkeitstropfen zu vereinigen suchen, ferner aus kleineren Krystallen eines Stoffes durch Verdampfung und Kondensation größere Krystalle entstehen. Die Kapazitätsfaktoren der anderen Energiearten sind demgegenüber weniger verwandelbare Größen¹⁾. Demgemäß können wir hier bei der Oberflächenenergie auf zwei Möglichkeiten zählen: es kann eine Herabsetzung der Oberflächenenergie durch eine Änderung (Verminderung) von σ herbeigeführt werden, ferner durch eine Oberflächenkontraktion. Das Bestreben nach beiden Vorgängen ist vorhanden. Daß sich σ zu vermindern trachtet, ergibt sich fast von selbst aus dem Umstand, daß die Oberflächenspannung ausschließlich an der Oberfläche der Flüssigkeit existiert, nicht aber in ihrem Innern, so daß also die Spannung der Grenzschicht stets einem steilen Abfall gegenübersteht und den Wert im Innern, d. h. Null, zu erreichen trachtet. Da aber die Oberflächenspannung nicht in der Lage ist, dieses Bestreben ohne weiteres zu befriedigen, wird sie dies auf anderem Wege erreichen, sobald ihr Gelegenheit dazu geboten wird. Dies erfolgt durch Änderung der Konzentration der in der Flüssigkeit gelösten Stoffe in der Grenzschicht, eine Erscheinung, die man als Adsorption bezeichnet hat. Zu den Äußerungen der Oberflächenkontraktion aber gehören die obenerwähnten Erscheinungen der Vereinigung der Tropfen und Krystalle zu Gebilden größerer Dimensionen mit kleineren Oberflächen, ferner Vorgänge, die wir in der Kolloidchemie antreffen und in die Kategorie der Zustandsänderungen einordnen, zu welchen wir die Ausflockungen, Aussalzen usw. rechnen müssen. Auch die Zusammenballung makroskopisch sichtbarer Teilchen zu größeren Aggregaten gehört in dieses Gebiet der Oberflächenkontraktionen, eine unter dem Namen Agglutination bekannte Erscheinung usw.

Die Adsorption.

Wir betrachten zunächst den Fall, daß eine Lösung an ihren eigenen Dampfraum grenzt, so daß dieser also bloß Dampf des Lösungsmittels enthält. Es läßt sich nun mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen (S. 431) nachweisen, daß sich die Oberflächenspannung σ mit der Konzentration c der Lösung ändert, wenn sich der osmotische Druck p mit der Oberflächengröße ω ändert. Die Betrachtung eines einfachen Kreisprozesses ergibt nämlich die Gleichung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial \omega},$$

welche die soeben erwähnte Beziehung darstellt. Statt der Konzentration c haben wir hier vorläufig das Volumen v . Wollen wir c als Variable einführen, so gelangen wir zur Gleichung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \omega} \quad (1)$$

Die Konzentration ist allgemein = Mole pro Volumeinheit, also bei der Auflösung von n Molen $\frac{n}{v}$. In unserem Falle jedoch wird infolge der An-

¹⁾ Immerhin ist auch diesbezüglich zu berücksichtigen, daß z. B. die Wärmekapazität eines Stoffes sich mit der Temperatur verändert, usw.

reicherung der Oberfläche mit gelöstem Stoff, also infolge der Adsorption, das Innere der Lösung pro Volumeinheit etwas weniger als n Mole enthalten und zwar $\frac{n - u\omega}{v}$, wenn nämlich die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge u beträgt. Demnach wäre

$$c = \frac{n - u\omega}{v}$$

und der partielle Differentialquotient von c nach v (n, u, ω sind in diesem Falle konstant!)

$$\frac{\partial c}{\partial v} = -\frac{n - u\omega}{v^2}$$

Der partielle Differentialquotient (n, u, v konstant!)

$$\frac{\partial c}{\partial \omega} = -\frac{u}{v}$$

Setzen wir diese Werte für $\frac{\partial c}{\partial v}$ und $\frac{\partial c}{\partial \omega}$ in (1) ein, so erhalten wir

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{-(n - u\omega)}{v^2} = \frac{\partial p}{\partial c} \cdot \frac{u}{v},$$

oder

$$c \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c} = -u \cdot \frac{\partial p}{\partial c}.$$

Da aber die Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration, $\frac{\partial p}{\partial c}$, auf Grund der S. 161 abgeleiteten Gültigkeit der Gasgesetze für verdünnte Lösungen gleich RT (1 Mol) sein muß, so folgt daraus für

$$u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}.$$

Wir sehen aus dieser nach W. Gibbs und J. J. Thomson abgeleiteten Gleichung, daß bei positivem $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$, d. h. bei einer Zunahme der Oberflächenspannung mit steigender Konzentration u negativ ist, daß somit die Oberfläche weniger gelösten Stoff enthält, als das Innere der Lösung. Umgekehrt: sinkt die Oberflächenspannung mit der Konzentration, so reichert sich die Oberfläche mit der gelösten Substanz an. Diese letztere Erscheinung wird als positive, die erstere hingegen als negative Adsorption bezeichnet. Benützt man den Begriff Adsorption schlechtweg, so wird stets die positive Adsorption verstanden.

Anders ausgedrückt: Stoffe, welche die Oberflächenspannung σ einer Flüssigkeit gegen ihren Dampf erniedrigen, werden adsorbiert.

Diese Gleichung erhielten wir unter der thermodynamisch abgeleiteten Voraussetzung, daß sich die Oberflächenspannung mit der Konzentration ändert, wenn dies der osmotische Druck der Lösung mit der Größe der Oberfläche ebenfalls tut, welche Bedingung die Änderung der Konzentration mit der Oberflächengröße bereits implicite enthält. Die Gültigkeit der Gleichung

für praktische Fälle wird also davon abhängen, ob mit der Konzentrationsänderung in einer Lösung die gesetzmäßige Beeinflussung des osmotischen Druckes die dominierende Stellung für die Eigenschaften derselben behauptet, oder ob andere Faktoren überwiegen und die Bedeutung der osmotischen Änderung überdecken. Wir haben ja früher vernommen, daß der osmotische Druck wohl eine wesentliche Rolle spielt, sobald wir eine Lösung gegen eine semipermeable Wand, jenseits deren sich reines Lösungsmittel befindet, dialysieren lassen, daß er aber im übrigen schon gegen den Binnendruck, der in einer Flüssigkeit herrscht, verschwindend klein ist. In der Tat liegt der Fall so, daß die Änderungen des letzteren mit der Konzentration an Bedeutung für die Eigenschaften der Lösung und auch für die Oberflächenspannung überwiegen können, so daß also die oben geführte Ableitung wiederum nur eine für ideale Fälle berechnete ist, in welchen die gelösten Stoffe den idealen Lösungsgesetzen von van t' Hoff, die wiederum aus den Gesetzen für ideale Gase abgeleitet wurden, Folge leisten.

Die Beeinflussung der Oberflächenspannung durch gelöste Stoffe.

Wir haben soeben vernommen, daß die Stoffe adsorbiert werden, welche die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels herabsetzen. Die spannungserhöhenden Stoffe dagegen werden negativ adsorbiert. Hinzuzufügen wäre noch die Regel von Gibbs, nach welcher eine kleine Menge gelösten Stoffes die Oberflächenspannung wohl stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen kann. Denn im letzteren Falle würde die Oberfläche gegenüber der inneren Lösung ärmer an gelöster Substanz sein, welche Verarmung aber nur recht wenig betragen kann, selbst für den Fall, daß die Oberfläche nur reines Lösungsmittel enthält. u kann somit nur einen kleinen Wert besitzen, folglich auch $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$.

Ist dagegen die Adsorption positiv, so kann unter besonders günstigen Umständen die ganze gelöste Menge in die Oberflächenschicht gehen, was mit einer erheblichen Spannungserniedrigung verbunden sein wird.

Nunmehr interessiert uns die Frage, wie die einzelnen Stoffarten die Oberflächenspannung σ der Flüssigkeiten, in erster Linie des Wassers, beeinflussen, wobei wir offenbar die Angaben über statische Oberflächenspannungen berücksichtigen werden (siehe S. 114), da die dynamischen noch kein Gleichgewicht vorstellen. Wir untersuchen demgemäß die Abhängigkeit des σ von der Konzentration der Lösung.

Man hat bei diesen Untersuchungen zwei Arten von Substanzen finden können: solche, welche die Oberflächenspannung des Wassers wesentlich erniedrigen (oberflächenaktive Stoffe) und Substanzen, die keinen besonderen Einfluß auf σ ausüben (oberflächeninaktive Stoffe).

Oberflächeninaktiv sind z. B. die anorganischen Salze, welche σ des Wassers im geringen Grade erhöhen.

Stoffe, die selbst eine kleine Oberflächenspannung besitzen, wie flüssige Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, flüssiges Ammoniak, erniedrigen σ des Wassers. Die mit großer Oberflächenspannung, z. B. konzentrierte Schwefelsäure, geschmolzene Ätzalkalien usw., erhöhen es.

Sehr aktiv sind die niederen Fettsäuren (im Gegensatz zu ihren Alkalisalzen) und sehr stark erniedrigen die Seifen, d. h. die Alkalisalze der höheren Fettsäuren (Stearate, Oleate usw.). Stark aktiv sind ferner eine Anzahl von organischen Substanzen, wie Alkohole, Aldehyde, Ester, Amine usw.

Die folgenden Kurven (Abb. 66) zeigen die Beeinflussung des σ des Wassers durch einige Stoffe. Hinzuzufügen ist, daß die höheren, z. B. sechswertigen Alkohole, Hexosen (Zuckerarten), Disaccharide, ferner die Aminosäuren oberflächeninaktiv sind.

Das oben abgeleitete Gesetz, wonach

$$u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}$$

war, verlangt nun, daß bei einem großen Wert von $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$, d. h. bei starker Änderung der Spannung mit der Konzentration, u beträchtliche Werte annehme, daß somit eine bedeutende Adsorption erfolge. Die experimentelle Prüfung, ob eine Flüssigkeitsoberfläche sich mit gelöstem Stoff angereichert hat, ist aber mit großen Schwierigkeiten verbunden. Durchführbar ist sie nur dann, wenn man die Oberfläche nach Erzeugung starker Schäume, die enorm vergrößerte Oberflächen darstellen, untersucht, d. h. den Schaum und den nicht schäumenden Teil der Lösung analysiert. In der Tat hat man einige Prüfungen dieser Art ausgeführt, z. B. eine wässrige Amylalkohollösung untersucht, die sehr stark schäumt, und dabei festgestellt, daß der Schaum an Amylalkohol konzentrierter war als die Lösung [Miß Benson¹⁾].

In vielen Fällen äußert sich die Adsorption eines gelösten Stoffes durch die Entstehung fester Häute an der Oberfläche der Lösung, z. B. bei einigen Farbstoffen, wie Methylviolett, Krystallviolett, Fuchsin, bei Peptonen usw. Diese Stoffe erniedrigen die Spannung des Wassers, werden daher adsorbiert und die Bildung der festen Häute an der Oberfläche ist ein Vorgang sekundärer, größtenteils noch unbekannter Art: Man spricht hier allgemein von „irreversiblen Änderungen“, denen der Stoff in der Oberflächenschicht ausgesetzt ist und die, wie nachgewiesen wurde, nicht auf Oxydationsphänomenen beruhen.

Es hat sich ferner ergeben, daß bei der Berührung einer Flüssigkeitsoberfläche mit einem fremden Gas statt des eigenen Dampfes der Flüssigkeit diese an der Flüssigkeitsoberfläche verdichtet, d. h. adsorbiert wird, was sowohl im positiven, als auch im negativen Sinne geschehen kann. Maßgebend für den betreffenden Fall ist der Umstand, ob die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit steigendem Partialdruck des Gases zu- oder abnimmt. Im ersteren Fall ist die Adsorption negativ, d. h. die Oberfläche ist an Gas ärmer als der übrige

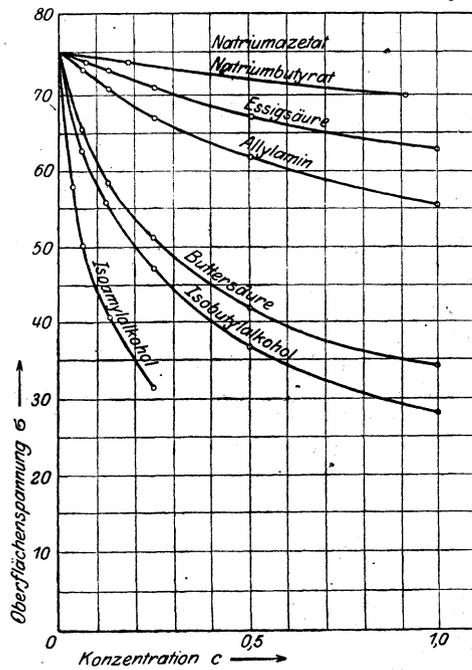


Abb. 66.

¹⁾ Miß Benson, Amer. Journ. of phys. Chemie 7, 532 (1903).

Teil des Gasraumes; im letzteren Falle dagegen wird Gas an der Oberfläche verdichtet.

Viel häufiger aber ist der Fall, in welchem ein Gas an der Oberfläche eines mit dem Gasraum sich berührenden festen Stoffes verdichtet wird. Daß auch hier Oberflächenspannungsänderungen ausschlaggebend sind, steht allem Zweifel fern, obgleich die Oberflächenspannung der festen Stoffe keineswegs so klar demonstrierbar und meßbar ist, als die der Flüssigkeiten. Dennoch sprechen viele Momente für die Existenz einer solchen. Zunächst rein molekularkinetische Betrachtungen, die wir bereits früher angestellt haben, sodann auch gewisse Beobachtungen, wie z. B. die ebenfalls schon oben erwähnte Tendenz kleiner Krystalle sich zu größeren Krystallen zu vereinigen, eine Umwandlung, die mit Oberflächenverkleinerung verbunden ist.

Die außerordentlich große adsorbierende Fähigkeit gewisser fester Stoffe mit großer Oberfläche für Gase ist hinlänglich bekannt. Zu ihnen gehört in erster Linie die Holzkohle, der Meerschaum usw. Es ist heute eine in chemischen Laboratorien eingebürgerte Methode durch starke Abkühlung von Holzkohle, etwa mit flüssiger Luft, ein starkes Vakuum zu erzeugen. Sie rührt von Dewar her. Diese Adsorptionswirkung gehorcht ähnlichen Gleichgewichtsgesetzen, wie die sogleich zu erörternde Adsorption gelöster Stoffe durch feste Körper, z. B. Blutkohle, Talkum, Kaolin usw. Bei diesen durch Forscher wie Joulin¹⁾ Chappuis²⁾ u. a. gemachten Beobachtungen ergab sich die interessante Regel, daß die Adsorption der Gase durch eine bestimmte feste Oberfläche um so leichter erfolgt, je leichter sich dasselbe verdichten läßt. Während also Wasserstoff oder gar Helium schwer adsorbierbar sind, erfolgt eine leichte Adsorption von Gasen wie Ammoniak, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd usw. Mit steigender Temperatur nimmt die adsorbierte Menge ab, eine Erscheinung, die mit der positiven Wärmetönung des Adsorptionsvorganges innig zusammenhängt.

Die Adsorption in Lösungen.

Von allen Adsorptionsvorgängen sind jene am besten studiert, bei denen ein gelöster Stoff durch eine feste Oberfläche, die in der Lösung ausgebreitet ist, adsorbiert wird. Es kommt hier demnach die Beeinflussung der Oberflächenspannung des betreffenden Lösungsmittels gegen diese feste Oberfläche durch den gelösten Körper in Frage. Es ist nicht zu verwundern, daß dieser Fall am meisten interessiert, da er von großer praktischer Bedeutung und auch für den Biologen von eminenter Wichtigkeit ist. Die Berührung fester Phasen mit Lösungen gehört ja mit zu den gewöhnlichsten physikochemischen Systemen des Zellmilieus und folglich die hieran sich knüpfenden Adsorptionswirkungen zu den häufigsten Vorgängen im lebenden Organismus. Freilich ergeben sich hier bei experimentellen Forschungen die gleichen Schwierigkeiten, unter denen alle Versuche mit lebenden Zellen und Geweben zu leiden haben und die vornehmlich in der Unzugänglichkeit des Forschungsobjektes beruhen. Weil also ein Eindringen in lebende Zellen unmöglich ist, bleiben zwei Wege offen: entweder beschränkt man sich auf indirekte Schlußfolgerungen deduktiver Art oder, der interessantere Weg, man stellt physikochemische Modelle im Reagensglase her und überträgt mit mehr oder weniger Erfolg die gemachten Befunde auf das Milieu der lebenden Zellen. In diesem Sinne wird auch das Adsorptions-

¹⁾ Joulin, *Annales de Chim. et de Phys.* (5) **22**, 397 (1881).

²⁾ Chappuis, *Wiedem. Annalen* **8**, 1 (1879); **12**, 161 (1881); **19**, 21 (1883).

problem behandelt, das heute vorderhand aus einer Kette noch offener Fragestellungen zusammengesetzt ist.

Als Adsorbens wurde am häufigsten Blutkohle, ferner auch Stoffe wie Kieselsäure, Kieselgur, dann Gespinnstfaser, wie Seide, Wolle, Baumwolle, auch Casein usw. gewählt, als Adsorbendien die mannigfaltigsten Substanzen. Da sich die Adsorptionsgleichgewichte mit einer außerordentlich großen Geschwindigkeit einstellen, da ferner das Gleichgewicht von der Temperatur sehr wenig abhängig ist, ergibt sich eine sehr einfache Arbeitsmethode: die Lösung, deren Gehalt an Adsorbendum genau bekannt ist und z. B. a g-% enthält, wird mit dem Adsorbens in der Regel bei Zimmertemperatur geschüttelt, sodann filtriert und der Gehalt des Filtrates an Adsorbendum abermals ermittelt. Wurden x g-% adsorbiert, so ist dieser nachträgliche Gehalt offenbar $(a - x)$ g-%. Man pflegt sodann bei den Berechnungen x durch m , d. h. mit der Gewichtsmenge des verwendeten Adsorbens zu dividieren, so daß $\frac{x}{m}$ die pro Gramm

Adsorbens adsorbierte Menge bedeutet. Vergleicht man jedoch die Adsorptionsfähigkeit verschiedener Stoffe bei Anwendung des gleichen Adsorbens, so kann man, sofern letzteres stets in der gleichen Menge anwesend ist, alle x -Werte auf diese konstante Menge beziehen. In diesem Falle kann daher die Division mit m unterbleiben, indem man diese Menge $m = 1$ setzt.

Bei den Messungen, die man insbesondere H. Freundlich¹⁾ zu verdanken hat, haben sich mehrere wichtige und weittragende Ergebnisse gezeigt. Zunächst hat sich die Adsorption als ein reversibler Gleichgewichtsvorgang entpuppt. Jeder Konzentration der gelösten Substanz entspricht eine ganz bestimmte adsorbierte Menge, vorausgesetzt, daß die Menge des Adsorbens konstant ist und daß die gleiche Versuchstemperatur beobachtet wird. Es ist, entsprechend jeder wahren Gleichgewichtsreaktion für das Gleichgewicht einerlei, ob es auf diesem oder jenem Wege erreicht wird. Lassen wir bei der doppelten Konzentration adsorbieren und verdünnen nachträglich auf halbe Konzentration, so beträgt x ebensoviel, als hätten wir gleich von vornherein die halbe Konzentration versucht. Somit haben wir das Recht von einem Adsorptionsgleichgewicht zu sprechen. Hier ist allerdings zu erwähnen, daß manche Stoffe, insbesondere Farbstoffe, ein diesem Gesetz widersprechendes Verhalten aufweisen, doch liegt hier die Ursache in einer irreversiblen Änderung des Farbstoffmoleküls, hervorgerufen durch das Adsorbens. Wahrscheinlich spielen in den meisten Fällen chemische Bindungen zwischen Adsorbens und Adsorbendum mit, so daß man von einer Fixierung des adsorbierten Stoffes reden kann, ein Vorgang, welcher insbesondere beim Anfärben der Gespinste verwirklicht wird.

Weitaus die meisten Substanzen jedoch ergeben ein wahres Adsorptionsgleichgewicht und wir erinnern uns hier sogleich an das Massenwirkungsgesetz, welches bekanntlich eine zahlenmäßige Behandlung von Gleichgewichtsvorgängen erlaubt. Wir haben hier bei der Adsorption offenbar ein Gleichgewicht, welches sich zwischen den einerseits von der Lösung zur Oberfläche des Adsorbens diffundierenden und andererseits von der Oberfläche in die Lösung dringenden Molekülen der gelösten Substanz einstellt. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit beiderseits gleich, d. h. diffundieren in der Zeiteinheit nach beiden Richtungen gleich viele Moleküle, so muß sich ein Gleichgewichtszustand einstellen.

¹⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physikal. Chemie 57, 375 (1907).

Ähnliche Gleichgewichtszustände, die sich im Gegensatz zur im homogenen System verlaufenden elektrolytischen Dissoziation usw. in heterogenen Systemen einstellen, sind alle sog. Verteilungen. Es kann sich irgendein Stoff zwischen einem Lösungsmittel und dem Gasraum verteilen; die Verteilung eines Stoffes ist aber ebensogut zwischen zwei Flüssigkeiten möglich. Die Adsorption endlich erscheint, wenigstens auf den ersten Blick, als die Verteilung eines gelösten Körpers, des Adsorbendum, zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Stoff, dem Adsorbens. Wir wollen ganz kurz alle die genannten Fälle in Augenschein nehmen und sie mit der Adsorption vergleichen.

Das Absorptionsgesetz.

Wir betrachten zunächst den Fall, in welchem ein gasförmiger Stoff, der sich über einer Flüssigkeit, die ihn zu lösen befähigt ist, befindet und fragen nach den Bedingungen des Gleichgewichtes, das sich zwischen Lösung und Gasraum einstellt. Es wird offenbar dann eintreten, wenn die pro Zeiteinheit aus der Lösung entweichende Molekülzahl der pro Zeiteinheit aus dem Gasraume in die Flüssigkeit wandernden Molekülzahl gleich ist. Voraussetzung für die Berechtigung dieser Annahme ist aber, daß der molekulare Zustand in Lösung sowohl als auch in Gasform der gleiche ist. Würde sich beispielsweise jedes gelöste Molekül beim Entweichen aus der Lösung in mehrere Teile spalten, so könnte diese Überlegung keine Gültigkeit mehr haben. Nennen wir nun p den osmotischen Druck der Lösung, P den Gasdruck bzw. Partialdruck der gelösten Substanz im Gaszustande, so gilt die Gleichung

$$p = k \cdot P,$$

wo k eine Konstante bedeutet. Statt den entsprechenden Drucken dürfen wir auch die mit ihnen proportionalen Konzentrationen einführen, die wir c bzw. C nennen wollen und wir erhalten

$$c = k C.$$

War der ursprüngliche %-Gehalt der Lösung a g, von welchem x g-% in den Gaszustand übergangen, so gelangen wir zur Gleichung

$$x = k(a - x),$$

da $C = (a - x)$ und $c = x$ sein muß.

In Worten ausgedrückt: es ist das Verhältnis der Konzentrationen des gelösten und des gasförmigen Anteils ein konstantes, unabhängig von der absoluten Menge der Flüssigkeit. Dies aber besagt, daß sich die Substanz zwischen der Lösung und dem Gasraum nach einem konstanten Verhältnis verteilt. k ist der Löslichkeitskoeffizient des in Rede stehenden Stoffes. Erhöht man den Außendruck P und damit auch die Konzentration des Stoffes im Gasraum, so wird sich mehr von ihm auflösen, aber immer bleibt das Verhältnis des gelösten zum ungelösten Anteile k . Wir ersehen in diesem Gesetz, das wir das Henrysche Absorptionsgesetz nennen, die bereits früher erörterte Tatsache, wonach sich ein gasförmiger Stoff in einer Flüssigkeit seinem Partialdruck proportional auflöst und ersehen darin nur einen Sonderfall des allgemeinen Massenwirkungsgesetzes, welches seinerseits immer dann zum Ausdruck gelangt, wenn zwei entgegengesetzte, reversible Vorgänge (Reaktionsgeschwindigkeiten) ins Gleichgewicht kommen.

Der Verteilungssatz.

Die zweite der erwähnten Möglichkeiten war die Verteilung einer in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten löslichen Substanz. Denken wir z. B. an die Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und Äther, ein in der Praxis sehr häufiger Fall. Auch hier gelten die gleichen kinetischen Überlegungen, sofern auch hier der Molekularzustand in beiden Lösungsmitteln derselbe ist und wir kommen wieder zur Beziehung, wonach

$$x = k(a - x),$$

wenn $(a - x)$ die Konzentration der Substanz in einem und x im anderen Lösungsmittel bedeutet. Auch hier gilt diese Gleichung unbekümmert der absoluten Mengen der beiden Flüssigkeiten. k ist hier der Teilungskoeffizient. Die folgende Tabelle¹⁾ zeigt die Verteilung der Bernsteinsäure zwischen Wasser und Äther:

x	$a - x$	$k = \frac{x}{a - x}$
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4

Anders liegt der Fall, wenn der Molekularzustand des betreffenden Stoffes in beiden Lösungsmitteln ungleich ist. Nernst untersuchte die Verteilung der Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol, in welcher letzterem die Säure Doppelmoleküle bildet, während in wässriger Lösung einfache Moleküle vorhanden sind. In diesem Falle stimmt der einfache Teilungssatz nicht mehr, weil die Geschwindigkeit der aus dem Benzol in das Wasser trachtenden Moleküle mit dem Quadrate der Konzentration des Stoffes im Benzol proportional ist, während jene der in umgekehrter Richtung begriffenen Moleküle im Verhältnis der ersten Potenz der wässrigen Konzentration steht. Jedes aus dem Benzol in das Wasser diffundierende Molekül erfährt ja eine Zerteilung. Ist die benzolische Konzentration (x) , die wässrige dagegen $(a - x)$ so gilt die Beziehung:

$$x^2 = k(a - x) \quad \text{und} \quad \frac{x}{\sqrt{a - x}} = k.$$

Die nebenstehende Tabelle zeigt uns die Befunde von Nernst.

x	$(a - x)$	$\frac{x}{(a - x)} = k$	$\frac{x}{\sqrt{a - x}} = k$
0,0150	0,242	0,062	0,0305
0,0195	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,970	0,030	0,0293

Wollen wir die Beziehungen, wie sie beim Absorptionsgesetz und im einfachen Verteilungssatz zwischen beiden Konzentrationen bestehen, analytisch-geometrisch darstellen, so erhalten wir, wie die Abb. 67 zeigt, eine Gerade, die mit der Abszisse Winkel bilden, deren Tangente $= k$ ist.

Je steiler die Gerade läuft, um so größer ist das Verhältnis der Verteilung, d. h. um so höher der numerische Wert von k .

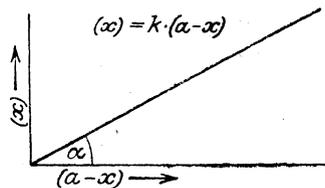


Abb. 67.

¹⁾ Aus Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart 1913, S. 526.

Im Falle des Nernstschen Verteilungssatzes gilt diese lineare Beziehung offenbar nicht mehr, denn die Gleichung

$$x = k \sqrt{a - x}$$

repräsentiert eine Parabel. Die Größe der Parabelkrümmung hängt hier von der Größe von k ab. Wir verstehen zugleich, daß mit steigendem a , d. h. der Anfangskonzentration in der Flüssigkeit I, die von der Flüssigkeit II gelöste Menge relativ immer geringer wird, entsprechend der Parabelgestalt, deren Tangenten stetig abnehmende Winkel besitzen.

Die Adsorptionsisotherme.

Im Gegensatz zu den früher erörterten zwei Fällen, in denen man durch Bestimmung der Konzentration der in beiden Medien (Flüssigkeit-Gasraum, Flüssigkeit-Flüssigkeit) die Verteilung des gelösten Stoffes leicht ermitteln kann, stehen bei der Adsorption, d. h. Verteilung zwischen Flüssigkeit und Grenzfläche letzterer mit einem festen Adsorbens, diesbezüglich gewisse Schwierigkeiten im Weg, über die man sich Klarheit verschaffen muß. Die Konzentration der Lösung am Adsorbendum, d. h. am gelösten Stoff, läßt sich auch hier ohne Schwierigkeit feststellen, nicht jedoch die Konzentration der Oberfläche. Wenn sich z. B. Essigsäure in wässriger Lösung zwischen Wasser und Blutkohle verteilt hat, d. h. ein Adsorptionsgleichgewicht erreicht wurde, so sind wir nur in der Lage zu bestimmen, welche Menge aus etwa 1 ccm der Essigsäurelösung beim Schütteln mit der Kohle verschwunden ist, wir sind aber nicht imstande, eine bestimmte Oberflächeneinheit der Grenzfläche auf ihren Gehalt an Essigsäure unmittelbar zu untersuchen. Ist nun die Oberflächenaktivität von der Konzentration des Adsorbendum unabhängig, so bedeutet dies keine größere Schwierigkeit, weil wir dann die Oberfläche einer bestimmten Kohlemenge, z. B. eines Gramms, als Einheit einsetzen und alle Konzentrationen auf diese unveränderliche Menge beziehen dürfen. In diesem Falle hätten wir, wie bereits erwähnt wurde, die aus der Lösung verschwundene Menge x mit m , der Gewichtsmenge Tierkohle, zu dividieren.

Unlösbar wird aber diese Schwierigkeit dann, wenn die wirksame Oberfläche mit der absoluten Konzentration der Essigsäure sich verändert, wenn diese beispielsweise bei 1% nicht mehr dieselbe ist wie bei 10% Essigsäuregehalt. Da wir ja nicht die wirkliche Grenzflächenkonzentration ermitteln, sondern die aus einem bestimmten Volumen der Lösung verschwundene Menge, so können wir uns von den Konzentrationsverhältnissen an der Oberfläche in Wirklichkeit kein Bild entwerfen. Wir wollen nunmehr prüfen, welche Gesetzmäßigkeiten sich bei den experimentellen Untersuchungen über die Adsorption ergaben.

Die schon erwähnten Untersuchungen von Freundlich zeigten, daß hier bei der Adsorption aus einer Lösung ein ähnliches Gesetz gültig ist, wie bei der schon früher untersuchten Adsorption eines Gases durch eine feste Oberfläche, nämlich die sog. Adsorptionsisotherme. Diese lautet:

$$x = k(a - x)^{\frac{1}{n}},$$

in welcher Gleichung a , x und k die gleiche Bedeutung wie früher besitzen. $\frac{1}{n}$ dagegen ist ein echter Bruch, welcher bei den untersuchten Substanzen meistens nur innerhalb recht enger Grenzen sich bewegt.

Die erwähnte Gesetzmäßigkeit wird in Wirklichkeit nur dann erfüllt, wenn $\frac{1}{n}$ unabhängig von der Anfangskonzentration a der Lösung ist. Die Prüfung der Gleichung ergab jedoch keine unbedingte, sondern eine bloß annähernde Erfüllung dieser Forderung.

Zunächst bemerken wir, daß die Gleichung analytisch-geometrisch wieder eine Parabel darstellt (Abb. 68). Wir sehen, daß bei größeren absoluten Konzentrationen, d. h. höheren Abzissenwerten relativ weniger adsorbiert wird, weil dies durch die Krümmung der Parabel bedingt wird. Die etwa vorhandene oder fehlende Konstanz von $\frac{1}{n}$ sieht man dieser geometrischen Abbildung äußerlich nicht an; wohl aber erhält man auf Grund der geometrischen Abbildung Auskunft sowohl hierüber als auch über die Größe von n sowie k in unmittelbarster Form, wenn man die Gleichung der Adsorptionsisotherme logarithmiert. Denn dann erhält man:

$$\log x = \frac{1}{n} \cdot \log(a - x) + k.$$

Dieser Gleichung aber entspricht, falls man für die eine Variable $\log x$, für die andere wieder $\log(a - x)$ einsetzt, offenbar eine Gerade, deren Richtungskoeffizient $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}$ ist, indes k den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse darstellt. Ist das Gesetz der Adsorptionsisotherme richtig, gibt die Gleichung $x = k \cdot (a - x)^{\frac{1}{n}}$ die herrschenden Verhältnisse wieder, so entspricht die logarithmierte Gleichung einer Geraden; wenn nicht, so erhält man statt einer Geraden andere undefinierbare Gebilde. Die Kurven in Abb. 69 zeigen uns einige Fälle dieser Art, und wir sehen, daß die Adsorptionsisotherme nahezu erfüllt ist. Der Umstand, daß die Linien einander nahezu parallel zu liegen kommen, beweist, daß $\frac{1}{n} = \operatorname{tg} \alpha$ nahezu überall gleich ist.

Was nun die Abhängigkeit der Adsorption von der Natur der gelösten Substanz betrifft, so fand Freundlich bei seinen Untersuchungen die Theorie von Gibbs bestätigt, wonach jene Stoffe adsorbiert werden, welche die Oberflächenspannung des Lösungsmittels gegen das Adsorbens erniedrigen. Danach wurden in Wasser durch Kohle sehr schwach positiv, evtl. sogar negativ adsorbiert: die dissoziierten anorganischen Salze, Säuren und Basen, ferner stark hydroxylhaltige organische Stoffe, wie Zucker usw. Mäßig bzw. sehr stark werden adsorbiert: die meisten organischen Stoffe, vor allem aber die aromatischen Verbindungen und Farbstoffe, Alkaloide usw. In organischen Lösungsmitteln ist die Adsorption bedeutend niedriger als in

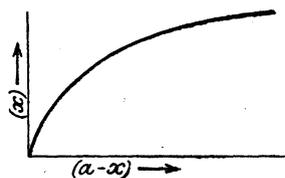


Abb. 68.

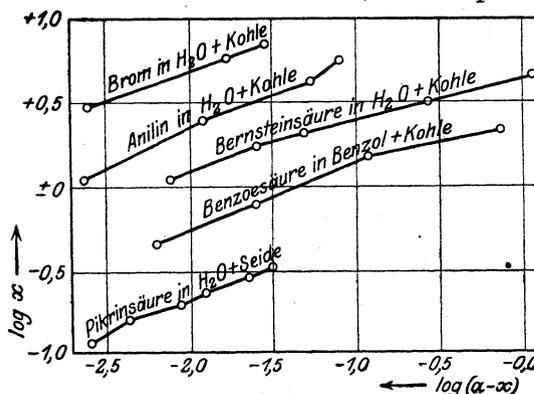


Abb. 69.

Wasser. Ferner wurde gefunden, daß die Reihenfolge, in welchem die Stoffe adsorbiert werden, von der Natur der festen Phase, also vom Adsorbens wenig abhängig ist.

Es hat sich aber andererseits ergeben, daß man mit der mechanischen Erklärung der Adsorption im Sinne des Gibbschen Theorems unmöglich auskommen kann. Zunächst stellte es sich bei Untersuchungen von Lachs und Michaelis¹⁾ heraus, daß die Adsorption der stark dissoziierten Stoffe, vornehmlich der Neutralsalze durch die Anwesenheit von Wasserstoff- und Hydroxylionen sehr stark beeinflußt wird. Ferner ergaben die Forschungen von Abderhalden und Fodor²⁾, daß oberflächeninaktive Stoffe, wie Kohlehydrate und Aminosäuren usw. durch Tierkohle aus ihrer wässrigen Lösung ganz bedeutend adsorbiert werden. Diese Tatsachen lassen sich mit der Theorie der mechanischen Adsorption allein nicht erklären. Auf die Versuche von Lachs und Michaelis soll etwas später eingegangen werden; was die Arbeiten von Abderhalden und Fodor betrifft, so mögen sie hier Erörterung finden.

Zunächst zeigte sich, daß die Aminosäuren mit Ausnahme des Glykokolls, welches überhaupt nicht und des Alanins, das sehr schwach adsorbiert wird, durch Tierkohle sehr stark aufgenommen werden, noch stärker aber die Polypeptide bzw. parallel mit der Anzahl ihrer Bausteine. Die gleiche Erfahrung, nämlich Zunahme der Adsorptionsfähigkeit mit steigender Molekularverketzung, fanden die Autoren auch bei den Zuckerarten bestätigt.

Bemerkenswert ist auch die Form der Adsorptionsisotherme bei diesen Stoffen.

Als Beispiel möge folgende Tabelle angeführt werden:

Leucin, siehe auch Abb. 70 und 71.

Konzentration in Proz. (a)	Adsorbierte Menge in Proz. (x)	a - x	Adsorbierte Menge in Proz. von der urspr. Menge
1,850 g	0,598 g	1,252	32,5
0,925	0,401	0,524	43,5
0,696	0,356	0,340	51,2
0,463	0,237	0,226	51,3
0,2786	0,141	0,136	51,0
0,221	0,107	0,113	49,0

Glycyl-l-leucin, siehe auch Abb. 70 und 71.

1,91 g	0,744	1,166	39,0
1,0	0,488	0,511	49,0
0,955	0,496	0,459	52,0
0,477	0,286	0,191	59,5
0,400	0,235	0,165	58,5
0,318	0,198	0,120	61,5

Wir sehen, daß in sämtlichen hier vorkommenden Fällen das Verhältnis von $x : (a - x)$ von einer bestimmten Konzentration angefangen ein konstantes wird und demzufolge auch die Prozentzahlen der letzten Kolumne. Diese steigen zuerst, da bei niederen Konzentrationen relativ mehr adsorbiert wird, bleiben sodann stehen. Man erkennt, daß diese Konstanz von $x : (a - x)$ nichts anderes als den Verteilungssatz vorstellt, so daß wir zum Schluß ge-

¹⁾ Lachs u. Michaelis, Kolloidzeitschr. 9, 275 (1911).

²⁾ Abderhalden u. Fodor, Fermentforschung 2, 74 (1917).

langen müssen, daß bei diesen Stoffen die Adsorption bei genügend hoher Verdünnung dem Verteilungssatz gehorcht.

Ferner ergaben Versuche bei Traubenzucker und Tierkohle folgendes: bei 10 g Kohle pro 100 ccm Flüssigkeit bemerkt man noch keine Konstanz von $\frac{x}{a-x}$, wohl aber bei 20 g Kohle. Wir sehen ferner, daß die Verdopplung

der Kohlemenge bei hohen Konzentrationen der Zuckerlösung für x von großer Bedeutung ist: die adsorbierte Menge verdoppelt sich; je geringer aber die Konzentration wird, um so weniger fällt die Vermehrung der Kohle ins

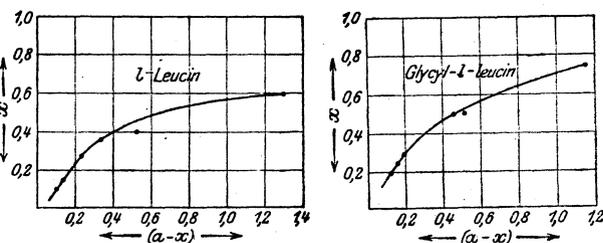


Abb. 70.

Gewicht, bei ganz großen Verdünnungen ist die adsorbierte Menge bei einfacher und doppelter Kohlenmenge nahezu gleich.

Selbstverständlich wird die logarithmierte Isotherme in allen erwähnten Fällen keine Gerade sein können, sondern die typische Gestalt in Abb. 71 besitzen. Da bei hohen Verdünnungen der Verteilungssatz gilt, somit die Gleichung

$$x = k(a - x),$$

so ist hier der Exponent $\frac{1}{n}$ in 1 übergegangen, was zur Folge hat, daß die logarithmierte Isotherme an jener Stelle mit der Abszisse einen Winkel von 45° einschließt, weil ja $\text{tg } 45^\circ = 1$. Die Adsorptionsisotherme gilt hier also nur

höchstens in ganz kleinen Intervallen, innerhalb welcher $\frac{1}{n}$ konstant bleibt.

Die sich über weite Konzentrationsgebiete erstreckende logarithmierte Isotherme

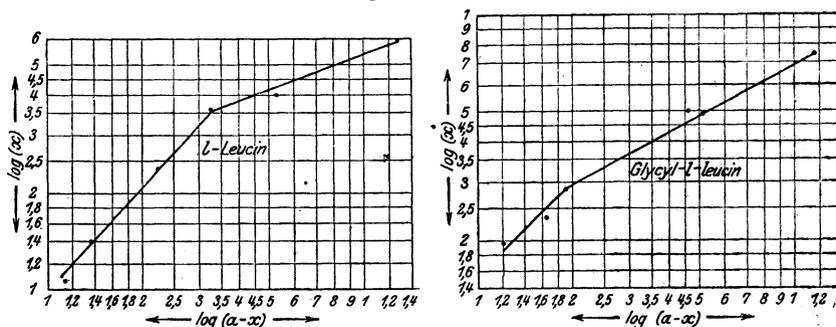


Abb. 71.

aber besitzt die aus der Abbildung hervorgehende konvexe Gestalt und endigt, wie gehört, mit einer Neigung von 45° .

Welche Schlußfolgerungen lassen sich aus diesen Tatsachen ableiten? Zunächst einmal die, daß in der Verteilung einer gelösten Substanz zwischen Flüssigkeit und Gasraum, Flüssigkeit I und Flüssigkeit II, Flüssigkeit und festem Adsorbens kein Wesensunterschied besteht. Während wir aber, wie schon erwähnt wurde, in den zwei erstgenannten Fällen Volumkonzentrationen messen, sind wir bei der Adsorption nicht in der Lage, analog die Oberflächenkonzentrationen zu messen.

tration zu ermitteln. Wir wissen demnach nicht, ob die **Oberflächeneinheit** bei hohen Konzentrationen durch die gleiche Kohlenmenge dargeboten wird, wie bei weniger hohen, was allem Anscheine nach nicht zutrifft. Es muß vielmehr angenommen werden, daß bei großen Konzentrationen infolge der gegenseitigen Beeinflussung der adsorbierten Teilchen der Wert der bei genügend großen Verdünnungen wirksamen **Einheitsoberfläche** nicht mehr der gleiche bleibt, somit keine **Einheitsoberfläche** mehr. Aus diesem Grunde wird die aus dem gleichen Flüssigkeitsvolumen verschwundene Teilchenmenge eine größere Kohlenmenge in Anspruch nehmen als zuvor bei niedriger Konzentration, was zur Folge hat, daß eine bestimmte Gewichtsmenge des Adsorbens weniger adsorbiert. Ist jedoch ein großer Überschuß an letzterem vorhanden, so werden die Teilchen genügend viel Grenzfläche vorfinden und die gegenseitige Beeinflussung wird somit wegfallen. Natürlich hängt die Adsorbensmenge, die diesen Anforderungen entspricht, d. h. den Verteilungssatz zur Geltung kommen läßt, von der Adsorptionsfähigkeit der Substanz ab. Ist diese gering, so wird die konstant bleibende **Einheitsoberfläche** offenbar bei geringeren Kohlemengen liegen als bei einer großen Adsorptionsfähigkeit. Bei Glycyl-l-leucin genügten z. B. 10 g Kohle pro 100 ccm, indes diese Menge beim bedeutend adsorptionsfähigeren l-Leucylglycin noch nicht ausreichte, um den Verteilungssatz durchscheinen zu lassen usw.

Es sei beiläufig bemerkt, daß von Arrhenius, ferner später von G. C. Schmidt¹⁾ mathematische Methoden gesucht worden sind, um die oben erwähnte Adsorptionsisotherme durch andere, allgemeiner gültige zu ersetzen, ohne aber daß dieses Ziel wirklich erreicht werden konnte. Es würde uns jedoch viel zu weit führen, die Gesichtspunkte der Verfasser, sowie den Gültigkeitsbereich ihrer Gleichungen zu diskutieren.

Die gegenseitige Beeinflussung der kleinsten Teilchen in einem beliebigen System ist für uns nicht mehr neu. Wir fanden diese Erscheinung schon bei den Gasen vor, wo die Gültigkeit des **Boyleschen Gesetzes** bei hohen Drucken versagt. Wir haben gesehen, daß die **Kompressibilität** gegenüber niedrigen Drucken abnimmt, was wir auch so formulieren könnten, daß die **Volumeneinheit** bei hohen Drucken nicht die **Volumeneinheit** bei niederen Drucken ist. Analog sahen wir bei den Gesetzen der verdünnten Lösungen, daß alle Gesetze, die osmotischen sowohl als auch die elektrolytischen, bei höher werdenden Konzentrationen ihre Gültigkeit einbüßen. An diesen Fall anknüpfend wollen wir hier auf eine Bemerkung von Wo. Ostwald²⁾ zurückgreifen (siehe auch S. 180), wonach zwischen dem Verdünnungsgesetz von **NOYES**, welches ein viel größeres Konzentrationsintervall beherrscht als dasjenige von **WILH. OSTWALD**, und der Adsorptionsisotherme gewisse Analogien formalen Charakters bestehen.

Vorhergehend sei wieder daran erinnert, daß die neuere Forschung für die Lösungen eine Verbindung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel annimmt, ohne jedoch auf eine genaue Definition der Art dieser Bindung einzugehen. Die ältere Theorie hat mit **MENDELEJEV**, ferner **JONES** stöchiometrisch wohldefinierte Hydrate angenommen (siehe S. 217), wogegen man heute mehr von „kontinuierlichen Solvatisierungen“ spricht, chemischen oder gar stöchiometrischen Beziehungen aber keine Bedeutung zuschreibt, wenigstens in den typischen Fällen nicht. Insbesondere gelangte **BOUSFIELD** zum Schluß, daß die Hydratation eines Ions mit wachsender Verdünnung bis zur völligen Ionisation stetig zunimmt. Betrachten wir das schon vorher erwähnte Verdünnungs-

¹⁾ G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **74**, 689 (1910); **77**, 641 (1911).

²⁾ Wo. Ostwald, Kolloidzeitschr. **9**, 189 (1911).

gesetz von Noyes¹⁾, welches die Abhängigkeit der elektrolytischen Dissoziation, also Ionisation, von der Verdünnung zum Ausdruck bringt:

$$c(1 - \gamma) = k(c\gamma)^r \quad (c = \text{Konzentration, } \gamma = \text{Dissoziationsgrad}).$$

Eine geringe Umformung bringt diese Gleichung auf die Form:

$$c\gamma = k'(c - c\gamma)^p \quad \left(k' = \frac{1}{k}; \quad p = \frac{1}{r}\right).$$

Die Analogie mit der Adsorptionsisotherme muß nicht erst betont werden. Danach könnte man die Ionisation als eine sog. Adsorptionszersetzung auffassen. Wenn nämlich eine chemische Verbindung von der Form AB in A und B gespalten wird, weil einer der beiden Bestandteile, oder gar beide, herausadsorbiert werden, so bezeichnen wir diesen Vorgang als Adsorptionszersetzung. Als klassisches Beispiel für eine solche dient die von van Bemmelen gefundene Zersetzung von Kaliumsulfat durch Braunstein als Adsorbens, welches aus dem Salz das Kaliumoxyd herauszuadsorbieren imstande ist unter Zurücklassung der Schwefelsäure. Freilich fehlen uns noch alle genaueren, d. h. begrifflich gestützten Vorstellungen über die Art und Weise dieser Adsorptionszersetzung. Die Analogie mit dem Beispiel van Bemmelen ist nämlich rein äußerlich und beide Fälle lassen sich nicht zur Deckung bringen. Dort haben wir es mit der Zersetzung des Adsorbendum zu tun, bei der elektrolytischen Dissoziation dagegen würde das Adsorbens einer solchen unterliegen. Denn nach der Darstellung Bousfields hätten wir uns die Dissoziation nach folgendem Schema vorzustellen (Abb. 72):

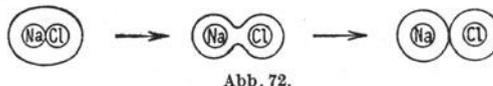


Abb. 72.

Danach würde die primäre Hydratationshülle um den Molekulkern (in unserer Sprache: wässrige Adsorptionsmembran) infolge der fortschreitenden Hydratation auseinandergesprengt werden, was mit der Bildung von mit Hydrathüllen umgebenen Atomkernen identisch wäre.

Es ist nicht in Abrede zu stellen, daß die erwähnte Analogie mehr darstellen muß, als eine bloß formale Übereinstimmung, wenn uns auch noch die Begriffe für die präzisere Beschreibung dieses Zusammenhanges fehlen. Jedenfalls handelt es sich hier um Gesetze ganz allgemeiner Gültigkeit, als deren Spezialfälle die Adsorption, Hydratation usw. erscheinen. Wo Ostwald führt als Analogien zwischen der Adsorption und Dissoziation folgende Eigenschaften an: die Existenz einer Grenzleitfähigkeit und eines Adsorptionsmaximums; Schwanken des Exponenten der Adsorptionsisotherme und des Verdünnungsgesetzes innerhalb enger Grenzen. Die geringe Abhängigkeit beider Vorgänge von der Temperatur, ihre Reversibilität und das Abweichen beider Gesetzmäßigkeiten bei höheren Konzentrationen. Wir hätten zu diesen Auseinandersetzungen Ostwalds noch hinzuzufügen: die Gültigkeit des Verteilungssatzes (d. h. des Exponenten = 1) bei starken Verdünnungen für beide Prozesse. Bekanntlich gilt bei der elektrolytischen Dissoziation für starke Verdünnungen das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachsten Form bzw. das aus diesem unmittelbar abgeleitete Verdünnungsgesetz von Wilh. Ostwald (siehe S. 180).

Jetzt müssen wir nur noch die Frage beantworten, woher dieser Widerspruch zum Gibbsschen Gesetz herrührt und wieso auch Stoffe durch Kohle usw. adsorbiert werden, welche die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft nicht oder nur sehr wenig, in manchen Fällen sogar im erhöhenden Sinne

¹⁾ Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 31 und 33.

verändern. Es müssen also noch andere Ursachen für die Adsorption existieren, als rein mechanische und thermodynamisch ableitbare. Wir müssen hier auf die Erfahrungen über die Adsorption der dissoziierten Stoffe, der ionisierten Salze, eingehen. Vorher jedoch wollen wir uns noch mit der Frage nach den elektrischen Vorgängen an Grenzflächen befassen.

Es sei schon hier vorweggenommen, daß für die Adsorption nicht nur rein mechanische, sondern auch elektrische Kräfte, d. h. Potentialdifferenzen maßgebend sein müssen, ja einige Beobachtungen sprechen auch für die Beteiligung chemischer Kräfte. Es sei aus der schon erwähnten Arbeit von Abderhalden und Fodor folgende Beobachtung angeführt.

Zunächst ist schon viel früher die Möglichkeit einer Adsorptionsverdrängung¹⁾ festgestellt worden. Wird ein Adsorbens mit einem Adsorbendum beladen und das so vorbehandelte Adsorbens in die Lösung eines zweiten adsorbierbaren Stoffes gebracht (wir wollen annehmen, daß sich beide Stoffe in einem und demselben Lösungsmittel lösen), so verdrängt der zweite Stoff den ersten teilweise, und zwar nach älteren Beobachtungen nach Maßgabe seiner eigenen Adsorptionsfähigkeit. Auffallend ist nun diese Verdrängung bei den Peptiden. Ein höhermolekulares Polypeptid vermag ein niedrigeres oder gar eine Aminosäure zu verdrängen, doch wird vom hochmolekularen bei dieser Gelegenheit bedeutend mehr adsorbiert, als wenn es allein in Lösung ist. In manchen Fällen wird sogar bei genügenden Verdünnungen die gesamte Menge des höheren Peptids adsorbiert, indes vom in der gleichen Lösung anwesenden minder hohen viel weniger aufgenommen wird, als wenn es sich allein in Lösung befindet. Die Gesamtadsorption, an der adsorbierten Gesamtstickstoffmenge gemessen, ist somit in diesen Gemischen bedeutend erhöht, nicht aber die Menge an Aminostickstoff. Diese verschwindet in der gleichen Menge, als wären beide Stoffe allein anwesend. Dies wäre in Einzelfällen a priori insofern nicht weiter wunderbar, weil doch das höhere Peptid, von welchem mehr adsorbiert wird, an Aminostickstoff ärmer ist als die molekular niedrigere Peptidsubstanz, doch ist die jedesmalige genaue Übereinstimmung der aus den Einzeladsorptionen berechneten Aminostickstoffwerte mit den aus der Mischung ermittelten auffallend und zwingt uns zur Ansicht, eine chemische Beteiligung der Aminogruppe bzw. der mit ihr äquivalenten Carboxylgruppe (d. h. einer der beiden reaktionsfähigen Gruppen einer Aminosäure oder eines Peptids) bei der Adsorption anzunehmen. Die folgende Tabelle möge hier beleuchtend wirken:

Substanz und Konzentration	nach erfolgter Adsorption durch Tierkohle von 10 ccm Filtrat verbrauchte Mengen an			
	ccm n/8 NaOH (nach Sørensen) (Bestimmung des Amino-N)		ccm n/100 Schwefelsäure (nach Kjeldahl) (Bestimmung des Gesamt-N)	
	gef.	Ber.	gef.	Ber.
l-Leucin 0,696%	1,36	—	26,00	—
Glycyl-l-leucin 1%	1,36	—	54,40	—
Beide zusammen in gleicher Konzentration	2,78	2,72	72,80	80,40
Glycyl-l-leucin 0,318%	0,32	—	10,00	—
l-Leucylpentaglycylglycin 0,8% Beide zusammen in gleicher Konzentration	0,47	0,51	18,56	36,60

¹⁾ Masius, Inaug.-Dissertation. Leipzig 1908. — Michaelis und Rona, Biochem. Zeitschr. 15, 196 (1908).

Gegenwärtig sind wir freilich noch nicht in der Lage, über die Art dieser Beteiligung nähere Angaben zu machen, doch lassen die letzten Beispiele durchblicken, daß es sich hierbei nur um eine chemische Bindung, wenn auch nicht in bestimmten, d. h. stöchiometrischen Verhältnissen handeln kann. Wir nennen sie Adsorptionsverbindungen, und eine solche steht schon aus dem Grunde außerhalb jeder stöchiometrischen Betrachtung, weil sie durch Affinitäten gebildet wird, die erst mit zunehmendem Dispersionsgrade, d. h. wachsender spezifischer Oberfläche, entbunden werden. Während die gewöhnlichen Affinitätskräfte ihr Dasein den gegenseitigen Beziehungen der Atome innerhalb des Moleküls verdanken, wirkt hier bei der Adsorption das Molekül als ein Ganzes, d. h. insbesondere die Teilchengröße, der Ladungssinn usw. Daß die Adsorptionsverbindungen unter Umständen recht lose sein können, geht schon aus dem Umstande hervor, daß sie mit Änderungen der letztgenannten Eigenschaften vernichtet werden (siehe die folg. Kapitel).

Potentialdifferenzen an der Grenze zweier Phasen.

Überall in der Natur sehen wir das Bestreben der Kräfte oder Energien verschiedener Intensitäten sich auszugleichen, mit der Tendenz, den Intensitätsunterschied auf den Wert Null zu bringen. Ist der Ausgleich durch Umstände besonderer Art gehemmt, so werden sich Potentialdifferenzen zwischen den Kräften einstellen, die den Energieintensitätsunterschieden entsprechen und sich unter Umständen, durch geeignete Anordnungen, messen lassen. So lehrt uns u. a. die Elektrochemie, daß Konzentrationsunterschiede zweier Systeme an einem gelösten Stoff das Auftreten elektrischer Potentialdifferenzen bedingen. Diese Quelle der elektrischen Kräfte ist eine ungleichmäßig verbreitete, denn der Kontakt zweier Phasen ungleicher Konzentrationen ist eine außerordentlich häufige und gibt Anlaß zur Entstehung der sog. Kontaktelektrizität, durch die ja in letzter Hinsicht auch die Ionen hervorgerufen werden.

Um ein ganz einfaches System dieser Art zu beleuchten, denken wir uns eine metallische Oberfläche, etwa in Gestalt einer Silberplatte, in die verdünnte Lösung eines Silbersalzes getaucht. Wir gewinnen durch diese Anordnung ein zweiphasiges System, in welchem beide Phasen — die Silberplatte sowohl als auch die Lösung — metallisches Silber neben Silberionen enthalten. Die Konzentration des ersteren ist an der Silberoberfläche eine gewaltige, in der Lösung hingegen eine ganz verschwindend geringe, indes für die Ionen das Umgekehrte gilt.

Trotz des bedeutenden Konzentrationsunterschiedes von Silberionen an der Oberfläche des Silbers und in der Lösung wird ein Ausgleich unmöglich sein, da sich das Silber in der Flüssigkeit nicht auflösen vermag. Es bleibt also das Bestreben übrig, diesen Unterschied auszugleichen, damit aber dürfen wir auf das Vorhandensein einer Potentialdifferenz gefaßt sein, was auch in der Tat zutrifft. Wir können diese Potentialdifferenz auch wie folgt herleiten: Wenn Silberionen aus der Platte in Lösung gehen sollen, so müssen sie sehr große Mengen positiver Ladung aus der Platte mitnehmen, wie wir wissen 96 540 elektrostatische Einheiten pro Grammion Ag, dafür aber die gleiche Menge freier negativer Ladung in der Platte zurücklassen. Da sich aber die entgegengesetzten elektrischen Ladungen mit ungeheurer Kraft anziehen, so wird durch sie die Lösungsmöglichkeit gehindert bzw. bloß bis zu einem ver-

schwindend kleinen Grade verwirklicht. Es ist von vornherein klar, daB dieses L6sungsbestreben um so gr6Ber sein muB, je weniger Silberionen in der L6sung vorhanden sind, weil das Konzentrationsgef6lle dann um so gr6Ber ist. Es stehen sich folglich zwei Kr6fte gegen6ber: der L6sungsdruck (Nernst) des Silbers einerseits und der osmotische Druck der Silberionen in der L6sung andererseits. Mit der Berechnung des Potentials aus diesen beiden Gr6Ben nach Nernst besch6ftigen wir uns in der Elektrochemie (siehe S. 464).

An der Grenzfl6che von Silber und Silberl6sung werden wir nach Helmholtz eine elektrische Doppelschicht anzunehmen haben. An dem 6uBersten Teil der Silberoberfl6che haben wir uns n6mlich eine Schicht freier positiv geladener Silberionen vorzustellen, die jedoch in ihrem Austritt durch die genannten elektrostatischen Kr6fte gehindert werden; hinter dieser 6uBersten Schicht aber eine zweite mit der gleichhohen negativen Ladung, die durch ihre elektrische Zugwirkung diese Hinderung bewirkt. Die Annahme einer solchen Doppelschicht ist nun f6r die Deutung vieler, vielleicht der meisten Oberfl6chenercheinungen von einer groBen Fruchtbarkeit gewesen, so daB auch wir unsere Ausf6hrungen in diesem Sinne weiterzuf6hren gedenken.

+ Die Silberplatte wird somit gegen die Silberl6sung oder auch gegen Wasser $[(Ag) = 0]$ eine negative Ladung annehmen m6ssen, w6hrend die Grenzschicht beider Phasen positiv geladen ist. Die gleiche Erscheinung finden wir bei den anderen Metallen, z. B. Zink usw. best6tigt, sobald sie mit Wasser ein zweiphasiges System bilden.

Das L6sungspotential der Adsorbentien. Auf die Bildung einer analogen Doppelschicht k6nnen wir nach aller Wahrscheinlichkeit die Aufladung einer Reihe von in Wasser sehr schwer l6slichen Adsorbentien zur6ckf6hren.

Es hat sich n6mlich durch das Experiment erweisen lassen, daB die meisten in Wasser suspendierten schwer l6slichen Stoffe, die wir u. a. als Adsorbentien ben6tzen, eine bestimmte Ladung annehmen und im elektrischen Potentialgef6lle, d. h. bei der Durchsendung eines Stromes durch die Suspension, zu einer bestimmten Elektrode sich bewegen, eine Erscheinung, die wir weiter unten als *Kataphorese* kennenlernen werden. Es zeigte sich ferner, daB die meisten festen Stoffe gegen6ber Wasser negativ aufgeladen sind, so Kohle, Kaolin, Seide, Wolle, Baumwolle, St6rke usw. Die Herkunft der Ladung dieser Stoffe ist weniger leicht zu erkl6ren, wie jene der Substanzen, die an und f6r sich schon einen sauren bzw. basischen Charakter besitzen. So sind die Kiesels6ure, der Mastix, die Gerbs6ure, das Carmin schon kraft ihrer chemischen Konstitution von einem sauren Charakter, w6hrend Eisenhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd basisch sind.

F6r die schon von Hause aus mit einem festen elektrolytischen Charakter ausger6steten Stoffe k6nnen wir ein dem obigen System Metall—Wasser recht 6hnliches ausfindig machen. Ebenso wie sich dort eine Potentialdifferenz zwischen Metalloberfl6che und L6sung einstellt, geschieht etwas ganz 6hnliches, wenn wir einen l6slichen Elektrolyten in seine ges6ttigte L6sung bringen. Auch einem Elektrolyten kommt eine L6sungstension zu, 6hnlich wie einem Metall, und zwar sowohl der undissoziierten Substanz, als auch den beiden Ionen. Ziehen wir nur die letzteren in Betracht. Bringen wir den Elektrolyten in die ges6ttigte L6sung, so wird sich offenbar keine L6sungstension 6uBern, wenn diese f6r beide Ionenarten die gleiche ist. Ist die L6sungstension verschieden, so wird sich wiederum eine Potentialdifferenz ausbilden m6ssen, weil auch dieses Bestreben nicht ausgeglichen werden kann: die elektrostatische Zugwirkung verhindert auch hier eine Trennung der Anionen von den Kat-

ionen. Es wird somit auch hier eine Doppelschicht gebildet und der feste, in der gesättigten Lösung suspendierte Elektrolyt erhält je nach der Größe des Lösungstensionsüberschusses des Anions oder Kations eine positive bzw. negative Aufladung.

Übertragen wir diesen Gedankengang auf feste, schwerlösliche Elektrolyte von der Art des Mastix usw., so finden wir zunächst eine enge Analogie solcher Suspensionen mit dem System Elektrolyt—gesättigte Lösung, und zwar wird bei jenen mit saurem Charakter die Lösungstendenz der Wasserstoffionen gegenüber dem Anion überwiegen, bei alkalischen Stoffen hingegen die der Hydroxylionen. Folglich muß sich die äußere, an die freie Flüssigkeit grenzende Schicht der Doppelschicht bei ersteren positiv laden, die Aufladung der Substanz selbst aber ist negativ. Bei alkalischen Stoffen aber geschieht das Entgegengesetzte, und sie werden daher positiv aufgeladen (vgl. weiter unten bei Adsorptionspotential).

Weit schwieriger ist die Erklärung für die Entstehung der Aufladung bei Stoffen, die keinen ausgeprägten sauren oder basischen Charakter nachweisen lassen. Wir müssen jedoch bedenken, daß sich ein recht schwacher elektrolytischer Charakter überhaupt nicht anders äußern kann, als durch das Verhalten bei der Kataphorese und daß wir möglicherweise alle Stoffe als Elektrolyte, wenn auch von noch so schwacher Natur auffassen dürfen. Jedenfalls dürfen wir scharfe Grenzen zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten a priori ausschließen. Ein weiterer Gesichtspunkt für die Erklärung der Eigenladung wird unten (S. 229) gegeben.

Das Adsorptionspotential.

Indessen gibt es triftige Gründe dafür, daß man Potentialsprünge an Grenzflächen nicht in jedem Falle ohne weiteres mit Potentialdifferenzen an der Grenzfläche Metall und Lösung identifizieren kann, was insbesondere aus den Versuchen von Billiter hervorgeht. Hieran schließen sich nun Befunde und theoretische Betrachtungen von Freundlich¹⁾, die in Folgendem bestehen. Es spricht alles dafür, daß den verschiedenen Ionen verschiedene Adsorptionskoeffizienten zukommen, d. h. daß manche von ihnen leichter, andere hingegen schwerer adsorbiert werden. So wissen wir aus verschiedenen Beobachtungen, daß die Wasserstoff- und Hydroxylionen bedeutend leichter adsorbiert werden, als Metallionen, Halogene usw. Aus diesem Grunde werden auch die freien Säuren und Basen stets leichter adsorbiert, als ihre Salze. Wird nun ein Elektrolyt adsorbiert, dessen beide Ionen gleich stark adsorbiert werden, so liegt kein Grund für die Bildung irgendeiner Potentialdifferenz vor. Ist dagegen das Anion beispielsweise schwerer adsorbierbar als das Kation, so können zwei Möglichkeiten eintreten. Die eine ist die, daß eine Trennung der beiden Ionen zustandekommt, welcher Vorgang bei der schon oben erwähnten Trennung von Kalibase und Schwefelsäure im Kalisulfat durch Braunstein als Adsorbens nach van Bemmelen vorliegt. Es müssen jedoch ganz besondere Umstände herrschen, um eine Trennung dieser Art zu verwirklichen, und die Annahme ist recht naheliegend, daß hier eine Verdrängung der Schwefelsäure aus dem adsorbierten Kaliumsulfat sekundär erfolgt, etwa durch das Anion eines anderen durch den Braunstein vorher schon adsorbierten Salzes, indem sich ersteres an der Braunsteinoberfläche mit der Kalibase vereinigt. Jedenfalls gehört eine Spaltung dieser Art zu den Seltenheiten.

¹⁾ H. Freundlich, Capillarchemie. Leipzig 1909.

Die zweite Möglichkeit aber ist die Entstehung einer Potentialdifferenz an der Grenzfläche. Denn das mitadsorbierte Anion (in unserem Falle) wird das Bestreben haben, die Grenzfläche zu verlassen, sich vom Kation zu trennen. In der Regel aber wird diese Trennung, wie wir gehört haben, nicht ermöglicht, und die Folge wird auch hier die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht sein. Das zum Verlassen der Grenzfläche geneigte Anion wird die äußerste, bereits in der freien Flüssigkeit liegende Schicht der letzteren negativ laden, unter Hinterlassung der entgegengesetzten freien positiven Ladung in der adhären den Benetzungsschicht. Diese Ladung bzw. dieses Adsorptionspotential wird daher um so größer sein, je mehr die beiden Ionengattungen in ihren Adsorptionsfähigkeiten voneinander abweichen.

In Übereinstimmung mit dieser Ansicht fand Perrin¹⁾, daß indifferente feste Stoffe an ihrer Grenzfläche durch schwach saure Lösungen positiv geladen werden, weil dem Wasserstoffion eine stärkere Adsorptionswirkung zukommt, als dem mit ihm verbundenen Anion. Umgekehrt beladen schwach alkalische Flüssigkeiten diese Grenzfläche negativ, wegen der leichteren Adsorbierbarkeit des Hydroxylions gegenüber dem Kation.

Der Idee Freundlich's entsprechend wird sich eine Substanz, die selbst schwach sauer ist und Wasserstoffionen in die umgebende Grenzschicht zu entsenden vermag, nicht selbst negativ aufladen, sondern die benetzende Schicht, indes die positive Ladung wieder in der freien Flüssigkeit auftreten wird, und zwar in jenem Teil derselben, der an die benetzende Schicht unmittelbar grenzt. Werden diese beiden Schichten gegeneinander bewegt, so kommen wir zu den Erscheinungen der Kataphorese bzw. Endosmose, den sog. elektrokinetischen Vorgängen (siehe unten).

Wir stehen somit vor dem Ergebnis, daß die benetzende Grenzschicht bei schwach sauren Stoffen, ebenso wie bei den mit Hydroxylionen aufgeladenen, negativ geladen ist, während bei den schwach basischen bzw. mit Säuren

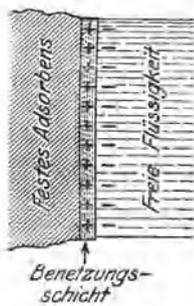


Abb. 73.

aufgeladenen diese Schicht positive Ladung enthält. Aus diesem wieder geht hervor, daß das Auftreten freier Hydroxylionen in der freien Flüssigkeit die negative Aufladung der Benetzungsschicht eines schwach sauren Stoffes verstärkt, daß dagegen Wasserstoffionen diese abschwächen. Je höher die Konzentration der letzteren ist, um so geringer wird die Tendenz des schwach sauren festen Stoffes sein, Wasserstoffionen in die Lösung zu entsenden usw. Ferner begreifen wir die Befunde Perrins, wonach negative Benetzungsschichten durch adsorbierbare Kationen entladen, durch Anionen hingegen noch stärker aufgeladen werden. Das Umgekehrte gilt für positiv geladene Stoffe. In diesem Sinne wirkt ja auch das Wasserstoffion als Kation und das Hydroxylion als Anion.

Das schematische Bild dieser Doppelschicht muß somit, wie die Abb. 73 zeigt, beschaffen sein.

Die elektrokinetischen Vorgänge.

Die unter diesem Namen zusammengefaßten Erscheinungen kommen, wie oben bereits erwähnt wurde, dadurch zustande, daß man die freie Flüssigkeit gegen die Benetzungsschicht unter dem Einfluß äußerer elektromotorischer Kräfte bewegt. Diese Erklärung ist, wie wir bemerken, in der Perrin-

¹⁾ J. Perrin, Journ. de chim. phys. 2, 601 (1904).

Freundlichschen Sprache, der wir uns anschließen, gegeben. Dabei kann man in doppelter Weise verfahren: entweder wird die Flüssigkeit gegen den ruhenden festen Stoff bewegt, welchen Vorgang wir Elektroendosmose nennen, oder aber umgekehrt es ruht die Flüssigkeit und der feste Stoff bewegt sich im Potentialgefälle der äußeren elektromotorischen Kraft. Im letzteren Fall haben wir den Vorgang der Kataphorese vor uns.

Die Elektroendosmose. Wenn wir die Flüssigkeit bewegen wollen, so muß der feste Stoff in Form eines capillaren Röhrensystems oder eines Diaphragmas (*D*) (Abb. 74) gebildet und in einem mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Gefäß angebracht sein. Letzteres besitzt ein Capillarrohr (*R*), in welchem die Flüssigkeit bei der Durchsendung eines Stromes zu steigen beginnt. Diese Erscheinung wurde schon lange vor unserer Zeit durch Physiker wie Reuß, Wiedemann, Quincke, ferner Helmholtz beobachtet bzw. studiert und in neuerer Zeit in erster Linie von Perrin verfolgt.

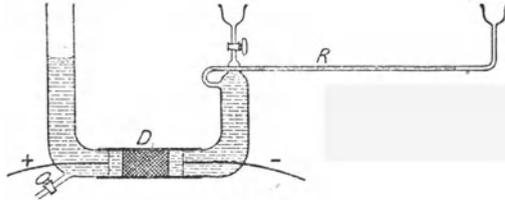


Abb. 74.

Die Bewegung der Flüssigkeit, die je nach der Richtung des Stromes in der einen oder anderen Richtung erfolgt, wird nicht etwa erst durch den Strom ermöglicht. Die Möglichkeit verleiht vielmehr schon die vorhandene Potentialdifferenz der Doppelschicht, während der Strom bloß zur Überwindung der Reibung zwischen der Benetzungsschicht und der Flüssigkeit dient, sowie zur Aufrechterhaltung der konstanten Geschwindigkeit der Bewegung. Dabei wird angenommen, daß der feste Teil der Doppelschicht nicht der festen Wand selbst anliegt, sondern der an dieser haftenden Benetzungsschicht, so daß also als Reibungskoeffizient die innere Reibung der Flüssigkeit in Betracht gezogen werden darf. Man kommt, von diesem Standpunkt ausgehend, zum Resultat, daß die elektroendosmotisch fortbewegte Flüssigkeitsmenge direkt proportional ist: dem Potentialsprung der Doppelschicht, dem äußeren Potentialgefälle (d. h. des Stromes), der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, ferner dem Querschnitt der Capillaren; umgekehrt proportional: der inneren Reibung der Flüssigkeit (Perrin).

Kataphorese. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter fester Teilchen in einer Flüssigkeit kann man unter Umständen schon makroskopisch verfolgen, wenn man durch einen hohen Zylinder, in welchem sich die Suspension befindet, in der Weise einen Strom sendet, daß die Teilchen nach unten getrieben werden. Es bildet sich in diesem Falle eine scharfe Grenzfläche aus, deren Bewegung man an Hand einer Skala verfolgen kann.

Die Wanderungsrichtung der Flüssigkeit bei der Endosmose bzw. die der festen Teilchen bei der Kataphorese hängt selbstverständlich bei gegebener Richtung des Außenstromes vom Vorzeichen des Potentialsprunges der Doppelschicht ab. Ziehen wir Wasser in Betracht, so darf man behaupten, daß sich beinahe alle Stoffe mit einer negativen Grenzschicht umgeben, während das Wasser selbst positiv geladen ist. Es wandert daher bei der Endosmose zum negativen Pol, während die festen Stoffe bei der Kataphorese zur Anode wandern. Eine Ausnahme bilden selbstverständlich jene festen Stoffe, die an und für sich schon einen basischen Charakter besitzen und sich gegen Wasser positiv beladen.

So wandern Ton, Schellack, Quarz (als Säure), Feldspat, Baumwolle, Wolle, Seide, Graphit, Schwefel usw. anodisch, indessen basische Stoffe, wie Tonerde, Zinkoxyd usw. zur Kathode wandern. Von den später zu erörternden Suspensionskolloiden wandern in Lösungen von Metallen und Metallsulfiden die Teilchen zur Anode, sind also negativ geladen. Zu ihnen gehören Platin, Gold, Silber, Arsentrisulfid u. a. Dagegen sind Hydroxyde, wie z. B. kolloide Lösungen von Eisen- oder Aluminiumhydroxyd positiv geladen. Auch Eiweißkörper wandern, wie wir noch hören werden, kataphoretisch, und zwar als amphotere Elektrolyte je nach ihrem Ladungssinn zur Anode oder Kathode.

Über den Einfluß von Zusätzen verschiedener Ionen (Anionen als auch Kationen) in diesen Systemen auf die Doppelschicht wurde bereits oben (S. 226) gesprochen. Eingehendere Untersuchungen hierüber sind von Perrin bei der Endosmose angestellt worden. Wie wir bereits wissen, bewirken bei negativ geladenen Stoffen, wie Carborundum usw., Zusätze von Laugen eine Erhöhung der negativen Ladung, nebst Vermehrung der kathodisch wandernden Flüssigkeitsmenge, indes Säurezusätze die umgekehrte Wirkung herbeiführen. Nach Billiters¹⁾ Versuchen verhält sich das kolloide Platin in saurer Lösung wie positiv, in alkalischer Lösung aber wie negativ geladen.

Die Potentialdifferenz der Doppelschicht ist jedoch nicht bloß eine Funktion der Art der zugesetzten Elektrolyte, sondern ändert sich auch mit ihrer Konzentration, ja der Sinn der Ladung der Teilchen kann sogar von positiv in negativ umschlagen und umgekehrt, wie dies aus Versuchen von Burton²⁾, ferner Billiter hervorgeht. Die folgende Tabelle stammt von Burton:

Kollöide Silberlösung + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.			
Konzentration des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\frac{1}{\infty}$	Geschwindigkeit in cm/sec bei 18°	
		$-22,4 \cdot 10^{-5}$	} negative Ladung der Teilchen.
0,0052 Millimol $\frac{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}{2}$ im Liter		$-7,4 \cdot 10^{-5}$	
0,0140 „ „ „ „		$+5,9 \cdot 10^{-5}$	} positive Ladung der Teilchen.
0,0284 „ „ „ „		$+13,8 \cdot 10^{-5}$	

Da, wie wir sehen, die Potentialdifferenz das Vorzeichen wechseln kann, so muß ihr Wert unter bestimmten Zwischenbedingungen den Wert Null passieren. Wie wir in der Elektrochemie hören werden, kann man einen ähnlichen Umschlag auch in Systemen Metall-Lösung bewirken, z. B. bei Anwendung der Tropfelektrode, und zwar durch Variation der Elektrolytenkonzentration in der Lösung. Der Nullwert fällt bei Quecksilberelektroden mit dem Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen die Lösung zusammen, da die elektrische Entladung diese Spannung vergrößert, Ladung hingegen verringert. Helmholtz verglich nun die elektromotorische Kraft der Tropfelektrode beim Maximum der Oberflächenspannung mit einer $\frac{1}{10}$ -norm. Kalomelektrode. Bezeichnet man das Potential der letzteren mit 0, so beträgt es für die Tropfelektrode im Nullpunkt etwa $-0,60$ Volt. Dagegen fand Billiter in seinen Versuchen bei der Endosmose als Nullpunkt gegen die Dezinormalkalomelektrode (die Spannung dieser wieder = 0 gesetzt) den

¹⁾ Billiter, *Drud. Ann.* **11**, 913 (1903).

²⁾ Burton, *Phil. Mag.* (6) **12**, 472 (1906).

Wert von etwa $+0,12$ Volt. Aus diesem Grunde betont Freundlich so ausdrücklich die Unzulässigkeit der Identifizierung der Doppelschicht Metall-Lösung mit der hier bei der elektrokinetischen Bewegung in Betracht gezogenen Doppelschicht und führt seine oben mitgeteilte Theorie des Adsorptionspotentials ein. Statt der Ladung des festen Stoffes selbst, wie beim Eintauchen eines Metalls in eine Lösung, kommt es hier auf eine elektrische Ladung der am festen Stoff haftenden Grenzschicht an, gegen welche in der Elektrokinetik die Bewegung erfolgt.

Daß somit außer den in der Theorie von Gibbs enthaltenen Ursachen die Adsorption durch andere Momente hervorgerufen werden kann, steht nach dem Vorhergehenden ohne Zweifel fest. Nach den Ergebnissen der Perrinschen Versuche kann man eine elektrische Ursache nicht in Abrede stellen. Stoffe, deren Grenzschichten elektrische Ladungen tragen, müssen auf andere Ionen anziehend oder abstoßend wirken und im ersteren Falle eine positive Adsorption auslösen. Für diese Tatsache sprechen auch die schon oben erwähnten Befunde von Lachs und Michaelis. Sie untersuchten die Adsorption von Neutralsalzen durch Kohle bei verschiedenen Aciditäten und Alkalitäten und stellten einen bedeutenden Einfluß der Wasserstoffionen bzw. Hydroxylionen auf die Adsorptionsfähigkeit fest. Wichtig ist ferner der Umstand, daß Nichtelektrolyte, die auf andere Nichtelektrolyte verdrängend wirken, und zwar nach Maßgabe ihrer eigenen Adsorptionsfähigkeit, hier bei den Elektrolyten nicht verdrängend sind. Die beiden Autoren führen diese Beobachtung auf ganz verschiedene Ursachen der Adsorption der Elektrolyte und Nichtelektrolyte zurück, indem für erstere die Eigenladung der Kohle, indes bei letzteren ausschließlich das Gibbssche Theorem richtunggebend sein soll.

Am Schluß dieses Abschnittes soll noch auf eine Erklärungsmöglichkeit der Aufladung indifferenten Stoffe wie Kohle usw. gegenüber Wasser hingewiesen werden.

Eine Erklärungsweise bestand, wie wir oben sahen, darin, daß man alle Stoffe als Elektrolyte betrachtet und ihnen elektrische Lösungstensionen, wenn auch in noch so schwachem Maße, zuschreibt. Wir haben aber oben zugleich schwerwiegende Gründe gehört, die eine solche Theorie nicht zulassen. Gegen die Annahme jedoch wird sich nichts einwenden lassen, daß durch die festen Oberflächen auch Wasser adsorbiert wird. Da aber die beiden Ionen des Wassers höchstwahrscheinlich in verschiedenem Grade adsorbiert werden, so wird es auch hier zu einem Adsorptionspotential kommen. Da augenscheinlich die Hydroxylionen die Adsorptionsfähigkeit der Wasserstoffionen etwas übertreffen, wird die Aufladung der meisten Stoffe, d. h. derjenigen, die keine eigene Ladung besitzen, gegenüber Wasser negativ sein. Aus diesem Grunde finden wir bei der Kataphorese meistens eine Wanderung zur Anode vor. Jedenfalls ist die in der Literatur¹⁾ ebenfalls vorkommende Ansicht, wonach diese Ladung von irgendwelchen in der Vorgeschichte des Adsorbens zufällig adsorbierten Ionen herrühre, durchaus unplausibel für die Deutung der Tatsache, daß sich die meisten festen Stoffe gegen Wasser regelmäßig negativ beladen. In diesem Falle müßte man ja annehmen, daß sie in der Vorgeschichte regelmäßig und ohne Ausnahme mit solchen Elektrolyten zusammenkommen, die sie in diesem Sinne laden, was uns vom theoretischen Standpunkte aus kaum befriedigen kann.

¹⁾ Vgl. Höber, Die physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Leipzig und Berlin 1914, S. 242.

8. Die kolloiden Lösungen.

Wie wir schon früher erörtert haben, sind die kolloiden Lösungen disperse Systeme, die sich von anderen ähnlichen Systemen, insbesondere den wahren Lösungen, nur in gradueller Hinsicht unterscheiden. Sie nehmen eine Zwischenstellung in der stetigen Reihe grobdispers-hochdispers ein (vgl. diesbezüglich S. 146). Diese Zwischenstellung äußert sich demgemäß auch in allen physikalischen Eigenschaften dieser Systeme. Wenn man die allerwichtigsten derselben aufzählen will, so kann man sie etwa in den folgenden Punkten zusammenstellen:

a) Die dispergierten Teilchen können durch relativ einfache optische Hilfsmittel, die alle auf der Beugung des Lichtes durch diese Teilchen beruhen, nachgewiesen werden. Zu diesen gehört das später zu besprechende Tyndallphänomen, sowie die Dunkelfeldbeleuchtung (Ultramikroskopie): Die Zwischenstellung geht aus dem Umstande klar hervor, daß die groben Dispersoide, wie Suspensionen und Emulsionen schon makroskopisch als solche erkennbar sind, während zum Nachweis der wahrgelösten Teilchen noch keine optische Methode in Verwendung steht.

b) Die ultramikroskopisch wahrnehmbaren Teilchen, besser gesagt ihre Beugungsbilder, zeigen eine Bewegungserscheinung, die man nach ihrem Entdecker, dem englischen Botaniker Brown (1827), als Brownsche Bewegung bezeichnet. Es ergab sich aus weiter unten zu besprechenden Forschungen, daß diese Bewegung wesensgleich ist mit der von der kinetischen Theorie der Moleküle längst angenommenen Molekularbewegung, so daß wir auch hier vor keiner neuen und spezifischen Erscheinung stehen, sondern eine Bewegung sehen, die mit der Molekularbewegung in stetigem Zusammenhange steht, bzw. welche die Molekularbewegung der bedeutend größeren kolloidgelösten Teilchen, oder wenn wir wollen, Moleküle, vorstellt.

c) Die Teilchen diffundieren im Gegensatz zu den molekular gelösten Teilchen nicht durch Membrane aus pflanzlichen oder tierischen Geweben. Diese Tatsache spielt in der Geschichte der Kolloidchemie insofern eine große Rolle, als Graham (1851—64) diese Eigenschaft der Nichtdiffundierbarkeit zum ersten Male beim Leim beobachtet hat und auf Grund der Beobachtung den Begriff der kolloiden Stoffe schuf. Wir wissen bereits, daß dieser Begriff als überwunden gelten kann, da wir heute kolloide Stoffe, im Gegensatz zu nicht kolloiden Stoffen im Sinne von Graham nicht mehr unterscheiden. Wir kennen vielmehr einen kolloiden Zustand der Materie, in welchen alle Stoffe ohne Ausnahme gebracht werden können, vorausgesetzt, daß bestimmte hierzu nötige Vorbedingungen vorhanden sind. Schlechterdings darf man von kolloiden Stoffen reden, wenn sie mit Vorliebe in dem kolloiden Zustande auftreten, wie z. B. Eiweiß usw., dessen nichtkolloide Lösungen überhaupt noch nicht bekannt sind und in Anbetracht seines hohen Molekulargewichtes vielleicht auch nicht darstellbar sein dürften. Auf der anderen Seite aber ist zu bedenken, daß wir typisch molekulardispers lösbare Körper, wie Kochsalz, ja sogar auch Eis usw. ohne weiteres in den kolloid gelösten Zustand überführen können.

Wir müssen also sagen: die Teilchen kolloid gelöster Stoffe diffundieren nicht. Aber auch hier werden wir Übergangserscheinungen antreffen und es sind in der Tat solche bekannt. Es handelt sich hier um Stoffe, die gerade an der Grenze des kolloiden und nichtkolloiden Zustandes stehen. Da wir zwischen beiden alle möglichen Übergänge erwarten können, so dürfen wir auch auf Teilchen gefaßt sein, die in gewissen Beziehungen schon kolloide Eigenschaften

zeigen, andererseits aber die Diffusionsfähigkeit nicht eingebüßt haben. Hier ist zu erwähnen, daß z. B. die Harnsäure nach Bechhold und Ziegler¹⁾ in kolloider Form gelöst werden kann, daß aber diese Lösungen kein Tyndallphänomen aufweisen, daß ferner Harnsäure aus ihnen durch Membrane fort-diffundiert. Hier haben wir ein derartiges Übergangsstadium vor uns.

d) Endlich neigen kolloid gelöste Teilchen zu sog. Zustandsänderungen, d. h. sie sind unbeständig. Diese Unbeständigkeit zeigt sich in verschiedener Weise. Die Teilchen können unter Umständen ausflocken, koagulieren, ausgesalzen werden usw. Alle diese Umwandlungen sind auf die Oberflächenbeschaffenheit der dispergierten Teilchen zurückführbar. Die unter Umständen enorm entwickelte Oberfläche hat das Bestreben sich zu verringern, aus Gründen, die wir bereits oben kennengelernt haben. Die dadurch hervorgerufenen Aggregationserscheinungen der Teilchen aber rufen die als Zustandsänderungen bekannten Phänomene hervor.

Hier aber stehen wir wieder vor einer neuen Frage. Bekanntlich neigen molekulardisperse oder iondispers Teilchen in keiner Weise zu dergleichen Änderungen ihrer Oberflächen, die doch bei ihnen erst recht entwickelt sind. Offenbar müssen sie durch gewisse Momente geschützt sein. Ein derartiges schützendes Moment ist bei den ionisierten Stoffen die elektrische Ladung. Die gewaltige Elektrizitätsmenge, die ein Ion mit sich führt, setzt die Oberflächenspannung stark herab. Wir sahen schon oben, daß die elektrische Ladung diese Eigentümlichkeit mit sich bringt. Bei nicht ionisierten molekulardispersen Systemen aber könnte der bereits oft erwähnten Solvatation diese schützende Rolle zukommen, die nach Wo. Ostwalds Meinung (siehe oben S. 220) in einer Adsorption von Lösungsmittel besteht, ihre Entstehung somit wiederum dem Bestreben zur Oberflächenspannungserniedrigung verdankt. Danach wäre einerseits das Auftreten von Solvaten, andererseits von Ionen die Ursache, daß diese Systeme, die doch beinahe ausschließlich aus freier, d. h. aktiver Oberfläche bestehen, sich einer Beständigkeit erfreuen, die wir bei Kolloiden nicht mehr vorfinden.

Überall treffen wir die von v. Weimarn²⁾ als Grundgesetz der Dispersoidologie angesprochene Erscheinung wieder, daß jedes System mit allen ihm zu Gebote stehenden Mitteln zur Verringerung seiner Oberflächenenergie trachtet. Kolloide Systeme erreichen dies wegen ihrer im Vergleich zu den hochdispersen molekulargelösten Stoffen geringer entwickelten Oberfläche durch Aggregation ihrer Teilchen; molekular- bzw. iondispers gelöste Stoffe dagegen sind vorzüglich solvations- und ionisationsfähig und erreichen dieses Ziel auf diese Art, nämlich durch Adsorption bzw. Aufnahme elektrischer Ladungen. Damit ist freilich die Fähigkeit der kolloiden Teilchen, Solvate, bzw. Ionen zu bilden keineswegs in Abrede gestellt. Auch hier halten wir vielmehr am Kontinuitätsprinzip der Dispersoide fest, worauf wir im folgenden noch zurückkommen werden. Die in dieser Darstellung enthaltene teleologische Betrachtungsform ist selbstverständlich nur eine rein äußerliche. Es wird die Auflösung einer Substanz in molekulardisperser oder iondisperser Verteilung durch die Solvations- und Ionisationsmöglichkeit erst erreicht. Es sind hier zusammenfallende und deshalb voneinander untrennbare Momente vorhanden, und von einer Zweckmäßigkeit kann nur rein formell die Rede sein. Auch die Vereinigung zweier Stoffe zu einer chemischen Verbindung wird nicht dadurch erst erreicht, daß dabei Wärme entsteht, bzw. verschluckt wird, sondern Ver-

¹⁾ Bechhold und Ziegler, Biochem. Zeitschr. 20, 189 (1909).

²⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidzeitschr. 12, 124 (1913).

einigung und Wärmetönung sind auch hier untrennbar mit der Umwandlung des Systems verbunden.

Diese Auseinandersetzungen aber bringen uns unwillkürlich auf neue Fragestellungen. Was bewegt eine Substanz überhaupt in Lösung zu gehen? Umgekehrt, welche Triebkräfte bewirken eine Krystallisation der Substanz aus ihrer Lösung? Unter welchen Vorbedingungen wird sich eine Substanz kolloid und unter welchen molekulardispers auflösen?

Bevor wir daher die Eigenschaften kolloider Systeme im besonderen betrachten, sehen wir uns genötigt, auf diese Fragen näher einzugehen. Wir müssen dabei die Eigenschaften der Materie als Funktion der Oberflächenentwicklung in Betracht ziehen, d. h. des Dispersitätsgrades, insbesondere die Eigenschaften, die bei der Lösung und Ausscheidung aus der Lösung bestimmend sind. Um auf diese Weise vorzugehen, suchen wir wiederum nach einem allgemeinen Gesichtspunkte, der uns eine einheitliche Betrachtungsweise der Vorgänge ermöglicht.

Theorien der Dispersion und die Entstehung kolloider Systeme.

Die Behandlung der Dispersionsfrage in theoretischer Beziehung ist je nach der geistigen Methode, mit welcher verschiedene Forscher an sie herantreten, eine verschiedene. Ein Teil derselben, an der Spitze P. P. v. Weimarn, geht von rein molekularkinetischen Prinzipien aus, während Wo. Ostwald den viel allgemeineren Weg vorzieht, welchen die energetische Anschauungsweise zu wählen gestattet. Es sei gleich hier hervorgehoben, daß sich die theoretischen Anschauungen von v. Weimarn auf die Bildung von Krystallisationszentren stützen, deren Anzahl und Wachstumsbedingungen den Zustand der betreffenden Materie bestimmen. Hierdurch ordnen sich die Bedingungen sowohl für die Entstehung ausgesprochener Krystalle, als auch kolloid gelöster Teilchen und endlich sog. atmosphärischer Niederschläge unter die gleichen ausschlaggebenden Faktoren.

v. Weimarn¹⁾ geht von der Vorstellung aus, daß die Oberfläche eines in seinem Lösungsmittel befindlichen Krystalls einer unter einem hohen Druck stehenden Flüssigkeit gleicht, ferner daß daselbst zwei einander entgegengesetzte Wirkungen im ständigen Wettkampfe miteinander liegen. Die eine derselben ist die Äußerung der vektorialen, auf die Moleküle der Oberflächenschicht gerichteten Molekularkräfte; als Folge dieser Wirkung tritt die Oberflächenspannung im Krystall auf. Die zweite Wirkung ist im Gegensatz zu dieser eine desorientierende und besteht darin, daß die Krystallmoleküle der Oberflächenschicht durch das ständige Anprallen der Flüssigkeitsteilchen des Dispersionsmittels, die sich ihrerseits in Molekularbewegung befinden, von der Oberfläche fortgeschleudert werden. Offenbar muß also die Dispersion eines Stoffes um so stärker sein, je intensiver diese dispergierende molekularkinetische Wirkung die ordnende und orientierende Tendenz der Kohäsivkräfte überträgt.

Diese Vorstellungen schließen sich an die Erfahrung in vielen Beziehungen sehr gut an. Zunächst erklären sie die wichtige Erscheinung, daß Teilchen kleiner Korngröße sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht bedeutend reaktionsfähiger sind als große Teilchen, d. h. Krystalle, Körner usw. Insbesondere sind kleine Teilchen bedeutend löslicher als große. Wird das Lösungsbestreben wirklich durch die gleich Motoren wirkenden, an die Oberfläche des dispergierten Stoffes stoßenden Flüssigkeitsmoleküle unter-

¹⁾ P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden 1911.

stützt, so ist die größere Löslichkeit der kleinen Teilchen mit ihrer großen spezifischen Oberfläche etwas Selbstverständliches. Bietet doch die größere Oberfläche gleichzeitig eine größere Angriffsfläche für die anprallenden Motore dar. Nach Wo. Ostwald ist die spezifische Oberfläche als

$$\frac{\text{Absolute Oberfläche der gesamten dispersen Phase}}{\text{Gesamtvolumen der dispersen Phase}}$$

definiert. Statt der spezifischen Oberfläche wird nun auch der Begriff des Dispersitätsgrades verwendet.

Diese größere Löslichkeit der kleinen Teilchen im Vergleich zu den größeren zieht aber eine Übersättigung der Lösung an Stoff in bezug auf große Krystalle nach sich, während sie an kleinen Teilchen bloß gesättigt ist. Die Größe dieser Übersättigung ist aber beim Krystallisationsvorgang der Substanz von maßgebender Bedeutung. Es sei angenommen, daß größere Körner einer chemischen Substanz AB beispielsweise die maximale Löslichkeit l_1 in Wasser besitzen. Lassen wir aber die gleiche Substanz AB aus ihren Elementen A und B durch einen chemischen Umsatz in Lösung entstehen, so kann bei der Herbeiführung einer entsprechend kleinen Teilchengröße eine Löslichkeit $l_2 > l_1$ erzielt werden.

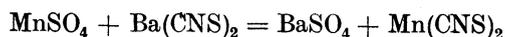
Was nun diesen Krystallisationsprozeß betrifft, so unterscheidet v. Weimarn 3 Phasen desselben. Die erste ist die Kondensation der hochdispersen Teilchen, somit der Moleküle, zu Gebilden größerer Dimension und geringerer Oberfläche. Das Wesentlichste ist, daß er bei der Entstehung dieser die Wirkung vektorialer Kräfte annimmt. Diese Gebilde, die durch die Kondensation der einzelnen Moleküle zustande kommen, sind also sozusagen unsichtbare Krystalle, da sie ja alle Eigenschaften besitzen, die man von Krystallen fordert. Das zweite Stadium der Krystallisation wäre sodann die Aggregation dieser kleinsten Krystalle zu größeren, zunächst vielleicht ultramikroskopischen, dann aber (3. Stadium) mikroskopischen Gebilden, Aggregaten. Daß hier in der zweiten und dritten Phase die vektorialen Kräfte in voller Entfaltung sind, ist selbstverständlich.

Inmitten dieses Krystallwachstums aber wird, wie man es nach einiger Überlegung gleich finden muß, ein Stadium durchlaufen, welches dem kolloiden, genauer gesagt, dem suspensoiden Stadium entspricht und es ergibt sich hieraus in der Tat eine Methode, um kolloide Lösungen an Hand solcher Kondensationsprozesse zu erzeugen, sofern man die erforderlichen Bedingungen einhält.

Das Bestreben muß offenbar darauf gerichtet sein, möglichst alle gelösten Teilchen in gleichmäßige und etwa ultramikroskopische Dimensionen zu bringen, bzw. den Kondensationsprozeß in diesem Stadium zu fixieren. Der Krystallisationsvorgang ist nun an die Bildung von Krystallisationszentren gebunden, d. h. an Punkte im dispersen System, in welchem die Kondensationsvorgänge ansetzen. (Diese Vorstellung ist übrigens eine althergebrachte und für eine Analyse des Krystallisationsprozesses nach v. Weimarn gar nicht unbedingt erforderlich, der sie lediglich aus Bequemlichkeitsrücksichten beibehält.) Diese Krystallisationszentren schöpfen ihr Nährmaterial aus der gesamten gelösten Menge. Nach der Definition von v. Weimarn ist ein Krystallisationszentrum als ein Molekülkomplex aufzufassen, der sich früher als die anderen Molekülkomplexe gebildet und früher als andere solche Dimensionen erreicht hat, bei denen seine Eigenbewegung recht behindert ist. Sie sind somit Knotenpunkte der dichtesten Durchschneidungen der Trajektorien der beweglichen Molekularkomplexe und ihre Lage ist streng bestimmt durch die

Bewegungsgesetze der Molekularkomplexe. Immerhin besitzt auch das Zentrum seine Eigenbewegung, wodurch auch sein Wachstum bedingt wird. Je größer sein Bewegungsgebiet ist, um so mehr Nährmaterial kann es unterwegs aufnehmen. Je nach den Konzentrations- und Übersättigungsbedingungen in einer Lösung wird nun die Anzahl dieser Zentren wechseln müssen, damit aber gleichzeitig die Beschaffenheit der auskrystallisierenden Substanz, die eine Variationsmöglichkeit vom makrokrystallinischen Bau bis zu den sog. kolloid-amorphen Niederschlägen zuläßt. Wir wollen zu dieser Frage als Beleuchtung das von v. Weimarn durchgearbeitete Beispiel des Bariumsulfates anführen.

Durch die doppelte Umsetzung



bzw. durch Variation der Konzentrationen der beiden leichtlöslichen Salze Mangansulfat und Bariumrhodanid, erzeugte v. Weimarn Lösungen bzw. Niederschläge von Bariumsulfat (je nach der Übersättigung), die man in etwa 5 Hauptgebiete teilen konnte.

1. Betrug die Konzentration des durch die Umsetzung entstandenen Bariumsulfates $N/20\,000$ bis $N/10\,000$, so entstand eine klare Lösung, die selbst nach Monaten keine Ausscheidung ergab. Nach vielen Jahren entstehen auf diese Weise vollflächige Bariumsulfatkrystalle.

2. Bei Konzentrationen von $N/5000$ bis $N/1000$ entstehen diese vollflächigen Krystalle bereits nach kürzerer Zeit, etwa einem Monat.

Bei noch höheren Konzentrationen gelangt man

3. zu einem Gebiet von Lösungen, die einen Niederschlag spontan in Form von krystallinischen Wachstumsfiguren (Krystallskelette und Nadeln usw.) ausscheiden.

4. Es folgt das Gebiet der Ausscheidung sog. kolloid-amorpher Niederschläge, d. h. klumpen- oder gallertartiger Gebilde. Sie bestehen aus ganz feinen Körnern, die unter dem Ultramikroskope beinahe kugelförmig aussehen.

5. Es entstehen Gallerten, die optisch vollständig undifferenzierbar sind.

Es ist hervorzuheben, daß diese Gebiete nicht beim Bariumsulfat allein auffindbar sind, sondern bei jedem der 200, durch v. Weimarn untersuchten anorganischen Stoffe, so daß hier ein allgemeines Gesetz für den Zustand der Materie (nach v. Weimarn das „Gesetz der übereinstimmenden Zustände der Krystallisationsprozesse“) vorliegt. Die Vorbedingung ist selbstverständlich die Schwerlöslichkeit des betreffenden Körpers, denn um die gleichen Gesetze bei leichtlöslichen Stoffen zu untersuchen, muß man bei sehr starken Abkühlungen arbeiten, was v. Weimarn übrigens auch versucht hat.

Es ist zunächst einmal außerordentlich wichtig, daß hier der Nachweis geliefert wurde, daß die optisch als Kügelchen erscheinenden Körner in Wirklichkeit krystallinische Körner sind. Dies folgt in allerdings indirekter Weise aus der Tatsache, daß Bariumsulfatpulver, welches durch Zerkleinerung eines vollflächigen Krystalls erhalten wurde, imstande ist, die Übersättigung jener Kügelchen aufzuheben, ferner daß amorphe Impfkeime imstande sind, sich „umzukrystallisieren“, d. h. nach Aufhebung der Übersättigung zu Krystallen weiter zu wachsen. Diese Erfahrung ist aber gleichzeitig die stärkste Waffe, die v. Weimarn gegen die Existenz von amorphen Niederschlägen ins Feld führen kann, der freilich außerdem die Kontinuität obiger 5 Gebiete sehr wesentlich Beistand leistet.

Obgleich die Beweisführungen von v. Weimarn sehr viel für sich übrig haben, kann man dennoch nicht umhin, einige ganz bedeutende Schwierigkeiten

zu erwähnen, die sich insbesondere auf die vektorielle Beschaffenheit der höher dispersen Gebilde beziehen. Dürfen wir den Teilchen eines Suspensoides oder gar noch höheren Dispersoids eine krystallinische Natur zuschreiben? Ja! sofern man annimmt, daß bei der Entstehung sichtbarer krystallinischer Gebilde aus kleineren Komplexen bloß dem Wachstum eine den Vorgang beherrschende Rolle zukommt. In diesem Falle dürfen wir an der Vektorialität selbst bis zu den höchsten Dispersitäten festhalten. Nicht dagegen, wenn wir die nicht von der Hand zu weisende Annahme machen, daß beim Übergang aus dem hochdispersen in den sichtbaren Zustand nicht Wachstumserscheinungen allein, d. h. Größenvermehrungen, mitspielen. Wo. Ostwald macht hier auf folgende Möglichkeit aufmerksam:

Die restlose Erhaltung der Vektorialität bei zunehmendem Dispersitätsgrad ist aus dem Grunde nicht wahrscheinlich, weil die mit wachsender Dispersität stark zunehmende Oberflächenenergie auf die vektorialen Kräfte deformierend wirken kann. Sind doch die flüssigen Krystalle ebenfalls Gebilde, die ihre gestaltliche Vektorialität auf diesem Wege eingebüßt haben, wobei aber die optische Orientierung verschont blieb. Schon Wilh. Ostwald hat darauf hingewiesen, daß bei der mikroskopischen Beobachtung mancher Krystallisationsvorgänge zuerst sog. Globulite, d. h. kugelförmige Gebilde auftreten, die erst bei genügender Vergrößerung ihrer Masse eine krystallinische Gestalt annehmen. Es ist demnach sehr wohl möglich, daß die „Krystallembrionen“ in der Regel eine flüssige Beschaffenheit besitzen und jeder, der gleich dem Verfasser dieses Kapitels, einige Erfahrung in der Krystallisation der Polypeptide gesammelt hat, wird der Ansicht Wilh. Ostwalds beipflichten können, daß die Ausscheidung des Unlöslichen aus Flüssigkeiten in Tropfenform, also „im Zustand einer überkalteten Flüssigkeit“ erfolgt. Bei Polypeptiden dauert das Beibehalten des flüssigen Zustandes oftmals tage-, zum mindesten aber stundenlang. Noch auffallender ist diese Beobachtung bei den Halogenderivaten der Peptide.

Es ist übrigens ganz klar und wurde bereits oben erwähnt, daß, je mehr sich die Stoffe dem molekulardispersen Zustand nähern, um so weniger man von einem Aggregatzustand reden können wird. Welche Formart sollte man den Molekülen zuschreiben?

So viel geht aber aus den Untersuchungen von v. Weimarn mit Sicherheit hervor, daß für Bariumsulfat keine amorphen Niederschläge existieren und daß diese Tatsache auch für weitere 200 Körper gilt, die von diesem Forscher untersucht wurden.

Wir kommen jetzt zur Frage: unter welchen Umständen gelingt es, auf dem Wege der Krystallisation, d. h. der Kondensation, beständige Suspensioide, bzw. Sole darzustellen?

v. Weimarn knüpft die Darstellbarkeit eines beständigen Sols irgendeines beliebigen Körpers an folgende 3 Bedingungen:

1. Die Hauptbedingung ist die äußerst geringe lösende Fähigkeit desjenigen Mediums, das man als Dispersionsmittel gewählt hat.
2. Die Bildungsgeschwindigkeit des Körpers, dessen Sol man zu erhalten trachtet, muß bedeutend sein. Bei geringer Bildungsgeschwindigkeit werden stets vollflächige Krystalle entstehen.
3. Die Konzentrationen der reagierenden Lösungen (wie im obigen Beispiele des Mangansulfats und des Bariumrhodanids) müssen innerhalb genau bestimmter Grenzen liegen.

Diese 3 Punkte sind die äußeren Formen der theoretisch begründeten inneren Bedingung: Es muß die Anzahl der Krystallisationszentren

möglichst schnell und möglichst stark erhöht werden. Mit anderen Worten, es müssen so viele Zentren entstehen, daß nicht mehr genügend Nährmaterial für das Wachstum dieser Zentren übrigbleibt. Es ist selbstverständlich, daß dies bei einer erheblichen Löslichkeit nicht erreicht werden kann, ebensowenig bei langsamer Bildung des Stoffes. Ein beständiges Bariumsulfatsol zu erhalten ist bereits recht schwierig, weil die Anzahl der Krystallisationszentren wegen der noch immer zu hohen Löslichkeit dieses Stoffes in Wasser, zu klein ist. Die Folge wird sein, daß sie immer noch weiter wachsen können, damit aber eine kurze Existenzdauer des Sols bedingen und daß dieses alsbald Krystalle abscheiden wird. Die folgende kleine Tabelle zeigt uns die Existenzdauer der Sole in Abhängigkeit von der Löslichkeit des betreffenden Stoffes:

BaSO ₄	Löslichkeit	2,29 · 10 ⁻⁴ (18°)	Dauer:	Minuten, evtl. Stunden;
AgCl	„	1,52 · 10 ⁻⁴ (18°)	„	Stunden und Tage;
AgJ	„	3,53 · 10 ⁻⁷ (20,8°)	„	Wochen und Monate.

Um also beständigere Sole bei noch nicht genügend kleiner Löslichkeit zu erzielen, muß man gewisse Kunstgriffe anwenden, die wiederum nur den Zweck verfolgen, die Anzahl der Krystallisationszentren entsprechend zu vergrößern. Man kann z. B. zu Mitteln greifen, die eine Herabsetzung der Löslichkeit bewirken. Man kommt bei Bariumsulfat durch Alkoholzusatz zum Dispersionsmittel zum Ziel, bzw. man läßt das Bariumsulfat gleich in einem stark alkoholhaltigen Wasser entstehen, was durch Umsetzung von Kobaltsulfat mit Bariumrhodanid bewerkstelligt wird, weil das neben dem BaSO₄ entstehende Kobaltrhodanid alkohollöslich ist. Das so entstandene Sol ist außerordentlich beständig. In anderen Fällen kann die Löslichkeitsverminderung durch die Anwesenheit der gleichnamigen Ionen bewirkt werden. Auf diesem Wege haben Cotton und Mouton¹⁾ ein sehr beständiges Sol von Calciumcarbonat erhalten.

Eine andere recht erfolgreiche Methode ist der Zusatz von Stoffen, welche die Zähflüssigkeit, d. h. innere Reibung des Mediums erhöhen. Die Erklärung ist offenbar in dem Umstande zu suchen, daß die hohe Viscosität des Mediums die Eigenbewegung der als Zentren fungierenden Aggregate sehr stark hemmt und ihr Wachstum hindert.

Endlich beruht eine Methode der Stabilitätserhöhung eines Sols auf der Erhöhung des Assoziationsgrades der Reaktionskomponenten. Hierdurch bewirkt man während der Umsetzungsreaktion die Bildung von weniger beweglichen Molekularkomplexen des schwerlöslichen Umsetzungsproduktes. Diese übernehmen dann die Rolle der Krystallisationszentren.

Die energetische Dispersionstheorie.

Es ist Wilh. Ostwalds Verdienst, frühzeitig erkannt zu haben, welche herrschende Rolle den Oberflächenenergien für die theoretischen Grundlagen der Dispersionserscheinungen zukommt. Es war schon früher öfters die Rede davon, daß gerade die kolloiden Systeme, die Suspensioide und Emulsoide usw. definierbar sind durch die hervortretende Bedeutung der Oberflächenentwicklung, während in hochdispersen (molekular- und iondispersen) Systemen die Oberflächenenergie durch andere Faktoren kompensiert wird, wodurch sie unserer Beobachtung entwindet, indem sie anderen Erscheinungen

¹⁾ Cotton und Mouton, Ann. d. Chim. et Phys. **11** (1907).

Platz macht. So wissen wir, daß in verdünnten Salzlösungen sich die elektrische Energie Geltung verschafft usw.

Die uns geläufige Oberflächenenergie wurde als eine Energieart beschrieben, die als Kapazitätsfaktor die Oberflächengröße, als Intensitätsfaktor aber die Oberflächenspannung besitzt. Wo. Ostwald¹⁾ bezeichnet diese als Oberflächenenergie erster Art und die zu ihr gehörige Spannung als positive Oberflächenspannung. Wir wissen auch von oben, daß sie durch Wärme oder elektrische Energie verringert wird. Die Oberflächenenergie kann unter Abnahme der Oberflächengröße in Freiheit gesetzt und in andere Energiearten übergeführt werden.

Neben dieser Oberflächenenergie erster Art unterscheidet Wo. Ostwald eine solche zweiter Art, die als Kapazitätsfaktor gleichfalls die Oberflächengröße, als Intensitätsfaktor indessen eine sog. negative oder expansive Oberflächenspannung besitzt. Im Gegensatz zu der positiven Oberflächenspannung trachtet sie die Oberfläche zu vergrößern, so daß das Bestreben der Stoffe, unter Vergrößerung ihrer Oberfläche sich zu dispergieren, dieser Oberflächenenergie zweiter Art zugeschrieben wird.

Als wesentlichster Beweis für die Existenz einer solchen expansiven Oberflächenspannung ist die Erfahrung anzuführen, daß viele Stoffe, die z. B. als eine Phase eines zweiphasigen Systems auftreten, bei der Zufuhr elektrischer Energie, d. h. bei der Erzeugung einer Potentialdifferenz zwischen 2 Elektroden, unter enormer Vergrößerung ihrer Oberfläche zerfallen, wobei unter Umständen nicht bloß Tröpfchen usw., sondern so kleine Teilchen auftreten, daß sie mit der zweiten Phase eine kolloide Lösung bilden. Danach wird die elektrische Energie hier unmittelbar in Oberflächenenergie zweiter Art übergeführt. Auf diesem elektrischen Verfahren beruht die Erzeugung kolloider Lösungen nach Bredig²⁾.

Daß viele Stoffe sich freiwillig dispergieren, auch dann, wenn eine Solvationsmöglichkeit keineswegs vorliegt, so daß von chemischen Kräften keine Rede sein kann, spricht ebenfalls für die Annahme einer expansiven Oberflächenspannung. So verteilt sich Blei freiwillig in Wasser, und zwar bereits bei Zimmertemperatur, ebenso Silber und Platin, jedoch erst in der Hitze.

Während also die gewöhnliche positive Oberflächenspannung durch Temperaturzunahme oder Zufuhr elektrischer Energie eine Abnahme erfährt, wird die negative Oberflächenspannung gerade durch diese Faktoren vergrößert. Die beiden Oberflächenenergien sind somit in gewissen Beziehungen reziprok zueinander.

Soviel auch diese Betrachtungen sagen, so dürfte die Auffassung Wo. Ostwalds, wonach der Lösungsvorgang in einer außerordentlichen Oberflächenvergrößerung infolge des Vorhandenseins der freien expansiven Oberflächenenergie zu suchen ist, diesen Vorgang kaum erschöpfen. Übrigens ist dies auch kaum die Meinung dieses Forschers, gibt er doch selbst eine Erklärung für die Übereinstimmung des Verdünnungsgesetzes mit der Adsorptionsisotherme (S. 180) und damit auch eine Lösungstheorie, die weit mehr in sich birgt, als die bloße Oberflächenvergrößerung. Letztere ist offenbar bloß als ein Faktor des außerordentlich verwickelten Lösungsvorganges aufzufassen, ein Faktor allerdings von großer Bedeutung. Die oben bereits erörterte Tatsache, daß den Teilchen kleiner Korngröße eine größere Löslichkeit zukommt, als groben

¹⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. Dresden u. Leipzig 1912.

²⁾ G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 514 (1898); Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 951.

Teilchen, stimmt damit überein. Bei der mechanischen Zertrümmerung wurde bereits Oberflächenarbeit geleistet, so daß diese bei der nachherigen Auflösung erspart wird. Wir kommen indessen auf die Frage der Korngröße weiter unten bei den Peptisationserscheinungen noch zurück.

Welche Folgerungen schöpft Wo. Ostwald aus der Annahme einer Oberflächenenergie zweiter Art?

Mit Hilfe dieser Annahme vermag dieser Forscher eine Erklärung zu finden für die diskontinuierliche Oberflächenvergrößerung, die in seiner Dispersions-theorie eine besondere Rolle spielt. Die Entstehung disperser, speziell kolloider Systeme geschieht entweder aus weniger, evtl. gar nicht dispersen oder aber aus höher-, z. B. molekulardispersen Systemen. Wir haben oben gehört, wie P. P. v. Weimarn insbesondere die letzte Möglichkeit im Zusammenhang mit der Krystallisationstheorie analysierte.

Wo. Ostwald betrachtet zunächst die diskontinuierliche Oberflächenvergrößerung. Es werde dieser Vorgang zunächst an einem groben Beispiele illustriert. Man nehme einen ziemlich großen Quecksilbertropfen und bringe ihn auf eine Glasplatte. Er wird die bekannte abgeplattete Kugelform annehmen. Übt man nun mittels einer zweiten Glasplatte von oben her einen mechanischen Druck auf den Tropfen aus, indem man die beiden Glasplatten allmählich stärker gegeneinander preßt, so wird der Quecksilbertropfen deformiert. Diese Deformation ist zunächst stetig und besteht darin, daß der Tropfen platter wird. Bei einem bestimmten Druck aber, d. h. bei einer bestimmten Schichtdicke des Quecksilbers, zerfällt seine Masse plötzlich in eine größere Anzahl kleinerer Tropfen, die sich um so mehr der Kugelform nähern, je kleiner ihre Masse ist. Dies wäre ein Beispiel für die diskontinuierliche Oberflächenvergrößerung durch mechanischen Druck. Das gleiche gilt auch für die Zufuhr elektrischer Energie, d. h. bei der elektrischen Dispersion der Flüssigkeiten, wie dies beim Bredigschen Zerstäubungsverfahren auf elektrischem Wege ausgeübt wird.

Diese diskontinuierliche Oberflächenvergrößerung, d. h. Dispersion, tritt erfahrungsgemäß in um so stärkerem Maße auf, je größer die positive Oberflächenspannung des betreffenden Stoffes ist. Somit bei Quecksilber bedeutend stärker als bei Wasser, hier wiederum stärker, als bei Äther usw. Gelingt es doch nicht, Quecksilber aus einer Röhre in einem Strahl ausfließen zu lassen, was bei Wasser oder Äther mit Leichtigkeit vonstatten geht.

Energetisch analysiert aber bedeutet die mechanische Deformation des Quecksilbertropfens eine Zunahme der Oberflächenenergie erster Art und eine Abnahme jener zweiten Art. Im allgemeinen werden diese beiden entgegengesetzten Änderungen einander nicht gleich sein. Nehmen wir an, das Anwachsen der positiven Oberflächenspannung überwiegt; die sich dadurch ergebende Störung des energetischen Gleichgewichts kann nur so aufgehoben werden, daß dieses Übermaß an freier kontraktiver Oberflächenenergie umgewandelt wird, z. B. in Wärme. Mit dieser Umwandlung aber ist eine Oberflächenvergrößerung untrennbar verbunden, und somit muß sich eine diskontinuierliche Oberflächenvergrößerung, d. h. eine Dispersion ergeben. Aus diesen Erwägungen ergibt sich somit die Definition der Dispersion nach Wo. Ostwald als ein Vorgang, der „energetisch gekennzeichnet ist durch das Freiwerden positiver Oberflächenenergie bei übermäßiger Entwicklung von absoluter Oberfläche im Gefolge der Wirkungen der expansiven Oberflächenenergie“.

Einige praktische Forderungen, welche dieser Theorie entsprechen müssen, werden in der Tat recht gut erfüllt. Vor allem muß die Dispersion, ungeachtet

dessen, ob man die Oberflächenenergie zweiter Art in Form von mechanischer, elektrischer Energie usw. zuführt, plötzlich erfolgen oder, was gleichbedeutend ist, es muß ein kritischer Punkt in den Bedingungen vorhanden sein. Dies ist nun beim elektrischen Zerstäubungsverfahren wirklich der Fall, indem dort zum Eintritt der Dispersion eine kritische elektrische Spannung notwendig ist. Dabei muß die Zufuhr elektrischer Energie um so erheblicher sein, je größer die positive Oberflächenspannung-des betreffenden Stoffes ist.

Wir haben zuvor vernommen, daß die Herstellung kolloider Systeme durch eine besondere Leitung des Krystallisationsprozesses, in vielen Fällen unter Anwendung besonderer schützenden Faktoren möglich ist. Wir haben hierbei Sorge zu tragen, daß die Kondensation der molekulardispersen Teilchen im suspensoiden Stadium aufgehalten, daß fernerhin die Umkrystallisation der Solteilchen zu größeren Krystallen verhindert wird.

Eine weitere Methode zur Herstellung eines suspensoiden Zustandes beruht umgekehrt darauf, die Auflösung eines Stoffes in einer Weise erfolgen zu lassen, daß ein Festhalten des Solzustandes ermöglicht wird. Bevor wir auf die Frage der Peptisation (der Name rührt von Graham her) eingehen, müssen wir jene Momente einer näheren Prüfung unterziehen, die bei der Lösung eines Stoffes in einem Dispersionsmittel von Bedeutung sind. Zwei wesentliche Gesichtspunkte sind hier zu berücksichtigen: die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges einerseits als Funktion der Diffusionsgeschwindigkeit und andererseits der Korngröße der aufzulösenden Substanz.

Die Theorie von Noyes-Nernst.

Betrachten wir die Auflösung einer Substanz, z. B. ihrer Krystalle in einer Flüssigkeit. Bezeichnen wir die Konzentration der Lösung zur Zeit t mit c , bei der Sättigung aber mit c_0 . Ferner sei O die Größe der Berührungsfläche zwischen der festen Substanz und der Lösung. Noyes und Whitney¹⁾ gehen nun von der Voraussetzung aus, daß an der Grenzfläche zwischen Krystall und Lösung dauernd die Konzentration der Sättigung herrscht. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird somit durch die Geschwindigkeit bedingt, mit welcher der Stoff aus dieser Grenzschicht in die Lösung diffundiert. Offenbar ist der Diffusionsweg um so größer, je breiter diese Grenzschicht ist; man ist jedoch in der Lage, die Dicke der Grenzschicht durch ein inniges Rühren zu verkleinern und damit auch den Diffusionsweg zu vermindern. Nehmen wir an, daß bei einer konstanten Rührgeschwindigkeit die Dicke dieser sog. adhärierenden Schicht δ ist. Wir gelangen sodann zu folgender Gleichung für die Auflösungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot O \cdot (c_0 - c), \text{ wo } D \text{ der Diffusionskoeffizient ist.}$$

Vorbedingung für die Anwendbarkeit dieser Formel ist aber nach Nernst, daß der die Auflösung bedingende Prozeß im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit sich unendlich rasch vollziehe; im entgegengesetzten Falle wird ja die Auflösungsgeschwindigkeit von ersterem beherrscht.

Es sei gleich an dieser Stelle vorausgeschickt, daß diese Betrachtungsweise von Nernst und seiner Schule für die Deutung der sich in heterogenen Systemen abspielenden chemischen Vorgänge, d. h. ihrer Reaktionskinetik, herangezogen wurde, worauf wir an jener Stelle noch zurückkommen werden (S: 359).

¹⁾ Noyes u. Whitney, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 689 (1897).

Um nun auf unsere Frage, nämlich auf die günstigsten Bedingungen für die Solbildung beim Auflösungs Vorgang zurückzukommen, müssen wir mit v. Weimarn sogleich feststellen, daß eine große Diffusionsgeschwindigkeit für das Festhalten des suspensoiden Stadiums, welches durch den sich lösenden Körper durchlaufen wird, sehr ungünstig ist, weil es offenbar nur von sehr kurzer Dauer sein kann. Als wesentliche Vorbedingungen für einen andauernden Solzustand ergeben sich vielmehr zwei Momente: entweder ist der Diffusionskoeffizient der sich auflösenden Substanz von einem sehr kleinen Wert, oder aber der Lösungsvorgang wird durch eine äußerst langsam verlaufende Reaktion hervorgerufen. In beiden Fällen wird die Geschwindigkeit der Auflösung so stark vermindert, daß das Solstadium erhalten bleiben kann.

Die Bedeutung der Korngröße für die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Stoffes.

Einer der wichtigsten Stützpunkte für die Erkenntnis kolloider Systeme ist die schon von Lord Kelvin, ferner Wilh. Ostwald erkannte Tatsache, daß die physikalische Reaktionsfähigkeit kleiner Teilchen bedeutend größer ist, als die größerer Körner. Nicht allein die Löslichkeit, sondern auch die Dampfspannung ist erhöht, dementsprechend die Siede- und Schmelzpunkte erniedrigt.

Allein nicht bloß die physikalischen Eigenschaften erfahren eine Änderung in diesem Sinne, sondern auch die chemischen. Auf diesen Punkt hat in der letzten Zeit wiederum P. P. v. Weimarn¹⁾ nachdrücklich hingewiesen. Grobe Krystalle halten ihr Krystallisationswasser so fest, daß dieses erst bei sehr hohen Temperaturen abgegeben wird; so gibt das grobkrystallinische $\text{Al}(\text{OH})_3$, bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sein Wasser erst bei über 200° ab. Man nannte dieses Wasser Konstitutionswasser. Feinkörnige (gallertige) Niederschläge dagegen verlieren ihr Wasser bereits unter 100° , so daß man hier von einem Adsorptionswasser gesprochen hat. v. Weimarn dagegen erblickt in diesen beiden Arten von Krystallisationswasser keinen Wesensunterschied, sondern eine verschieden große chemische Reaktionsfähigkeit, die durch die grobe und feine Korngröße des Stoffes bedingt wird. Das Anwachsen der freien Oberfläche geht mit einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit Hand in Hand.

Zur weiteren Erklärung dieser Erscheinung bedient sich v. Weimarn der Raumbgittertheorie der Krystalle. Es seien die diesbezüglichen Worte dieses Autors hier wiedergegeben:

„Die feinsten gallertartigen Niederschläge des Aluminiumhydroxyds stellen also in den ersten Momenten ihrer Entstehung die Gesamtheit der noch nicht vollständig ausgebauten Krystallgebäude dar. Als ebensolche noch nicht vollständig ausgebaute Krystallgebäude sind auch die ultramikroskopischen Teilchen des $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu betrachten.

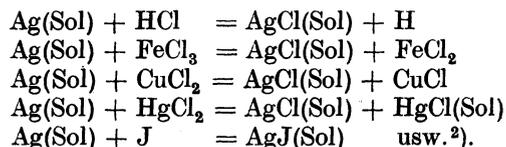
Ebenso wie ein gewöhnliches Balkengerüst beim Zerbrechen oder Fehlen einiger Balken auseinanderfallen kann, wenn nicht rechtzeitig neues Baumaterial zugeführt wird und neue Balken eingesetzt werden, so kann auch ein $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Krystall, von einer kleineren Größe als die der Grundgerüstform sein Wasser bei niedriger Temperatur verlieren und sogar das Anhydrid bilden, wenn zu ihm nicht mit entsprechender Geschwindigkeit aus der Lösung Nährmaterial zuströmt.“

¹⁾ P. P. v. Weimarn, Die Lehre von den Zuständen der Materie. I. Dresden u. Leipzig 1914.

Wir wollen hier einige Beispiele anführen, die den Beweis liefern sollen, daß fein verteilte Stoffe Reaktionen liefern können, die dem gleichen Stoff in grobkörnigem Zustande nicht zukommen.

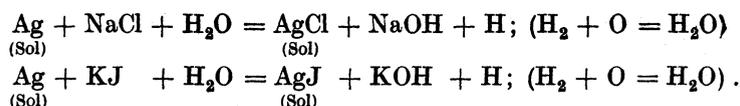
Gold löst sich in äußerst fein verteiltem Zustande und in Gegenwart organischer Substanzen, wie Alkohole, Chloroform, Phenol, Glycerin, Rohrzucker, Formaldehyd usw. in Salzsäure auf. Grobkörniges Gold ist hierzu nicht befähigt. Ja, sogar reine Salzsäure vermag feines Goldpulver aufzulösen, insbesondere bei der Durchlüftung¹⁾.

Säuren, Basen und Salze vermögen mit Silbersol zu reagieren, z. B. in den folgenden Fällen:



Wir sehen hier die große Reduzierfähigkeit des fein verteilten („kolloiden“) Silbers, wobei zu bemerken ist, daß viele dieser Reaktionen nur unvollständig verlaufen, wie z. B. die Reaktion mit Chlorwasserstoffsäure. Die Bindung des mitentstandenen Wasserstoffes trägt aber zur Vervollständigung der Reaktion bei. So leistet z. B. schon Sauerstoff diesen Dienst, welcher mit dem Wasserstoff Wasser bildet.

Aber auch noch zu einer weiteren Zahl von Reaktionen sind Stoffe im Solzustande befähigt. So reagieren Salze der Basen NaOH, KOH usw. mit Silbersolen im Sinne folgender Gleichung:



Auch konzentrierte Alkalien lösen merkliche Mengen von kolloidem Silber unter Entstehung von Silberoxyd.

Die Anzahl der Beispiele ist hierdurch noch keineswegs erschöpft, wenn wir uns auch zur Beleuchtung der Frage mit den aufgezählten Fällen begnügen wollen. Wir sehen hier durch die Vergrößerung der Oberfläche neue chemische Reaktionen vor sich gehen, d. h. neue Affinitäten entstehen und werden hierbei auf den oben dargetanen Umstand erinnert, daß auch die Adsorptionsaffinitäten erst bei genügend großer Dispersität merkbar werden. Offenbar liegen hier nahe verwandte Erscheinungen vor.

Mit diesen Auseinandersetzungen aber kommen wir unwillkürlich auf die Frage des krystallinischen Moleküls, sowie des chemischen Moleküls zu sprechen. Was ist das Molekül? Die althergebrachte Definition, nach welcher das Molekül als eine Verbindung von Atomen aufzufassen ist, die ohne in die Atome zu zerfallen, keiner weiteren Spaltung mehr fähig ist, kann heute, nach den Ergebnissen der Forschung über den kolloiden Zustand nicht mehr zufriedenstellen. Eine solche Auffassung kann höchstens für das Gasmolekül oder für die dispersen Teilchen der verdünnten Lösungen Geltung haben, obgleich auch in diesem Falle bloß auf Grund einer willkürlichen Annahme, denn die Erfahrung kann uns morgen eines Besseren belehren, wenn sie auch heute dieser Lehre

¹⁾ N. D. Awerkiew, Kolloidzeitschr. 2, 3, 341 (1907—1908) (Referat).

²⁾ Schneider, Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. 25, 1440 (1892). — Lottemoser u. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie (2) 56, 241 (1897); 57, 540 (1898).

noch nicht widerspricht. Auch dürfen wir im Sinne der Kontinuitätstheorie die Moleküle der Flüssigkeiten als kondensierte Gasmoleküle betrachten, wissen wir doch, daß beim kritischen Punkte jeder Unterschied zwischen dem Gaszustand und dem flüssigen Zustand stetig verschwindet.

Wie aber liegen die Dinge bei den festen, krystallisierten Stoffen? Die Annahme, daß die Moleküle eines Krystalls aus Gasmolekülen zusammengeschweißt sind, steht mit dem soeben erörterten Tatsachenmaterial in nicht zu überwindendem Widerspruch. Das wesentlichste Kennzeichen des Moleküls ist doch seine Unabänderlichkeit, mit welcher es uns bei chemischen Vorgängen entgegentritt. Wir aber haben soeben vernommen, daß die chemische Reaktionsfähigkeit des Moleküls eine Funktion der Teilchengröße des Stoffes ist! Würde das Krystallmolekül aus Gasmolekülen aufgebaut sein, so müßten wir erwarten, daß diese bei der chemischen Einwirkung nach und nach freiwerden, was aber die Unabhängigkeit der chemischen Reaktionsfähigkeit von der Verteilung nach sich zöge. Der Krystall ist vielmehr aus Atomen organisch aufgebaut, was auch durchaus der Raumbittertheorie in ihrer modernen Gestalt entspricht. Als organische Bausteine aber kommen nicht etwa Moleküle im althergebrachten Sinne in Frage, sondern vielleicht ultramikroskopische Gebilde (v. Weimarn), die man auch als individuelle krystallinische Massen bezeichnen kann und denen die Fähigkeit, sich zu einem krystallinischen Ganzen zu vereinigen, zukommt. Erst unter Vorausschickung dieser Anschauung sind wir in der Lage, das oben gegebene Bild v. Weimarns vom Balkengerüst zu verstehen, sowie den Zusammenhang von chemischer Reaktionsfähigkeit und Korngröße. Weitere Erörterungen über das Wesen des chemischen Moleküls im Lichte der modernen Lehre sollen erst später erfolgen.

Daß v. Weimarn bei diesen seinen theoretischen Ausführungen konsequent bleibt und an dem vektorialen Bau der festen Stoffe bis zu den überultramikroskopischen Dimensionen festhält, braucht nicht erst betont zu werden. Ebenso wenig der damit sich ergebende offene Widerspruch zur Wilh. Ostwaldschen Ansicht (S. 235), wonach die Krystallembrionen die Tropfenform besitzen. Hier liegt somit noch ein weites Feld ungelöster Probleme zur Klärung vor.

Die Peptisation.

Unter diesem Vorgang verstehen wir, wie dies schon früher angedeutet wurde, die Dispergierung eines in einem Dispersionsmittel unlöslichen Stoffes durch gewisse Zusätze. Der Name „Peptisation“ rührt von Graham her, der zwischen diesen Vorgängen und der Peptisation des Eiweißes durch das Pepsin des Magensaftes eine gewisse Ähnlichkeit entdeckte. Wir haben zuvor gehört, daß nach v. Weimarns Anschauung der Vorgang, welcher der Peptisation zugrunde liegt, ein langsamer Lösungsprozeß ist, der die Fixierung des beim Auflösen eines Stoffes durchlaufenen Solzustandes gestattet. Zumeist erfolgt die Peptisation einer Substanz durch Hinzufügen bestimmter Ionen, die bereits in sehr geringen Konzentrationen die Solbildung eines gewaltigen Überschusses der zu peptisierenden Substanz bewirken können. So gelang es Graham, 200 Teile Kieselsäure durch eine Natronlauge von 1 : 10 000 in 1 Stunde bei 100° zu dispergieren. Die Peptisation wurde demnach von den meisten Forschern als eine Ionenreaktion aufgefaßt, obgleich Fälle bekannt waren, in welchen eine kolloide Substanz gleichfalls peptisierend wirken konnte.

Lottermoser¹⁾ studierte die Peptisation von Silberjodid durch Jodide

¹⁾ A. Lottermoser, Kolloidzeitschr. 2, Suppl. I (1907); Zeitschr. f. physikal. Chemie 60 (1907); 62 (1908).

des Kaliums, Kadmiums, Bariums usw. und erhielt das wichtige Resultat, daß die Peptisation bei einer mittleren Konzentration des Peptisators am besten vor sich geht, somit eine optimale Konzentration existiert. Unter und über der optimalen Konzentration nimmt die peptisierende Fähigkeit des Jodids wieder ab.

Auch Lottermoser erklärt den Peptisationsvorgang durch Ionenwirkung, doch in einer wenig einleuchtenden Form. Eine weitere Vorbedingung ist nach ihm die Quellbarkeit der zu peptisierenden Substanz unter dem Einfluß der Ionen.

Demgegenüber vertritt v. Weimarn die Meinung, daß Peptisation und Ionenwirkung wenigstens direkt miteinander nichts zu schaffen haben. Nach ihm muß die zu peptisierende Substanz von einer Korngröße sein, bei welcher die physikalischen und chemischen Eigenschaften bereits Funktionen der Teilchengröße sind. Ferner muß der Peptisator mit dem Stoff bei genügend großer Konzentration eine beständige und lösliche chemische Verbindung ergeben, wogegen das Medium, in welchem die Peptisation vor sich geht, ohne Anwesenheit des Peptisators nicht lösend wirken darf.

Es wurde z. B. Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks peptisiert. Daß dieser Körper leicht Hydrosole bildet, weiß jeder Anfänger in der analytischen Chemie, woselbst die Vorschrift gilt, zur Vermeidung der kolloiden Lösung des Aluminiumhydroxydes mit einem großen Überschuß von Ammoniak zu fällen. Der Analytiker weiß also genau, daß ein Überschuß des Fällungsmittels in diesem Falle ausflockend wirkt und daß, in Übereinstimmung zu Lottermosers Befunden, gerade mittlere Konzentrationen lösen.

Die lösende Wirkung gerade der mittleren Ammoniakkonzentrationen erklärt v. Weimarn so, daß hier die chemische Einwirkung des Ammoniaks, die höchstwahrscheinlich auf Komplexsalzbildung beruht, sich bereits gut bemerkbar macht, ohne daß sie zu rasch erfolgte, was sodann bei höheren Konzentrationen der Fall ist. Sobald aber die Intensität der chemischen Reaktion zu groß wird, ist auch die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht, so daß die Bedingungen, die für die Solbildung erforderlich wären, nicht mehr erfüllt sind. Bei höheren Ammoniakkonzentrationen wird infolge der zu raschen Auflösung eine rapide Umkrystallisation, d. h. Wachstum der gelösten Teilchen eintreten, was alsbald zur Ausscheidung des Aluminiumhydroxydes führen muß. (Vgl. die früheren Seiten dieses Kapitels.)

Zur Vermeidung einer zu raschen Auflösung darf auch das Dispersionsmittel allein keine lösende Wirkung ausüben. Wir dürfen nämlich nicht vergessen, daß die Peptisation im Sinne dieser Theorie unter dem Einfluß eines solchen chemischen Vorganges erfolgt, bei welchem die Teilchengröße eine Rolle spielt. Je intensiver sich der Vorgang abspielt, desto kleiner wird auch das aufgelöste Teilchen sein. Kleine Teilchen vermögen aber kraft ihrer lebhafteren Molekularbewegung sich auf größere Teilchen niederzulassen und diese zum Wachstum zu bringen, und zwar so lange, bis der Wachstumsgrad eine chemische Einwirkung des Peptisators nicht mehr gestattet.

Es ist einleuchtend, daß die Peptisationsmethode zur Herstellung kolloider Lösungen sehr gut verwendet werden kann. Es bleibt ferner abzuwarten, ob nicht auch manche Fermentvorgänge auf eine Peptisation des Substrates zurückführbar sind.

Gallerten.

Eines der umstrittensten Probleme der Dispersoidchemie stellt die Frage der Gallerten dar. Wie allgemein bekannt ist, neigen manche, ja vielleicht

unter geeigneten Bedingungen die meisten dispersen Systeme zur Bildung durchsichtiger, makroskopisch als völlig homogene Massen erscheinenden Gläser großer innerer Reibung, die man als Gallerten bezeichnet hat. Allgemein bekannt sind die Gallerten der Gelatine (des Leims), ferner von anderen Substanzen organismischen Ursprungs, wie Agar-Agar usw. Aber auch anorganische Stoffe, wie die Kieselsäure, ferner Salze vermögen ähnliche Gläser zu bilden; so zeigte insbesondere v. Weimarn¹⁾, daß Salzlösungen bei sehr tiefen Temperaturen, z. B. bei rascher Abkühlung durch flüssige Luft, durchsichtige Gläser, d. h. richtige Gallerten ergeben, so daß man auch in der Gelatinierung, wie man die Gallertbildung auch nennen kann, einen ganz allgemeinen Vorgang, welchem die Materie zugänglich ist, erblicken darf. Wir haben ja bereits oben vernommen, daß in Wasser schwer lösliche Salze, wie z. B. Bariumsulfat, unter geeigneten Umständen, d. h. bei enorm rascher Vergrößerung der Zahl der Krystallisationszentren, gallertartige Ausscheidungen ergeben. Bei der raschen Abkühlung von unter normalen Bedingungen leichtlöslichen Salzen auf sehr tiefe Temperaturen kommt also die gleiche Ursache zur Geltung.

Ganz allgemein werden die Gallerten durch Abkühlung der dispersen Systeme (Leimlösungen usw.) erhalten.

Daß die Biologen für die Frage der Entstehung dieser Gebilde ganz besonderes Interesse zeigten, erklärt sich aus dem Umstand, daß die Verbreitung des gallertigen Zustandes in organisierten Körpern, insbesondere in lebenden Zellen, eine sehr große ist. Ganz besonders scheint die Struktur des lebenden Protoplasmas eine gallertige zu sein, so daß man die strukturelle Frage des Protoplasmas mit der Struktur der künstlich herstellbaren Gallerten in eine innige Beziehung gebracht hat.

Die mikroskopische und ultramikroskopische Untersuchung der Gallerten bietet aber große Schwierigkeiten, da man infolge zu geringer Unterschiede der Brechungsindices der beiden Phasen keine differenzierten Strukturen wahrnehmen kann. Den gleichen Übelstand zeigen ja alle Emulsionskolloide, indem man bei ihnen ultramikroskopisch bloß helle diffuse Lichtkegel wahrnimmt; eine Sichtbarmachung individueller Teilchen erfordert bedeutende Unterschiede der Brechungsvermögen, welcher Forderung die Suspensionskolloide (die Sole) in den meisten Fällen Genüge leisten. Für die mikroskopische Sichtbarmachung gelten nun die gleichen Bedingungen, so daß die Emulsoide und ebenso die Gallerten mikroskopisch durchaus homogen erscheinen. Um diesem Übelstande zu begegnen, hat nun O. Bütschli²⁾ Methoden ersonnen, um den Unterschied im Brechungsvermögen beider Phasen zu erhöhen und kam auf den Gedanken, durch verschiedene Zusätze zu den Gallerten die optischen Verschiedenheiten der dispersen Phase und des Dispersionsmittels zu vergrößern.

Mit Hilfe dieser Methoden haben nun Bütschli, ferner Quincke und besonders auch W. B. Hardy³⁾ die Gelatinierung mikroskopisch verfolgt und bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß der Vorgang durch das Auftreten mikroskopischer Tröpfchen gekennzeichnet ist. Danach ist die Gallertbildung als eine Entmischung der beiden Phasen eines Emulsionskolloides vorzustellen, d. h. als eine Verringerung des Dispersitätsgrades dieses kolloiden Systems, jedoch unter Beibehaltung der homogenen Verteilung und der räumlichen Orientierung beider Phasen.

¹⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidzeitschr. 9, 25 (1911).

²⁾ Bütschli, Über den Bau der quellbaren Körper usw., Göttingen 1896. Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898.

³⁾ Hardy, Zeitschr. f. physikal. Chemie 33, 326 (1900).

Je nach den Konzentrationsverhältnissen gehen die sich ausscheidenden Tröpfchen einem verschiedenen Schicksal entgegen. Bei großen Verdünnungen erhielt man Systeme, in denen die Tröpfchen nach Art eines wirklichen Emulsoides verteilt waren, sogar eine selbständige Molekularbewegung (Brownsche Bewegung) zeigten, wogegen sie bei höheren Konzentrationen zu einem zusammenhängenden Netzwerk zusammenflossen, so daß man im Sinne von Bütschli von einer Netzstruktur oder Schwammstruktur, gesprochen hat. Die ausgeschiedenen Tropfen waren in allen diesen Fällen Teilchen der dispergierten Phase, also beispielsweise der Gelatine. Bei noch höheren Konzentrationen aber fand ein Wechsel in der Ausscheidung statt, indem jetzt das Dispersionsmittel an die Stelle der dispersen Phase trat, d. h. in Form getrennter Tröpfchen sich ausschied, wobei diese in den Hohlräumen der im Zusammenhang gebliebenen dispersen Phase eingebettet blieben. Das sich hierdurch ergebende Bild glich den Bienenwaben, in deren Hohlräumen der Honig eingebettet ist, und in der Tat hat sich der Begriff der Wabenstruktur für diese gallertartigen Gebilde eingeführt. Auch das Protoplasma besaß nach Bütschli eine Wabenstruktur, erschien daher als ein von festen Wänden umschlossenes Tropfensystem.

Nach neueren Untersuchungen von Zsigmondy und Bachmann¹⁾ aber scheint sich die Bütschliche Theorie von der Struktur der Gallerten nicht so allgemein zu bewähren, wie man dies noch vor wenigen Jahren annahm. Wenigstens zeigen optische Nachprüfungen der Gallerten der Kieselsäure, Gelatine, des Agars und auch der Seifen keine Anhaltspunkte, die für eine Wabenstruktur dieser Stoffe sprechen würden. Nach diesen Forschern besitzen diese Gallerten höchstwahrscheinlich eine Körnerstruktur, eine an die frühere Lehre von Nägeli erinnernde Auffassung. Verdünnte, d. h. 1–6 prozentige Gallerten sind ultramikroskopisch diskontinuierlich, wogegen sich 10 prozentige nicht mehr differenzieren lassen und einen bläulichblauen, stark polarisierten Lichtkegel zeigen, was zwingend für die außerordentliche Feinheit der Heterogenität spricht, eine Feinheit, welche die Bütschliche Theorie anzunehmen nicht gestattet. Die feinen Elemente, aus denen sich die Gallerten zusammensetzen, sind die Amikronen (siehe S. 252). Wie gesagt, dachte sich bereits Nägeli (1879) die Gallerten aus ähnlichen Ultramikronen entstanden, die er Micellen nannte und denen er eine krystallinische Struktur zuschrieb. Diese sind voneinander durch Wasserhüllen getrennt und besitzen infolge der Molekularattraktion eine stark herabgesetzte Eigenbewegung.

Was bei Nägeli eine bloße Vorstellung war, nämlich die krystallinische Natur der Micellen, ist durch die Arbeiten von v. Weimarn außerordentlich wahrscheinlich geworden. Schon Wo. Pauli²⁾ vertrat die Meinung, daß die Kräfte, die eine Gallerte zusammenhalten, die gleichen sind, welche die Teilchen eines Krystalls aneinander binden, nur kann es hier infolge der durch die starke Hydratation bedingten hohen inneren Reibung nicht zu richtenden Kräften zwischen den Teilchen kommen. Dieser Meinung schloß sich v. Weimarn³⁾ an, welcher als Faktoren der Gelatinierungsmöglichkeit folgende Bedingungen aufstellt: a) die große Schnelligkeit der Kondensation der Moleküle zu Krystallen; b) ein großes Molekulargewicht infolge starker Hydratation der Moleküle (über die Hydratation siehe weiter unten); c) das Vorhandensein verschieden stark hydratisierter Moleküle in der Lösung. Wir sehen hier wieder die Be-

¹⁾ Zsigmondy u. Bachmann, Kolloidzeitschr. 11, 145 (1912).

²⁾ Wo. Pauli, Kolloidzeitschr. 7, 241 (1910).

³⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidzeitschr. 9, 25 (1911).

dingungen, unter welchen die Anzahl der Krystallisationszentren erhöht wird und eine solch starke Verringerung des Dispersitätsgrades erfolgt, daß sogar leichtlösliche Salze, wie Chlorcalcium, Silbernitrat, Aluminiumsulfat usw. bei sehr tiefen Temperaturen klare Gläser liefern, die den kolloiden Gallerten durchaus entsprechen. Man kann auf Grund dieser Versuche sogar behaupten, daß „eine genügend niedere Temperatur alle Lösungen dem kolloiden Zustand entgegenbringt“.

Die Auffassungen von der unbedingten emulsoiden Natur der Gallerten sowie die Bütschliche Wabentheorie scheinen also bedeutend erschüttert worden zu sein¹⁾. Ebenso wenig wie der kolloide Zustand an besondere „kolloide Stoffe“ gebunden ist, dürfen wir in der Gallertbildung die Eigenschaft nur einiger hierzu befähigten Stoffe suchen. Damit aber ergibt sich für uns die Erkenntnis der ganz erstaunlich großen Variationsfähigkeit der Formart disperser Systeme mit dem Dispersitätsgrade, welche uns die Möglichkeit bietet, z. B. ein System Salz + Wasser bald als verdünnte Lösung, bald wieder als feste Gallerte herzustellen und ebenso alle Strukturen vom krystallinischen bis zum amorphen zu durchschreiten.

Die Gelatinierung ist demnach als eine in der Entmischung zweier Phasen bestehende Zustandsänderung aufzufassen, die jedoch offenbar nicht an eine bestimmte Formart der dispersen Phase gebunden, bei den stark solvatisierten Emulsoiden (S. 250) jedoch leichter zu beobachten ist, als bei anderen kolloiden Lösungen. Der Solzustand stellt den höheren Dispersitätsgrad vor, der Gelzustand den niedrigeren (Wo. Ostwald). Auffallend ist die physikalische Ähnlichkeit der Gallertbildung mit dem Entmischen zweier Flüssigkeiten, der sog. kritischen Gemische. Phenol und Wasser oder Buttersäure und Wasser sind miteinander sehr schwer misch-

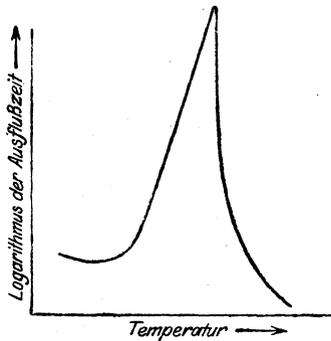


Abb. 75.

bar. Wählt man aber die beiden Komponenten der Mischung in einem ganz bestimmten, sog. kritischen Verhältnisse (d. h. 36% Phenol, bzw. 59,9% Buttersäure), so mischen sie sich oberhalb einer bestimmten, sog. kritischen Temperatur, in jedem beliebigen Verhältnisse. Stellt man sich solch kritische Gemische her und kühlt sie dann ab, so beobachtet man beim Durchschreiten des kritischen Temperaturgebietes zwei Erscheinungen: das Auftreten einer starken Opalescenz, ferner parallel mit dieser einen rapiden Anstieg der inneren Reibung des Gemisches, welche sodann nach Durchschreiten des Opalescenzstadiums wieder ebenso plötzlich abfällt. Die nebenstehende

Kurve (Abb. 75) zeigt uns diese merkwürdigen Wandlungen der Viscosität eines Buttersäure-Wassergemisches. Als Ordinaten sind die Logarithmen der Ausflußzeiten aus der Capillare (S. 114) aufgetragen. Die Analogie mit der plötzlichen Zunahme der inneren Reibung bei der Gelatinierung ist in der Tat bemerkenswert und führt uns zur Schlußfolgerung, daß bei beiden Vorgängen die Entmischung zweier Phasen das Wesen ausmacht. Jedenfalls entspricht das opalescente Stadium der kritischen Flüssigkeitsgemische gleichzeitig einem kolloiden Stadium, welches hier einen ganz besonders unstabilen Charakter besitzt. Es erfolgt daher bei der weiteren Abkühlung eine

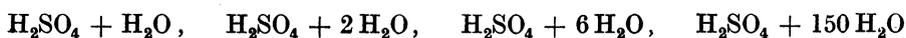
¹⁾ Die Mängel der Bütschlichen Fixierungsmethode wurden von Pauli, ferner von Zsigmondy dargetan.

vollständige Entmischung in zwei Flüssigkeitsschichten. Bei einer Gallerte ist eine ähnliche völlige Entmischung nicht so leicht zu beobachten, obgleich die Analogie in der Tat so weit geht, daß selbst diese vollständige Entmischung nicht ausbleibt. Sie stellt sich nur nach längerer Zeit ein und gibt sich durch die Ausscheidung eines Serums kund, welches die Bakteriologen bei Agar, Gelatine usw. fälschlich als „Kondensationswasser“ zu bezeichnen pflegen. In Wirklichkeit handelt es sich hier um eine langsame Entmischung der Gallerte, ein Vorgang, der schon Graham bekannt war und den er „Synäresis“ nannte. Sie wird fast ausnahmslos von allen Gallerten gezeigt. Dem Stadium der Synäresis entspricht sodann eine rapide Abnahme der inneren Reibung (auf die Temperatur als Abszisse bezogen, nicht etwa auf die Zeit), so daß das Kurvenbild jenem der kritischen Gemische durchaus entspricht.

Die Hydrattheorie.

In dem Vorhergehenden war des öfteren von der Hydratisierung die Rede und es wurde hervorgehoben, daß man unter diesem Sonderfall der Solvatisierung Vorgänge versteht, bei welchen gelöste Teilchen mit Wasser in eine Verbindung eingehen, die heute einerseits als chemische, andererseits (siehe S. 220) als Adsorptionsverbindungen aufgefaßt wird. Jedenfalls haben wir in der Hydratisierung einen Vorgang von ganz allgemeiner Bedeutung zu suchen, den wir nicht nur in Lösungen, sondern auch bei der Gallertbildung, sowie bei der Quellung annehmen, ja sogar als Grundphänomen dieser physikalischen Prozesse auffassen dürfen, wodurch sie von vornherein den Stempel einer gewissen Zusammengehörigkeit, die freilich noch ihrer genaueren Erforschung wartet, tragen.

Die Existenz von Hydraten in Lösungen hatte man schon längst angenommen. Überall, wo man in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B. in der Dichte, in der inneren Reibung, im Gefrierpunkt usw. bei verschiedenen Konzentrationen Diskontinuitäten der betreffenden Funktionen wahrnahm, wurden diese durch Annahme einer neuen Verbindung des gelösten Stoffes mit Wassermolekülen erklärt. So nahm Mendelejeff¹⁾ eine große Reihe von Hydraten der Schwefelsäure an, z. B. die Existenz von



Doch zeigte Jones²⁾ auf Grund einer sehr ingenüösen Methode, daß die Annahme so vieler beständigen, d. h. statischen Hydratstufen bei der Schwefelsäure nicht berechtigt ist. Er löste z. B. 1 Mol Schwefelsäure und 1 Mol Wasser in Eisessig auf und untersuchte die Gefrierpunktserniedrigung der Mischung. Wir wissen, daß im Sinne des Raoult'schen Gesetzes die durch 1 Mol irgendeiner Verbindung verursachte Depression bei einem bestimmten Lösungsmittel immer die gleiche ist. Nennen wir sie t , so muß sie beim erwähnten Gemisch $2t$ betragen, falls die Schwefelsäure und das Wasser miteinander keine chemische Verbindung bilden; die Hälfte (t) hingegen, wenn dies der Fall ist. Voraussetzung ist freilich, daß die gelösten zwei Stoffe im Eisessig keinerlei Dissoziation unterliegen, was hier wirklich der Fall ist.

Mit Hilfe dieser Methode fand Jones, daß das Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sehr beständig ist und daß wahrscheinlich auch ein niedrigeres Hydrat $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ existiert; die Bildung von $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde gleichfalls bestätigt,

¹⁾ Mendelejeff, Zeitsch. f. physik. Chem. **1**, 275 (1878).

²⁾ Jones, Zeitschr. f. physikal. Chem. **13**, 419 (1884).

doch steht dieses Hydrat jenem mit 1 H_2O in der Beständigkeit wesentlich nach und dissoziiert demzufolge in $H_2SO_4 + H_2O$ und Wasser. Bei stärkeren Verdünnungen scheint auch das Hydrat $H_2SO_4 + 3 H_2O$ eine Existenzmöglichkeit zu gewinnen, doch wurden keine Anhaltspunkte für die der ganz hohen Hydrate vorgefunden.

Wir kommen somit auf Grund der Jonesschen Messungen zum Resultat, daß die Zahl der stöchiometrisch konstituierten Hydrate in Lösung eine beschränkte ist und daß die den verschiedenen Konzentrationen entsprechenden Hydratisierungsstufen unbeständig sind. Daß aber solche Hydratisierungsstufen vorhanden sind, geht aus verschiedenen Tatsachen hervor.

Zunächst sprechen viele Beobachtungen auf dem Gebiete der elektrolytischen Leitfähigkeit dafür, daß die Ionen stark hydratisiert sind. So fand Kohlrausch, daß die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einwertiger Ionen bei unendlicher Verdünnung die gleichen sind und auch mit dem Temperaturkoeffizienten der Fluidität des Wassers übereinstimmen. Somit muß die Reibung der verschiedenen einwertigen Ionen die gleiche sein. Andererseits aber findet man, daß die Beweglichkeit der einwertigen Ionen Li, Na, K, Rb und Cs trotz der steigenden Atomvolumina zu-, statt abnimmt, obgleich die Ionenreibung die gleiche ist. Eine andere Erklärung, als die Annahme einer verschiedenstarken Hydratation kann kaum gefunden werden. Danach muß die Hydratation mit sinkendem Atomgewicht zunehmen. Methoden, um den Grad der Ionenhydratation zu ermitteln, sind von Nernst¹⁾ ferner von Riesenfeld und Reinhold²⁾ ermittelt worden.

Aber noch weitere Erfahrungen zwingen zur Annahme einer Solvatation. So hatten wir ja in der Peptisation ein deutliches Beispiel dafür, wie Stoffe, die a priori in einem Mittel gar nicht löslich sind, eine Löslichkeit nachträglich erwerben können, sobald zur Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Stoff und Mittel Gelegenheit geboten wird, was bei genügend kleiner Teilchengröße, oder was gleichbedeutend ist, bei stark entwickelter Oberfläche erreichbar war. Man darf auf Grund dieser Beobachtungen den Satz aussprechen, daß feste Stoffe in Lösungsmitteln, mit denen sie sich nicht solvatisieren können, gegenüber welchen sie chemisch indifferent sind, unlöslich sind.

P. P. v. Weimarn³⁾ macht nun diesbezüglich auf folgende Momente aufmerksam. Die Löslichkeitskurve eines Salzes besitzt, wenn man von den durch die Existenz der verschiedenen Krystallhydrate bedingten Diskontinuitäten absieht, etwa die nebenstehende Gestalt (Abb. 76). Bei niedrigen Temperaturen ist die Löslichkeit ebenso wie bei den höchsten am geringsten, während in der Mitte ein Löslichkeitsmaximum existiert. Der stark herabgesetzten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen entsprechen nun

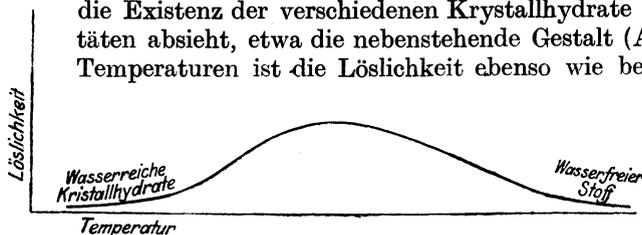


Abb. 76.

die maximal wasserhaltigen Hydrate, bei hohen Temperaturen hingegen die wasserfreien Salze. Die bei tiefen Temperaturen existierenden Hydrate sind aber gerade die beständigen, die sich als stöchiometrisch wohldefinierbare

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., Stuttgart 1913, S. 410.

²⁾ Riesenfeld u. Reinhold, Zeitschr. f. physikal. Chemie **66**, 672 (1909).

³⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloidzeitschr. **12**, 298 (1913).

Krystallhydrate ausscheiden. Aus diesem Grunde kann das Wasser in statischer Bindung zur Löslichkeit nicht beitragen, nur jenes, das sich in dynamischer, d. h. „abgeschwächter Bindung“ befindet. Ein Salz, welches in einem bestimmten Temperaturintervall Wasser in statischer, d. h. sehr fester Bindung festhält, wird hier recht schwerlöslich sein, wenn es nahezu vollkommen mit Wasser gesättigt ist. Als Beispiele dienen $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ferner $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei hohen Temperaturen. Scheidet sich das Salz in diesem Temperaturintervall in wasserfreiem Zustande aus und bildet Krystallhydrate bei niederen Temperaturen, so wird es sich in diesem Temperaturintervall gut lösen, z. B. Chlornatrium oder Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur. (Freilich ist diese Regel nur angenähert richtig, da noch weitere physikalische Konstanten mitzureden haben, wie die Dichte usw.) Das Wesentliche ist, daß die Löslichkeit durch das Wasser in „abgeschwächter Bindung“ bedingt wird und daß ein Überschreiten, bzw. Vernichten der Bindungsfähigkeit die Löslichkeit herabsetzt.

Eine weitere Folgerung ist, daß die Reibung der solvatisierten Teilchen im Lösungsmittel bestrebt ist, als Grenze die Reibung der Teilchen des reinen Lösungsmittels zu erreichen. Wir sahen bereits oben, daß die Fluidität des Wassers den gleichen Temperaturkoeffizienten besitzt, wie die Leitfähigkeiten der einwertigen Ionen bei unendlicher Verdünnung, d. h. die Grenzleitfähigkeiten. Die maximale Löslichkeit wird somit dadurch erreicht, daß sich die Massen der Hydratteilchen den Massen der Flüssigkeitsteilchen des Lösungsmittels (Wassers) nähern. Daß die optischen Brechungsverhältnisse der beiden sehr wenig abweichend sein können, liegt auf der Hand; ein ultramikroskopisches Sehen darf aus diesem Grunde bei diesen Systemen nicht erwartet werden.

Die wahren Lösungen sind daher durch die Bildung von Adsorptionsverbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel charakterisiert, wobei dieses Adsorptionswasser wohl zu unterscheiden ist vom statisch-chemisch gebundenen Hydratwasser. Mechanisch dürfen wir uns diese Adsorption etwa so vorstellen, daß sich das gelöste Teilchen an seiner Oberfläche mit Wasser beladet und Hydratteilchen bildet, und zwar unter bedeutender Herabsetzung der Oberflächenspannung, die sich im Falle erheblicher Löslichkeit dem Wert 0 nähern kann, ohne ihn vollkommen zu erreichen. Die Ionenbildung ist, wie wir bereits wissen, mit einer noch stärkeren Verminderung der Oberflächenspannung zwischen den gelösten Teilchen und dem Lösungsmittel verknüpft.

Die Hydratation verleiht somit den Lösungen eine große Beständigkeit, da das kontraktive Bestreben der Teilchen sehr herabgesetzt ist, das dispergierende Bestreben der Flüssigkeit dagegen infolge der Bewegungsenergie ihrer Teilchen (nach Wo. Ostwald müßten wir hier die negative Oberflächenspannung einführen, siehe S. 237) zu um so größerer Entfaltung gelangen kann.

In kolloiden Lösungen kann, wie wir gleich sehen werden, die Hydratation erheblich sein, was aber nicht in allen Fällen zutrifft. Je nachdem wird aber auch die Beständigkeit dieser Systeme eine ganz verschiedene sein und alle Mittel, die eine Herabsetzung der Oberflächenspannung bewirken, werden die Beständigkeit kolloider Lösungen erhöhen und umgekehrt.

Daß bei der Entstehung der Adsorptionshydrate chemische Beziehungen beteiligt sind, geht schon aus den neueren Erfahrungen auf dem Gebiete der Adsorption hervor, wo man auch gewisse Anzeichen für ähnliche Verhältnisse vorfindet.

Es ist das Hauptverdienst der Kolloidforschung, den Beweis geliefert zu haben, daß kolloide und molekulare Lösungen durchaus gleichartige Systeme

sind, die sich einzig und allein durch die verschiedene Größe der dispergierten Teilchen voneinander unterscheiden. Diese Größe ist bei molekulardispersen Lösungen stets die gleiche, unabhängig von der chemischen Natur der betreffenden Substanz: sie entspricht eben den molekularen Dimensionen, d. h. jenen, die in Lösung den Zustand der gasförmigen Teilchen besitzen (siehe vorne S. 161). Bei den kolloiden Lösungen dagegen ist die Teilchengröße wechselnd, und zwar je nach der chemischen Beschaffenheit der Substanz, der Darstellungsart der Lösung, dem Alter, je nach Menge und Art der Zusätze, der Temperatur usw. Je nach der Größe ändert sich auch die Beschaffenheit der Teilchen, z. B. ihr Hydratationsgrad, ihre Ladung, Eigenbewegung usw., so daß wir die kolloiden Lösungen als Systeme bezeichnen dürfen, deren Eigenschaften von der Größe der dispergierten Teilchen abhängen. Sie sind Funktionen der Teilchengröße.

Wir wollen nunmehr die Eigenschaften der kolloiden Lösungen als solche Funktionen in Betracht ziehen, d. h. den Versuch machen, alle Eigenschaften von dieser Seite her zu erklären. Endlich wollen wir auch die Bedeutung dieser Teilchen in molekular-kinetischer Hinsicht prüfen und dabei gleichzeitig das Wesen des Moleküls genauer untersuchen.

Einteilung der kolloiden Lösungen nach der Formart der dispergierten Phase.

Wir haben bereits früher dargetan, daß man sich die Entstehung kolloider Lösungen vergegenwärtigen kann, wenn man sich vorstellt, daß eine grobe Suspension oder Emulsion etwa durch eine innigere Zerteilung der Teilchen immer feiner und feiner gemacht wird, bis sie für das unbewaffnete Auge verschwindet. Je nachdem, ob wir uns diese Entstehung der kolloiden Lösung aus einer Suspension oder Emulsion vorstellen, sprechen wir von Suspensionskolloiden oder Suspensoiden bzw. Emulsionskolloiden oder Emulsoiden (Nomenklatur von Höber, ferner v. Weimarn). Zu dieser Einteilung der kolloiden Lösungen in zwei Gruppen, die sich von Dispersoiden der Gattungen Flüssig + Fest, bzw. Flüssig + Flüssig ableiten, wäre zu bemerken, daß die Entscheidung der Zugehörigkeit einer bestimmten Lösung zu einer der beiden Klassen in der Regel auf Grund der Formart des sich ausscheidenden Stoffes getroffen werden kann. Daß diese jedoch keineswegs dafür eine sichere Gewähr bietet, daß die Formart im hochdispersen Zustande erhalten bleibt, geht schon aus früheren Diskussionen hervor, wo betont wurde, daß man um so weniger von einer bestimmten Formart reden kann, je kleiner das Teilchen ist.

Immerhin gibt es zahlreiche Beweise für das Vorhandensein beider Klassen von kolloiden Lösungen. So gehören die Sole der Metalle, der Metalloxyde, -sulfide usw. zu den typischen Suspensoiden; sie scheiden sich bei ihrer Koagulation stets in fester Form ab. Typische Emulsoide, die sich zumeist in tropfbaren Flüssigkeitsschichten abscheiden, sind die Seifenlösungen, das Casein (nach Spiro), die Gelatine (Pauli), die Kieselsäure (Pappadà), ferner die Lipoide (H. Schade) usw. Charakteristisch ist vielfach für die Emulsoide, daß sie zur Bildung der sog. Niederschlagsformen (Capillarformen) neigen, d. h. Aggregate von hochdispersen Teilchen bilden, die von Kugelflächen begrenzt sind und als Schaumwände, Waben, Netze usw. bezeichnet werden. Wie Wo. Ostwald hervorhebt, ist die Bezeichnung der genannten Stoffe als Emulsoide unrichtig, weil sie nicht alle unbedingt und ausnahmslos im emulsoiden Zustande gelöst sein müssen. Bei den Seifensolen z. B. ist der Zustand von der Konzentration der Lösung abhängig. Es entspricht demnach mehr der Wirklich-

keit, wenn man von einer Bevorzugung des emulsoiden Zustandes seitens der zuletztgenannten Stoffe redet.

Diese, sich im wesentlichen auf die Formart der sich ausscheidenden Stoffe stützende Zweiteilung der kolloiden Lösungen (die selbstverständlich auch Zwischenstellungen zuläßt, zu denen beispielsweise die Schwefelsole von Sv. Odèn gerechnet werden) ist jedoch nicht die einzig mögliche. Eine andere Einteilung rührt von I. Perrin her und beruht auf dem Hydratationsgrad, bzw. Solvatationsgrad der Teilchen. Dieser Einteilung gemäß werden als hydrophobe Kolloide jene Stoffe bezeichnet, welche die Fähigkeit der Hydratisierung nicht oder wenigstens nicht im nennenswerten Grade besitzen, als hydrophile dagegen die sich in hohem Grade hydratisierenden. Nach H. Freundlich ersetzt man diese Namen besser durch die Begriffe liophob, bzw. liophil, welche dann für die Solvatisierung allgemein Geltung haben. Nach Wo. Ostwald würde man liophob und liophil noch geeigneter durch die Umschreibung „mehr oder weniger solvatisiert“ ersetzen können, denn es handelt sich hier immer nur um graduelle, nicht um wesentliche Unterschiede. Ebensowenig ist die Hydratation der Ionen von jener der kolloiden Teilchen unterschiedlich; wir haben hier stets die gleichen Vorgänge zu suchen, in der Adsorption von Wasser durch die gelösten Teilchen bestehend. Es sei hier ausdrücklich hervorgehoben, daß liophil und emulsoid nicht identische Begriffe sind. Es gibt vielmehr Emulsoide, wie z. B. hochdisperse Ölemulsionen, die durchaus liophob sind. Allerdings nähern sich die meisten liophoben Kolloide in ihrem Verhalten den Suspensionen, wie z. B. kolloide Metallösungen usw., die schon recht frühzeitig als feine Suspensionen erkannt worden sind. Andererseits sind wiederum die Emulsoide in der Regel stark hydratisiert, so daß die Versuchung recht nahe liegt, emulsoid und liophil miteinander zu identifizieren, was, wie gesagt, den Tatsachen nicht entspricht.

Nach allem, was wir früher über den Einfluß der Hydratation auf die Oberflächenspannung an der Grenzfläche der beiden Phasen, ferner die Beständigkeit der Dispersion gesagt haben, werden wir die bedeutend größere Neigung der liophoben Kolloide zu Zustandsänderungen, die mit Oberflächenverringerungen einhergehen, also zur Ausflockung, Aussalzbarekeit usw. leicht verstehen können. In der Tat sind die Metallsolungen bedeutend empfindlicher gegenüber in diesem Sinne wirkenden Agenzien, als die liophilen Kolloide, z. B. Eiweißsole, Gelatine, Cellulosesole usw. Die Teilchen dieser letzteren sind durch die erwähnten Adsorptionshüllen, die vom Wasser gebildet werden, viel stärker geschützt.

In den folgenden Darlegungen werden wir selbstverständlich beide Einteilungsmöglichkeiten zu berücksichtigen haben, schon aus dem Grunde, weil beiden ein großer begrifflicher Wert zufällt. Die auf Grund der Formart gegebene Klassifizierung hat überdies den Vorteil der größeren Anschaulichkeit für sich, wogegen die auf der Hydratationsfähigkeit beruhende den Vorzug besitzt, daß sie viele Erscheinungen unter einen Gesichtspunkt bringt, also den der Denkökonomie.

Die Größenordnung kolloider Teilchen.

R. Zsigmondy ist der Urheber einer Tafel, in welcher er die dispersen Systeme nach ihrer Teilchengröße klassifizierte, welches Einteilungssystem im folgenden wiedergegeben wird. Danach stellt der Wert $0,1 \mu$ für die Teilchengröße (Durchmesser der Teilchen) die äußerste Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit dar; von hier ab erfolgt die Sedimentation der Suspen-

sionen, bzw. Emulsionen nicht mehr; es beginnt das Gebiet der kolloiden Lösungen, welches seinerseits bei einer Teilchengröße von etwa $1\ \mu\mu$ seine untere Grenze besitzt. Siedentopf und Zsigmondy nennen die mikroskopisch sichtbaren Teilchen Mikronen, die nur ultramikroskopisch wahrnehmbaren Submikronen oder Ultramikronen, die nach keiner mikroskopischen Methode sichtbaren ($< 1\ \mu\mu$) Amikronen. Die eigentlichen Moleküle, ferner die Ionen würden somit Amikronen vorstellen und ebenso die kleinsten selbständigen Bestandteile der Gallerten (siehe dort). Auf die Mängel dieses etwas willkürlichen Einteilungsprinzips kann hier weiter nicht eingegangen werden. Die folgende Tabelle gibt ein Bild von der Größenordnung verschiedener selbständiger Teilchen.

Menschliches Blutkörperchen . . .	Durchmesser	etwa $7,5\ \mu$
Reisstärke Korn	„	„ $7\ \mu$
Kaolinteilchen	Länge	„ $1-3\ \mu$
Teilchen einer feinen Mastix- suspension (J. Perrin)	Durchmesser	„ $0,5-1\ \mu$
Kolloide Goldteilchen	Quadr.Durchm.	„ $2-15\ \mu\mu$
Stärkemolekül	Durchmesser	„ $5\ \mu\mu$
Chloroformmolekül	„	„ $0,8\ \mu\mu$
Wasserstoffmolekül	„	„ $0,1\ \mu\mu (= 10^{-8}\text{ cm})$.

Die optischen Eigenschaften kolloider Lösungen.

Im Gegensatz zu den molekulardispersen Systemen fahnden wir hier bei den kolloiden Lösungen gerade nach jenen Eigenschaften, die durch die erheblich größeren Dimensionen der Teilchen in den Vordergrund treten, die bei den molekulardispersen Systemen wegen der noch nicht so weit gediehenen Methodik nicht so deutlich wahrnehmbar sind. Dennoch haben wir sichere Beweise zur Hand, daß diese Unterschiede wohl überbrückbar sind und die Änderungen der Eigenschaften bei der Durchschreitung der Reihe kolloid-höherdispers-molekulardispers durchaus denen entsprechen, die man beim Übergange grobdispers-kolloid beobachten kann.

Die optischen Eigenschaften der Dispersoide liefern hierfür einen Beweis. Ein grobdisperses System, z. B. eine feine Suspension, zeigt die Erscheinung der Trübung, die den einfachsten Fall optischer Heterogenität vorstellt. Die Ursache der Trübung ist bekanntlich die, daß die Brechungskoeffizienten der dispersen Phase und des Dispersionsmittels verschieden sind, weshalb auch der Lichtstrahl statt ungehindert durchzugelangen, seitlich gebrochen und gespiegelt wird. Daneben tritt auch Lichtbeugung auf. Diese Art der Trübung, nämlich die Beugungstrübung, gewinnt um so mehr an Bedeutung, je geringer die Teilchengröße wird, da Teilchen, die kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind, keine normale Lichtbrechung mehr erlauben, sondern ein seitliches, diffuses Beugen und Zerstreuen des Lichtes bewirken.

Sowohl die gewöhnliche als auch die Beugungstrübung lassen sich schon makroskopisch viel besser nachweisen, wenn man statt des diffus auffallenden Lichtes einseitige Beleuchtung benützt. Das sog. Sonnenstäubchenphänomen, d. h. das Aufleuchten der in der Luft schwebenden Staubteilchen bei einseitig einfallenden Sonnenstrahlen, ist allgemein bekannt. I. Tyndall kam zuerst auf den Gedanken, einen Lichtkegel von hoher Intensität zu gebrauchen, um die Anwesenheit feinsten Teilchen, gerade in kolloiden Lösungen, nachzuweisen. In der Tat zeigen viele Kolloide ein Aufleuchten im Tyndallkegel, den sog.

Tyndalleffekt. Das Licht wird gewöhnlich von einer Bogenlampe gewonnen.

Lange nicht alle kolloiden Lösungen geben ein Tyndallphänomen. Voraussetzung ist ja zu seinem Gelingen der Brechungsunterschied der beiden Phasen. Nach allem was wir über den Mechanismus der Solvatisierung vernommen haben (S. 248) und wie wir bereits bei jener Gelegenheit erwähnten, dürfen wir bei stark hydratisierten Teilchen eine optische Heterogenität nicht erwarten, vorausgesetzt, daß die Brechung des freien Dispersionsmittels und des in Solvatform gebundenen gleich groß ist, was man annehmen darf. So zeigen viele Emulsoide, u. a. die meisten Eiweißlösungen, ein so schwaches Aufleuchten, daß man sie beinahe als „optisch leer“ bezeichnen kann.

Wenn man die Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit der Tyndallmethode zum Nachweis disperser Teilchen in Betracht zieht, und zwar in Hinsicht auf ihre Anwendbarkeit bei immer steigendem Dispersitätsgrade, so muß man in Erwägung bringen, daß für sie die gleichen Bedingungen Geltung haben, wie für Beugungstrübungen überhaupt. Somit wird nicht allein die Intensität des Lichtkegels ausschlaggebend sein, sondern auch die Wellenlänge des Lichtes. Aus den Untersuchungen von Lord Rayleigh (1871) aber geht hervor, daß für die Intensität des seitlich ausgestrahlten (gebeugten) Lichtes folgende Beziehung gilt:

$$c = \frac{A \cdot n \cdot r^6}{\lambda^4}.$$

Danach ist diese Intensität (c) der vierten Potenz der Wellenlänge (λ) umgekehrt proportional; A bedeutet eine von den Brechungsindices der beiden Phasen, der Intensität des senkrecht einfallenden Lichtstrahls und dem Winkel, unter welchem das zerstreute Bündel beobachtet wird, abhängige Konstante; n die Teilchenzahl, r den Radius der Teilchen. Aus dieser Gleichung geht also hervor, daß bei der Durchsendung gemischten Lichtes durch ein Dispersoid das langwellige rote und gelbe Licht viel weniger abgelenkt werden, als das kurzwellige blaue oder gar ultraviolette Licht. Die großen Lichtwellen gehen über die kleinen Teilchen ungehindert weg, indes die kurzen Wellen ein Hindernis vorfinden und deshalb abgelenkt werden. Der mit bloßen Augen sichtbare Tyndallkegel enthält somit vorwiegend blaues und violettes Licht, aber höchstens bis zu einer Wellenlänge von $300 \mu\mu$, indes das noch kurzwelligere ultraviolette Licht ($\lambda =$ etwa $100 \mu\mu$) für das Auge unsichtbar ist und bloß photographisch nachgewiesen werden kann. Die photographische Platte bildet somit ein wichtiges Hilfsmittel beim Nachweis diskreter Teilchen nach der optischen Methode, ein Umstand, der erst neuestens Berücksichtigung findet. Auf diese Weise gelingt in der Tat der Nachweis von außerordentlich hoch dispersen Teilchen, die den früheren Beobachtungen unzugänglich geblieben sind; ja man kann sogar den kühnen Schritt unternehmen und nach dieser Methode die optische Heterogenität von molekulardispersen Systemen nachweisen, womit aber ein ganz hervorragender Beweis für die Existenz diskreter Teilchen in Systemen von homogenem Habitus gewonnen ist¹⁾.

W. Spring²⁾ untersuchte eine größere Menge molekulardisperser Systeme. So ergab sich, daß vollkommen reines Wasser optisch leer ist, ebenso die Lösungen von Alkali- und Erdalkalisalzen, aber nur bei geringen Konzentrationen.

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloidzeitschr. **13**, 121 (1913).

²⁾ W. Spring, Bull. de l'Acad. Royale (3) **35**, 780 (1898); 174 (1899); Kolloidzeitschr. **7**, 23 (1910).

Die leicht hydrolysierbaren Salze des Aluminiums, Eisens, Quecksilbers usw. hingegen zeigten in neutraler Lösung das Tyndallphänomen, weil die bei der Hydrolyse entstehenden Hydroxyde kolloide Lösungen bilden. Auf Zusatz von Säure wird die Hydrolyse zurückgedrängt und damit verschwindet auch der Tyndallkegel. Die meisten Salze leuchten dagegen in konzentrierter Lösung auf, auch Salze des Kaliums, die unter diesen Bedingungen nicht hydrolysiert sind.

A. Coehn¹⁾ prüfte das Verhalten der Zuckerlösungen im Tyndalllicht und konnte in höheren Konzentrationen bei Traubenzucker, Rohrzucker, ferner Raffinose die optische Heterogenität gleichfalls erkennen.

Die Erklärung der Tatsache, daß sich der Tyndalleffekt bei den erwähnten molekulardispersen Lösungen bloß bei höheren Konzentrationen zeigt, ist wahrscheinlich in dem Umstande zu suchen, daß eine Polymerisation der Teilchen zu höheren Aggregaten eintritt, welches Verhalten von vielen anorganischen und organischen Körpern gezeigt wird und das man als Assoziation bezeichnet. Die Lösungen nähern sich in diesem Falle den kolloiden Lösungen.

Spring machte ferner die interessante Feststellung, daß das Tyndallphänomen bei mehrjähriger Aufbewahrung der Lösungen allmählich schwächer wird und zog daraus den Schluß, daß die Molekülkomplexe, die bei der Auflösung zunächst entstehen, ihre höchste Dispersion nicht sofort, sondern erst allmählich erreichen. Diese Folgerung ist deshalb von Wichtigkeit, weil darin der Gedanke von den wechselseitigen Übergangsmöglichkeiten von Dispersoiden verschiedener Teilchengrößen ineinander enthalten ist, welchem man bei der Erforschung dieser Gebilde auf Schritt und Tritt begegnet. Bald tritt er uns im Begriff des Alterns kolloider Lösungen entgegen, bald in jenem der sog. inneren Zustandsänderungen, die schließlich alle auf das nämliche Prinzip zurückzuführen sind, d. h. auf Änderungen der Teilchengröße und des Dispersitätsgrades, die für das bloße Auge unwahrnehmbar sind, im Gegensatz zu den sichtbaren äußeren Zustandsänderungen, die wir Koagulation, Gallertbildung usw. nennen.

Daß es Laue und seiner Schule gelungen ist, bei Krystallen Beugungseffekte durch Röntgenstrahlen hervorzurufen, wurde S. 128 eingehend erörtert, ebenso die Anfangsversuche, die auf dem Gebiete der Röntgendurchleuchtung der molekulardispersen Lösungen gemacht wurden. Da die Wellenlänge des Röntgenlichtes bloß 0,04 bis 0,06 $\mu\mu$ beträgt, somit die molekularen Dimensionen nicht erreicht, so können die Moleküle diese Strahlen abbeugen. Wir wissen, daß auf diese Weise die diskrete Beschaffenheit der Krystalle festgestellt worden ist.

Es sei endlich darauf hingewiesen, daß das Wesen des Ultramikroskops in nichts weiterem zu suchen ist, als in der mikroskopischen Betrachtung eines Tyndallkegels. Wir sehen bei der von H. Siedentopf und R. Zsigmondy eingeführten Dunkelfeldbeleuchtung nicht etwa die wirklichen geometrischen Formen der dispergierten Teilchen, sondern ihre Beugungsbilder. Eine Betrachtung des Tyndallkegels mit einer Lupe wäre die einfachste Form der Ultramikroskopie.

Endlich sei noch erwähnt, daß man die erörterten optischen Methoden, den Tyndallkegel und das Ultramikroskop für die Bestimmung der Teilchengröße der kolloiden Phase benutzen kann. Beim Ultramikroskop erfolgt dies in der Weise, daß man die Teilchen, die in einem bestimmten Volumen enthalten sind, auszählt (etwa wie der Arzt die Blutkörperchen) und dieses

¹⁾ Coehn, Kolloidzeitschr. 6, 54 (1910).

Lösungsvolumen hernach eindampft und den Trockenrückstand zur Wägung bringt. Die Voraussetzung ist dabei, daß die chemische Zusammensetzung und Dichte der Trockensubstanz die gleiche ist, wie jene der dispergierten Teilchen, ferner daß sich keine Substanz in molekulardispersen Zustande befindet, was z. B. beim nach der Zerstäubungsmethode von Bredig hergestellten Silber-sol wohl der Fall ist.

Die andere Methode beruht auf der Messung der Intensität des seitlich zerstreuten Lichtes; auf Grund der oben erwähnten Gleichung von Lord Raleigh kann man den Betrag von r ermitteln. Zu diesem Zweck wird die kolloide Lösung, die sich in einem planparallelen Quarzgefäß befindet, mit ultraviolette Strahlen enthaltendem Licht durchleuchtet und das unter einem rechten Winkel zum einfallenden Strahl abgelenkte Bündel photographiert. Auf diesem Wege kann man, wie wir aus den vorhergehenden Darlegungen schließen dürfen, sehr feine Teilchen auf ihre Größe untersuchen (V. Henri).

Die Lichtabsorption kolloider Lösungen.

Es ist bekannt, welche intensiven Farben kolloide Lösungen von Platin, Gold oder Silber besitzen und in welchem Gegensatze diese prächtigen Farben zu jenen der grobdispersen Formen dieser Stoffe einerseits und den ihrer Ionen andererseits stehen. Im Gebiete der kolloiden Dispersität wird die höchste Farbindensität der Stoffe erreicht, die sowohl gegen die Seite der geringeren, als auch nach jener der höheren Dispersität stetig abnimmt. In der Tat fand Th. Svedberg¹⁾, daß die Kurven der Lichtabsorption der verschiedensten Stoffe im kolloiden Gebiet ein Maximum aufweisen. Aber selbst in diesem Gebiete variiert die Art der Färbung ganz erheblich mit der Teilchengröße, d. n. dem Dispersitätsgrade. Kolloide Goldlösungen können je nach dem letzteren in roter, blauer oder auch grüner Farbe auftreten; Lüppo - Cramer kann Silberdispersionen von Grün bis Blau erzeugen, mit allen Zwischenfarben des Spektrums. Jede innere Zustandsänderung einer dieser kolloiden Metallösungen gibt sich durch einen Farbwechsel kund. So läßt sich beim Zusatz von verdünnter Säure zu einer roten Golddispersion die Verringerung des Dispersitätsgrades durch den Farbenumschlag in Violett, Blau, sodann Schwarzgrau beobachten, wobei die letztere Farbe bereits dem durch die Säure ausgeflockten Metall angehört. Nähern wir uns andererseits den Gebieten höchster Dispersität, also jenem der Goldionen, so sehen wir die bekannte goldgelbe Farbe der Goldsalzlösungen (AuCl_3) auftreten. Wir erkennen somit, daß die Farbe der kolloiden Metall-

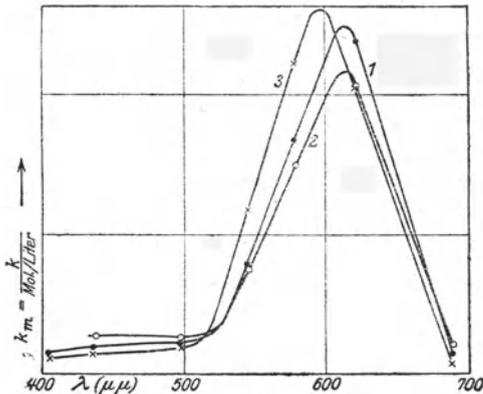


Abb. 77.

1. } Kolloide Indigolösungen. Teilchen von 2 sind viel
2. } größer als von 1.
3. Molekulardisperse Lösung in CHCl_3 .

$$k = \frac{1}{d \log e} \log \frac{I_0}{I},$$

wo

I_0 = Intensität des Lichtes vor dem Gang durch die absorbierende Schicht.

I = Intensität nachher.

d = Schichtdicke in cm.

(Die Messung erfolgte spektrophotometrisch.)

¹⁾ Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

lösungen mit abnehmendem Dispersitätsgrade sich vom roten Teile des Spektrums nach dem violetten zu verschiebt, indes die Wellenlänge des Absorptionsmaximums offenbar den entgegengesetzten Weg durchschreitet.

Wie oben bereits angedeutet wurde, ist die Änderung der Farbintensität mit abnehmender Teilchengröße eine durchaus kontinuierliche. In gewissen Fällen gelang es Svedberg sogar nachzuweisen, daß sie sich der Intensität verwandter molekulardisperser Systeme nähert. Bei einer Reihe von organischen Farbstoffen (Indigo, Anilinblau, Indophenol, Azobenzol) gelang diesem Forscher der Nachweis, daß es bezüglich der Lichtabsorption keinen Unterschied zwischen den aus experimentell nachweisbaren diskreten Teilchen bestehenden kolloiden Lösungen dieser Stoffe und ihren molekulardispersen Lösungen gibt. Die folgenden, beim Indigo erhaltenen Kurven (Abb. 77), mögen diese Tatsache beleuchten. Wir sehen, daß sich die Absorption der kolloiden Lösungen mit wachsendem Dispersitätsgrade jener der molekulardispersen Indigolösungen nähert.

Eine numerische Ableitung der Teilchengröße aus der Absorption für irgendein beliebiges Sol ist vorläufig noch nicht möglich.

Die Viscosität der kolloiden Lösungen.

Die Viscositätsmessungen an kolloiden Lösungen sind deshalb von größter Bedeutung, weil sie wie keine andere Methode einen Einblick in die inneren Vorgänge dieser Systeme gewähren. Ist doch der Zustand der Teilchen, wobei wir wieder vornehmlich an ihre Größe und Solvatation denken, mit ihrer gegenseitigen inneren Reibung eng verknüpft.

Was zunächst die innere Reibung der molekulardispersen Lösungen betrifft, so wächst erstere mit der Konzentration recht erheblich, so daß die Kurve der Viscositätszunahme eine zur Konzentrationsabszisse konvex gerichtete Gestalt besitzt, wobei ihre Krümmung eine gewisse Stetigkeit aufweist.

Die unten stehende Tabelle liefert uns ein Bild über die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konzentration bei einigen kolloiden Lösungen aus der Klasse der Suspensioide. Für sie ist der Umstand charakteristisch, daß die innere Reibung von jener des Dispersionsmittels nur wenig verschieden ist, bei der Steigerung der Konzentration zunächst nur wenig vermehrt wird, was in der Regel für das ganze Intervall mittlerer Konzentrationen gilt; bei sehr hohen Konzentrationen nimmt die innere Reibung plötzlich sehr hohe Werte an. Man beachte beispielsweise in der Tabelle die beiden plötzlichen Anstiege in der inneren Reibung des Glykogenhydrosols (zwischen den Konzentrationen 15 und 20, ferner 30 und 35), die wahrscheinlich nicht anders gedeutet werden können, als daß der suspensioide Charakter der Lösung allmählich dem emulsoiden weicht.

Bezüglich der Abhängigkeit der Viscosität von der Teilchengröße, d. h. dem Dispersitätsgrade scheint gerade bei mittleren Dispersitätsgraden ein Maximum der inneren Reibung zu herrschen, wobei freilich der Solvatation der Teilchen die ausschlaggebende Rolle zukommt. Da aber dieses letztere Moment insbesondere bei der Viscosität der Emulsioide in Frage kommt, die ja im Gegensatz zu den liophoben Suspensionskolloiden ganz besonders stark solvatisiert sind, so gilt diese Beobachtung für diese Art kolloider Lösungen, wogegen bei Suspensoiden die Viscosität von der Teilchengröße weniger abhängt. Es steigt nun die Zähflüssigkeit parallel mit der Zunahme der Solvatation, was ganz einwandfrei aus den Veränderungen der Werte für die innere Reibung bei jenen Vorgängen, die mit einer starken Hydratation einhergehen, hervorgeht.

Es ist leicht verständlich, daß alle Faktoren, welche auf die Teilchengröße und den Hydratationsgrad verändernd einwirken, auch die innere Reibung verändern müssen. Da nun die kolloiden Lösungen in dieser Beziehung außerordentlich variable Systeme vorstellen, so werden viele Faktoren mit diesem Einfluß in Betracht kommen. Zunächst ist die thermische Vorbehandlung der Lösung einer von ihnen. Wir finden, daß die Viscosität einer mehrfach erhitzten Gelatinelösung allmählich bedeutend abnimmt. Ferner kommt auch die mechanische Vorbehandlung unter die erwähnten Faktoren, desgleichen das Alter der Lösungen und endlich Zusätze aller Art, d. h. von Kolloiden, Nicht-elektrolyten, Elektrolyten usw. Der Einfluß der letzteren ist ganz besonders wichtig, weil sie die elektrischen Ladungen der Kolloide beeinflussen. Wie wir weiter unten erörtern werden, studierten Pauli und Handowsky¹⁾ diesen Einfluß bei den Eiweißkörpern und legten damit die Grundlage zu einer Elektrochemie derselben.

Die zahlenmäßige Behandlung der Viscosität geschah durch Einstein²⁾, ferner neuestens durch Hatschek³⁾. Sie bezieht sich auf Suspensionen von Kügelchen (z. B. Gummigutt oder Mastix) in einer Flüssigkeit und die für ihre Viscositäten gültige Gleichung lautet

$$\eta' = \eta + \eta k f,$$

wo η der Viscositätskoeffizient des Dispersionsmittels, η' jener der Suspension, f aber das Verhältnis

$$\frac{\text{Volum der dispersen Phase (im festen Zustande gedacht)}}{\text{Gesamtvolumen der Suspension}}$$

bedeutet. k ist eine Konstante, deren Wert nach Einstein 2,5, nach Hatschek aber 4,5 beträgt. Wie man sieht, ist der Zuwachs der Viscosität gegenüber der seiner Flüssigkeit (Dispersionsmittel) $\eta k f$ unabhängig von der Teilchengröße, die in dieser Formel überhaupt nicht vorkommt.

Innere Reibung einiger Suspensioide.

Silberhydrosol (nach H. W. Woudstra) Temp. 26°		Glykogenhydrosol (nach F. Bottazzi und G. d'Errico) Temp. 37°		NaCl zum Vergleiche (nach Wo. Ostwald und A. Genthe) Temp. 20°	
Konzentra- tion %	Innere Reibung	Konzentra- tion %	Innere Reibung (Durchlaufzeit) Sek. Δ	Konzentra- tion %	Innere Reibung Sek. Δ
0,0000	1,0000	0	124	0	56,2
0,9310	1,0013	1	129	1	56,58
1,9025	1,0021	5	157	10	60,21
2,887	1,0045	10	208	15	65,95
3,369	1,0057	15	259	20	75,24
3,850	1,0098	20	440	25	87,44
4,904	1,0457	25	564	26,52	103,63
		30	914		110,7
		35	1516		
		40	3549		
		45	7688		

¹⁾ W. Pauli u. Handowsky, Biochem. Zeitschr. 18, 340 (1909).

²⁾ Einstein, Ann. d. Phys. 19, 289 (1906).

³⁾ Hatschek, Kolloidzeitschr. 12, 238 (1913).

Hingegen ist sie linear proportional zum Gehalt der Lösung an disperser Phase, da f nichts Weiteres als ein Ausdruck für den Gehalt ist. Erwähnt sei noch, daß sich diese Formel aus dem Stokeschen Gesetz (siehe S. 279) ableiten läßt, folglich die Gültigkeitsgrenze des letzteren besitzt. Vor allem ist die Dichte der Kügelchen mit der Dichte der Masse als gleich vorausgesetzt. Sie bewährt sich für Gummiguttkügelchen (Bancellin, $k = 2,9$), ferner für gequollene Stärkekörner (Harrison, $k = 4,75$).

Die Linearität hört aber bei höheren Dispersitätsgraden auf und die innere Reibung nimmt mit dem Volumen der dispersen Phase (also mit ihrem Gehalt) rascher zu, als nach der linearen Gleichung; ferner ist sie selbst bei gleichem Gehalt größer, wenn der Dispersitätsgrad größer ist. Es muß somit k ständig zunehmen, was sich am besten so erklären läßt, daß das wirksame Gesamtvolumen bei höherer Dispersität wächst und größer ist, als es sich aus der Dichte und dem Gewicht der suspendierten Masse berechnen läßt. Dieses Wachsen des Volumens beruht nach Hatschek¹⁾ auf der Vergrößerung der Teilchen durch ihre vielbesprochene Adsorptionshülle, deren Beschaffenheit wir in der von Freundlich (siehe S. 226) gegebenen Weise uns vorzustellen haben. Dabei wird die Annahme gemacht, daß das Verhältnis der wirksamen Volumina bei zwei verschiedenen Teilchengrößen dem Verhältnisse der beobachteten inneren Reibungen gleich ist. Das wirksame Volumen der dispersen Phase v' beträgt jedoch

$$n \frac{4\pi}{3} (r + t)^3,$$

wo n die Teilchenzahl, r der Radius des Kerns, t aber die Dicke der Adsorptionshülle ist. Wie man sieht, gelangt man zu dieser Gleichung durch Addition der Volumina sämtlicher Kügelchen (die Gleichung des Kugelvolums beträgt bekanntlich $\frac{4\pi}{3} r^3$). Das wirkliche Volumen v ist demgegenüber $n \frac{4\pi}{3} r^3$. Da t sehr klein ist, so lassen sich seine höheren Potenzen als Glieder einer Summe vernachlässigen und wir erhalten für

$$v' = n \frac{4\pi}{3} (r^3 + 3r^2 t)$$

und für

$$\frac{v'}{v} = \left(1 + \frac{3t}{r}\right).$$

Es wächst somit das Verhältnis des wirksamen zum wirklichen Volumen mit abnehmender Teilchengröße (r). Setzt man das Verhältnis zweier wirksamen Volumina

$$\frac{v'}{v''} = \frac{\left(1 + \frac{3t}{r'}\right)}{\left(1 + \frac{3t}{r''}\right)}$$

wie erwähnt wurde, dem Viscositätsverhältnisse gleich, so läßt sich bei bekanntem r' und r'' , d. h. bei bekannter Teilchengröße t , die Dicke der Adsorptionshülle berechnen. So ergab die Rechnung beim Schwefelsol nach Sven Odén, daß das Gesamtvolumen an Adsorptionshüllen 62% des Schwefelvolumens ausmacht.

¹⁾ Hatschek, Kolloidzeitschr. **11**, 280 (1912).

Wir kommen also zum Resultat, daß ein Einfluß der Teilchengröße auf die innere Reibung auch bei Suspensoiden zu beobachten ist, wenn er auch bei größeren Suspensionen, wie die Gummiguttkügelchen nicht in Frage kommt.

Die Oberflächenspannung kolloider Lösungen.

Ebenso wie die innere Reibung wird eine zweite mechanische Eigenschaft, d. h. die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten, durch Emulsoide mehr beeinflusst, als durch Suspensionskolloide. Bei vielen Solen, z. B. bei Arsentrisulfidsol, Eisenoxydsol usw. ist gegenüber dem reinen Dispersionsmittel, nämlich Wasser, überhaupt beinahe gar kein Unterschied in der Oberflächenspannung zu beobachten.

Bedeutend stärker ist die Veränderung der Oberflächenspannung des reinen Dispersionsmittels durch die Emulsoide. Sie besteht zumeist in einer Erniedrigung derselben, obgleich auch spannungserhöhende Kolloide bekannt sind. So gehört arabisches Gummi zu den letzteren. Die weiter unten folgenden Tabellen enthalten die Oberflächenspannungen einiger wichtiger Emulsoide bei ungefähr 20° und gegen Luft.

Auch die Änderung der Oberflächenspannung der Kolloide wird mit steigender Konzentration der dispergierten Substanz vergrößert, wie bei den molekulardispersen Lösungen; desgleichen wirkt die Erhöhung der Temperatur erniedrigend auf die Spannung.

Wie im voraus zu erwarten ist, beeinflussen Zusätze aus der Klasse der Elektrolyte die Oberflächenspannung sehr erheblich, was offenbar mit ihrer Einwirkung auf die elektrischen Ladungen der Teilchen eng zusammenhängt. Die Oberflächenspannungen mancher Eiweißlösungen (Gelatine, Blutserum) werden durch geringe Mengen von Hydroxylionen erhöht, durch Wasserstoffionen hingegen erniedrigt. Ebenso wesentlich ist der Einfluß von Anionen und Kationen auf die kolloiden Lösungen.

Oberflächenspannungen einiger kolloider Lösungen (bei ca. 20°).
(Nach G. Quincke.)

Stoff	spezif. Gewicht	Oberflächenspannung gegen „Luft“
Wasser	1,0000	8,253
Hühnereiweiß	1,0365	5,934
	1,0384 }	{ 5,370 bis
	1,0384 }	{ 4,913
Wässrige Lösung von Galle 9%	1,10133	5,076
Gerbsäure 10%	1,0352	5,857
Gummi arabicum 20%	1,0708	7,603
Hausenblase }	1	6,709
Gelatine } sehr verdünnt	1	7,272
Agar }	1	7,842

Die Adsorptionserscheinungen.

Während wir früher (S. 208) die Gesetze der Adsorption auf ihre Gültigkeit für grobdisperse Systeme, wie Suspensionen von Kohle, Carborundum usw. untersucht haben, soll hier jener Fall besprochen werden, in welchem das Adsorbens ein Suspensoid bzw. Emulsoid ist. Das Adsorbendum sei zunächst ein molekular- oder iondispers gelöster Stoff. Aus der bereits oft hervorgehobenen Kontinuitätslehre folgt, daß wir bei einer solchen Erhöhung des Dispersitäts-

grades der suspendierten oder emulgierten Phase keine anderen Gesetzmäßigkeiten zu erwarten haben, als die für die grobdispersen Adsorbentien geltenden.

Obgleich die Untersuchungen auf diesem Gebiete noch zu wenig fortgeschritten sind, so darf man immerhin behaupten, daß auch in diesen Systemen die Konzentration im allgemeinen in der freien Flüssigkeit eine andere sein wird, als in der Grenzschicht zwischen der freien Flüssigkeit und dem dispersen Kolloid; mit einem Worte, es kommt auch hier zu einer Adsorption. Gegenüber den Adsorptionsvorgängen in grobdispersen Systemen tritt jedoch hier ein neues Moment hinzu. Wie wir weiter unten hören werden, besitzen die meisten Kolloide eine elektrische Ladung, wenn auch infolge der von den iondispersen Stoffen abweichenden Massenverhältnisse, von weit geringerer Größenordnung als diese. Es ist uns ferner von S. 226 her schon bekannt, daß gerade bei der Adsorption elektrisch geladener Stoffe, also der Ionen, die Ladung der letzteren bestimmend wirkt, ein Umstand, welcher evtl. die Entstehung der Adsorptionspotentiale veranlaßt. Wir wissen, daß positiv geladene Adsorbentien Anionen, die negativ geladenen hingegen Kationen adsorbieren, bei welcher Gelegenheit eine gegenseitige Entladung der entgegengesetzten Elektrizitäten stattfindet.

Diese Entladung wird im Falle der kolloiden Adsorbentien zumeist mit einer Zustandsänderung verbunden sein, nämlich mit der Koagulation der kolloiden Phase. Diese ist nichts anderes, als eine Bildung von größeren Aggregaten der kleinen, früher selbständigen Teilchen, Aggregate, die wegen ihrer mächtigen Dimensionen nicht mehr löslich sind und in mehr oder weniger großen Flocken zur Ausscheidung gelangen. (Siehe S. 208.) Die Theorie der Adsorption seitens kolloider Teilchen steht mit jener der elektrischen Ladungen der letzteren, ferner mit der Theorie der Koagulation im engsten Zusammenhang.

Erfolgt eine Koagulation des Kolloids infolge Adsorption eines ungleichnamig geladenen Ions, so kann das Koagulum dieses Ion enthalten, eine Erscheinung, die dem analytischen Chemiker schon längst als sog. Mitreißen einer Fällung bekannt ist. Über die Adsorption der Ionen seitens koagulierender Suspensionskolloide liegen zahlreiche Beobachtungen älterer Forscher vor, die neuerdings besonders durch Prüfungen von H. Freundlich vermehrt worden sind.

So zeigte er, daß koagulierendes Arsenisulfidhydrosol, das eine negative Ladung besitzt, Kationen adsorbiert. Sodann fand J. A. Gann¹⁾ (bei Freundlich), daß das positiv geladene Aluminiumhydroxydsol bei seiner Koagulation Anionen in merklichen Mengen zu adsorbieren vermag.

Aber auch bei Emulsionen hat man ähnliche Adsorptionswirkungen auf Ionen festgestellt, zumeist auch nach erfolgter Koagulation, indem man die betreffende Lösung des Salzes usw. zuerst analysierte, sodann die kolloide Lösung hinzufügte, das Volumen feststellte und nach erfolgter Koagulation in einem aliquoten Teil des Filtrates vom Koagulum den Gehalt des Ions wieder ermittelte.

Es ist klar, daß nicht in allen Fällen eine vollständige Koagulation erfolgen muß, sondern daß es oftmals bei Verringerungen des Dispersitätsgrades bleiben wird, kurz, oft ist eine makroskopische Änderung nicht feststellbar. In solchen Fällen wird eine gewöhnliche Filtration nicht anwendbar sein, da die Teilchen durch das Filter dringen würden, welcher Schwierigkeit zufolge auch ein so spärliches Material über die Adsorption der gelösten Stoffe durch Kolloide vorliegt.

¹⁾ J. A. Gann, Kolloidchem. Beihefte VIII, 64 (1916).

Erst in der letzten Zeit haben die Methoden der Ultrafiltration solche Fortschritte gemacht, daß man in der Lage ist, hochdisperse Phasen von molekulardispersen zu trennen. Wohl konnte man dies bis dahin mit Hilfe der Dialysiermethode erreichen, die darauf beruht, daß Membrane aus Hausenblase, Pergament, Kollodium usw. für Kolloide undurchlässig sind, während sie molekulardisperse Stoffe durchlassen. Bringt man daher das Gemisch beider in einen Schlauch aus einer der erwähnten Substanzen und stellt ihn gefüllt in ein entsprechendes Gefäß mit destilliertem Wasser, so werden infolge des vorhandenen Konzentrationsgefälles zwischen Schlauchinhalt und Außenflüssigkeit nur die molekulardispersen Teilchen hinausdiffundieren, so lange, bis ihre Konzentration innen und außen gleich ist.

Zur Prüfung der Adsorption haben nun Michaelis und Rona¹⁾ die sog. Kompensationsdialyse angewendet. Sie füllten den Schlauch wie gewöhnlich mit dem Gemisch von Kolloid (z. B. Salz), stellten ihn jedoch statt in Wasser in eine gleich hoch konzentrierte Lösung vom gleichen Salz. Erfolgt nun eine Adsorption im Schlauch seitens des Kolloids, so wird die innere freie Salzkonzentration herabgesetzt und es diffundiert Salz von außen nach innen. Ohne uns auf die Verwendungsmöglichkeit dieser Methode, die nur gröbere Unterschiede nachweisen läßt, einzulassen, wollen wir hervorheben, daß die Ultrafiltration dem Wesen nach mit einer Diffusion durch eine für Kolloide undurchlässige Membrane identisch ist, die man in der Regel aus festen Gallerten des Kollodiums, Eisessigkollodiums oder aus mit Gelatine getränktem Filtrierpapier usw. anfertigt (sogen. Ultrafilter), aber keine freiwillige, bzw. auf Konzentrationsunterschieden beruhende Diffusion. Sie erfolgt hier vielmehr nach den Prinzipien der gewöhnlichen Filtration unter Anwendung von Vakuum oder Druckluft, nur daß statt des gewöhnlichen Filters ein Ultrafilter verwendet wird. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, die Porenweite der Filter zu variieren und sie bis zu bestimmten Maxima der Teilchengröße durchlässig zu machen, ein zur Trennung verschiedener großer Teilchen recht geeignetes Verfahren. (Die Anordnungen der Ultrafiltrationsapparate stammen von Bechhold, Zsigmondy, Wegelin, Wo. Ostwald und vielen anderen.)²⁾

Mit Hilfe der Ultrafiltrationsmethode läßt sich die Adsorption von gelösten Salzen usw. durch Kolloide leicht nachweisen, indem man wie bei der Prüfung der Adsorption durch Kohle einfach durchfiltriert, mit dem Unterschiede, daß man jetzt ein Ultrafilter benützt. Man muß hier auf eine Bereicherung des Tatsachenmaterials durch neue Versuche warten.

Ein weiterer Fall liegt vor, wenn das Adsorbendum selbst ein kolloid gelöster Stoff ist. Die vorliegenden Versuche haben stets solche Beispiele zum Gegenstande, in welchen ein Suspensoid und ein Emulsoid die Rolle von Adsorbens und Adsorbendum übernehmen, z. B. Goldhydrosol und Tonerdehydrathydrosol (Zsigmondy) usw.

Von großer Bedeutung ist hier der Umstand, daß die adsorbierten Ionen und Kolloide unter Umständen keine instabilisierende, d. h. zu einer Zustandsänderung des adsorbierenden Sols führende Wirkung, sondern gerade im Gegenteil eine stabilisierende Wirkung ausüben können. Dementsprechend spricht man von stabilisierenden Ionen, bzw. von Schutzkolloiden.

Folgende Überlegung wäre noch zu berücksichtigen. Falls wir von einem

¹⁾ Michaelis u. Rona, *Biochem. Zeitschr.* **14**, 476 (1908).

²⁾ Die Theorie der Ultrafiltration s. bei Wo. Ostwald, *Kolloid-Zeitschr.* **23**, 68 (1918).

Adsorbens eine stetige Reihe von Lösungen herstellen können, die den gelösten Stoff vom grobdispersen bis zum echt gelösten Zustande enthalten, so ist ein parallel mit dem Anwachsen des Dispersitätsgrades zunehmendes Adsorptionsvermögen nur bis zu einer gewissen Grenze zu erwarten. Denn obgleich ja ersteres mit zunehmender spezifischer Oberfläche stetig wachsen müßte, dürfen wir nicht außer acht lassen, daß in diesem Falle auch die Solvatisierung der Teilchen fortschreitet und daß diese im echt gelösten Zustande ein Maximum besitzt. Die diesem Vorgang zugrunde liegende Adsorption von Lösungsmitteln wird aber offenbar auf die Adsorption von anderen gelösten Stoffen hemmend (verdrängend) wirken, aus welchem Grunde wir gerade bei mittleren Dispersitätsgraden ein Optimum der Adsorptionswirkung erwarten dürfen, wo die Solvatisierung noch nicht das Übergewicht besitzt. Echt gelöste Substanzen werden somit trotz ihrer enormen Oberflächenentwicklung eine Adsorption auf mitgelöste Stoffe nicht ausüben.

Wir möchten hier mit wenigen Worten diejenigen Faktoren aufzählen, welche die Stabilität der Sole beeinflussen können.

Die Beständigkeit der Sole.

Wir müssen bei der Besprechung dieser Frage wiederholen, daß die Sole ein bei der Kondensation hochdisperser Teilchen zu größeren und nicht mehr dispersionsfähigen Aggregaten aufgehaltenes Stadium darstellen, wie dies auf S. 232 bei der Erörterung der Theorien von v. Weimarn bereits auseinandergesetzt wurde. Aus diesem Grunde wird bei ihnen ständig ein Bestreben vorherrschen, diese Kondensation zu Ende zu führen, was auch mit dem früher genannten (S. 231) Grundgesetz der Dispersoidchemie übereinstimmt, nämlich mit der allgemeinen Tendenz der Dispersoide nach Verringerung ihrer (positiven) Oberflächenspannung.

Wie oben angedeutet wurde, gibt es gewisse Stoffe, die beim Zusatz zu einem Sol dessen Beständigkeit erhöhen, indes sie andere wieder erniedrigen. Man pflegt erstere stabilisierende, letztere dagegen instabilisierende Stoffe zu nennen. Es ist selbstverständlich, daß alle diese Zusätze mit gewissen stabilisierenden bzw. instabilisierenden Faktoren in Beziehung stehen, die ihrerseits wiederum mit dem Zustand der Teilchen zusammenhängen, welcher durch solche Zusätze modifiziert wird.

In erster Linie ist es wiederum der Dispersitätsgrad des Kolloids, also seine Teilchengröße, welche als ein wesentlicher Faktor des Stabilitätsgrades in Betracht kommt. Neuere Versuche, die Sven Odén¹⁾ an amikronfreien Silbersolen (nach Carea - Lea hergestellt) unternommen hat, ferner eben solche mit einem Schwefelol gleichförmiger Teilchengröße, ergaben, daß die Stabilität der genannten Systeme, daher ihr Widerstand gegen Koagulation zu Gelen, mit abnehmender Teilchengröße zunimmt. Mit einem Worte, je näher das Dispersoid der molekulardispersen Lösung steht, um so schwieriger ist es, die dispergierenden Kräfte zu überwinden, um so stabiler ist die kolloide Lösung.

Man kann diese Tatsache besser verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die Teilchen des Sols eine Eigenbewegung, die später zu besprechende Brown'sche Bewegung besitzen und daß diese um so lebhafter ist, je kleiner die Teilchen sind. Die intensive Bewegung schützt die letzteren vor einer Aggregation. Andererseits ist aber wieder zu bedenken, daß die Kondensation der Teilchen, welche der Koagulation vorausgehen muß, durch die Eigenbewegung wesent-

¹⁾ Sven Odén, Kolloidzeitschr. 10, 119 (1912).

lich gefördert wird. Die Teilchen müssen ja, um sich miteinander vereinigen zu können, Gelegenheit haben, zusammenzutreffen und die Aggregationsmöglichkeit wird offenbar mit der Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße wachsen. In der Tat finden wir auch, daß Zusätze, welche die innere Reibung der Sole sehr stark erhöhen und die Teilchenbewegung dämpfen, stabilisierend wirken können. Die Verhältnisse sind also noch durchaus nicht geklärt, aber es hat den Anschein, als wäre gerade ein mittlerer Grad der Brownschen Bewegung für die Kondensation am günstigsten. Es ist freilich außerordentlich schwierig, die Bedingungen der Stabilität klar zu durchschauen, wenn man berücksichtigt, wie sehr alle Faktoren ineinander spielen und sich gegenseitig im gleichen und entgegengesetzten Sinne beeinflussen.

Einen weiteren Faktor stellt die Temperatur vor. Es ist allgemein bekannt, daß viele kolloide Lösungen beim Erwärmen über eine bestimmte Temperatur ausgeflockt werden. Wie in jeder anderen Beziehung, verhalten sich auch diesbezüglich Suspensoide viel stabiler als die Emulsoide.

Weitaus der wichtigste Einfluß auf die Stabilität kommt aber den verschiedenen Zusätzen zu, insbesondere den Elektrolyten. Die Einwirkung der letzteren steht, wie schon früher gesagt wurde, mit der Ladung der Teilchen, ferner mit ihrem Adsorptionsvermögen für Ionen in innigem Zusammenhange. Weiter unten wollen wir uns dieser Frage näher zuwenden.

Es sei ferner hervorgehoben, daß außer der Ionenwirkung auch den Zusätzen von Kolloiden zu kolloiden Lösungen ein großer Einfluß auf den Stabilitätsgrad der letzteren zukommt und daß man analog der Existenz stabilisierender und instabilisierender Elektrolyte (siehe weiter unten) schützende und fällende Kolloide zu unterscheiden hat. Besonders stark ist die schützende Wirkung gewisser Emulsoide auf Suspensoide, so daß diese „Schutzkolloide“ bereits in verschwindenden Mengen, in denen sie anwesend sind, eine enorme koagulationshindernde Wirkung entfalten können. Als solche zeichnen sich insbesondere hochmolekulare Kohlehydrate (Stärke, Dextrin), Eiweiß, ferner aus der anorganischen Chemie die Kieselsäuresole usw. aus. Es ist kaum zu bezweifeln, daß auch diese Wirkungen der Kolloide mit Adsorptionsphänomenen in Beziehung stehen, auf die ja schließlich auch die von Quincke, Bechhold, Michaelis, Rona und Pinkussohn¹⁾ aufgestellte Umhüllungstheorie hinausgeht, in welcher angenommen wird, daß die emulsoide Phase die suspendierten Teilchen mit einer Hülle umgibt, die dadurch zustande kommt, daß die Summe der Oberflächenspannungen Teilchen-Dispersionsmittel + emulsoide Tröpfchen-Dispersionsmittel größer ist, als die Spannung Teilchen-Tröpfchen.

Einfluß der Elektrolyte auf die Beständigkeit der kolloiden Lösungen und die Elektrochemie der Kolloide. Während man früher zur Ansicht neigte, daß die Leitfähigkeit der Suspensoide, die zwar äußerst gering, aber nachweislich vorhanden ist, auf seitens der kleinen Teilchen adsorbierte Elektrolyte zurückführbar ist, sprechen heute eine Reihe von Momenten doch dafür, daß die kolloiden Teilchen eine eigene Leitfähigkeit besitzen.

Eine der wichtigsten dieser Momente für die Existenz einer Eigenladung ist die **Kataphorese** suspendierter Teilchen, bekanntlich eine der elektrokinetischen Erscheinungen, mit denen wir uns bereits früher (S. 226) beschäftigt haben. Es gilt nun für die theoretische Erörterung der Kataphorese das gleiche, was dort bei den groben Suspensionen über diesen Gegenstand ausgeführt wurde; wissen wir doch, daß zwischen letzteren und den Submikronen in allen Eigenschaften stetige Übergänge herrschen. Demnach zeigen Submikronen

¹⁾ L. Michaelis, P. Rona u. L. Pinkussohn, Biochem. Zeitschr. 2, 219, 251 (1906).

gleichfalls die Eigenschaft der kataphoretischen Wanderung, und zwar je nach der Natur des Kolloides nach einer bestimmten Elektrode. Sie verhalten sich somit positiv oder negativ geladen. So wandert Eisenoxydhydrosol, Aluminiumhydroxydhydrosol zur Kathode, sind also positiv geladen; dagegen wandern die Sole der Edelmetalle (Platin, Gold, Silber) zur Anode und gleichfalls negativ verhalten sich Sulfide, wie Arsentrisulfid usw.

Es sei ferner an dieser Stelle der Tatsache Erwähnung getan, daß die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Gleichung

$$u = \frac{\epsilon \cdot E \cdot D}{4 \pi \eta}$$

gehört, wo ϵ den Potentialsprung der elektrischen Doppelschicht (S. 224), E das Potentialgefälle des durchgesandten Stromes, D die Dielektrizitätskonstante und η die innere Reibung des Mediums bedeuten. Was an dieser Gleichung von großer Bedeutung ist, das ist der Umstand, daß ihr auch die groben Suspensionen gehorchen. Ferner ist noch hervorzuheben, daß die Größenordnungen der Wanderungsgeschwindigkeit bei Mikronen, Submikronen und Amikronen, d. h. auch Ionen voneinander sehr wenig abweichen und etwa 10 bis $40 \cdot 10^{-5}$ cm/sek pro 1 Volt/cm betragen. Wenn auch die Menge der Ladung bei den Ionen weit höher ist, als bei Mikronen und selbst Submikronen, so besteht hinsichtlich der Wanderungsgeschwindigkeit eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen diesen Gebilden von so verschiedenen Massenverhältnissen.

Selbstverständlich könnte man auch die Kataphorese auf die Wirkung von durch die kolloid gelösten Teilchen adsorbierten Ionen zurückführen, mit welchen die ersteren bei ihrer Herstellung irgendwie in Berührung geraten sind. Allein gerade die Kontinuitätslehre, die sich auch bezüglich anderer Eigenschaften so ausgezeichnet bewährt hat, bietet uns einen Anhaltspunkt, um diese Ansicht widerlegen zu können. Wir wissen seit Wilh. Ostwalds diesbezüglichem Ausspruch, daß überall, wo zwei Oberflächen miteinander in Kontakt kommen, elektrische Kräfte ihren Ursprung gewinnen. Da sich die dispersen Phasen auch in ihrem sonstigen physikalischen Wesen, dank der verschiedenartigen Entwicklung ihrer spezifischen Oberflächen voneinander unterscheiden, so werden auch die Ionen von den gröberen Teilchen hauptsächlich in der Größenordnung der durch diese Oberflächen bedingten elektrischen Ladungen verschieden sein. Leider bieten sich für die Darstellung vollständig elektrolytfreier Sole große Schwierigkeiten, so daß die Entscheidung der Frage, ob denn ein elektrolytfreies Sol auch elektrisch neutral sei, vorläufig noch ungelöst ist.

Auf welchem Wege die Partikelchen zu ihren Ladungen gelangen, steht freilich noch dahin. Daß die Spaltung der Elektrolyte in Ionen mit ihrer Hydratation zusammengeht, wurde bereits (S. 221) dargetan. Auch die Submikronen sind mehr oder weniger, aber wahrscheinlich ausnahmslos hydratisiert, und es liegt der Gedanke nahe, auch ihre Hydratation mit einer gleichzeitig entstehenden elektrischen Beladung in Zusammenhang zu bringen. Vergessen

wir nicht, daß das Wasser die beiden Ionen (H^+) und (OH^-) in gewaltigen Mengen, wenn auch nur im latenten Zustande (vgl. S. 184) enthält und daß auch diesen Ionen keine gleichen Adsorptionskoeffizienten zukommen dürften. Wird somit ein Teilchen hydratisiert, d. h. adsorbiert es Wasser, so könnte aus irgendwelchen Ursachen eines der beiden Ionen eine Bevorzugung erfahren. Dies aber hätte die Entstehung einer Doppelschicht zur Folge, wo beispielsweise die Wasserstoffionen die adhäsierende Schicht bilden, die Hydroxyionen dagegen die

Tendenz besitzen von der Oberfläche zu entkommen. Dieses Bild würde offenbar einem positiv beladenen Stoff entsprechen, z. B. dem Eisenhydroxylsol. In diesem Falle würde auch das Gleichnis von der Adsorptionszersetzung (Wo. Ostwald) den bekannten Beispielen, in welchen das Adsorbendum infolge einer auswählenden Adsorption der einen Salzkomponente eine Spaltung erfährt, nahe kommen. Es würde dies einer Adsorptionszersetzung des Wassers entsprechen und die dadurch aufgebotene Energiemenge fänden wir als elektrisches Potential ε wieder.

In vielen Fällen werden aber bei der Aufladung der kolloiden Teilchen Elektrolyte beteiligt sein und diesen ein bestimmtes Maß von Beständigkeit verleihen, ohne welches sie nicht im dispergierten Zustande verbleiben könnten. Die Elektrolyte in kleinen Mengen gehören somit zu den stabilisierenden, d. h. suspendierenden Faktoren, falls nämlich sie es sind, die den betreffenden Teilchen eine Ladung verleihen. So viel ist sicher, daß die Teilchen zu ihrer Existenz als solche ein Minimum an Ladung unbedingt erfordern, wobei es vorläufig noch als unentschieden anzusehen ist, ob zur Ausflockung, die eintritt, sobald diese Ladung irgendwie entzogen wird, letztere unbedingt auf Null heruntersinken muß: Versuche von F. Powis¹⁾ zeigten, daß bei Ölemulsionen das Herabsinken der Ladung auf ein gewisses Minimum genügt, damit die Dispersion aufgehoben werde. Auch in der Eiweißgruppe erwies sich, daß die Ausflockung dann eintritt, wenn das Eiweiß den sog. isoelektrischen Punkt (siehe S. 201) erreicht hat, in welchem amphotere Elektrolyte wohl ein Ladungsminimum, keinesfalls aber die Ladung 0 besitzen.

Das Aufheben der vorhandenen Ladung wird selbstverständlich am einfachsten durch elektrisch geladene Ionen, also mit Hilfe von Elektrolyten bewirkt. Die ausflockende Wirkung der Elektrolyte auf Kolloide ist ja allgemein bekannt. Makroskopisch bemerkt man zunächst eine Trübung auftreten, dann aber die Bildung deutlicher Flocken. Man kann sich davon sofort überzeugen, wenn man zu einem Eisensol (um ein solches rasch zu erhalten, fügt man zu einem großen Überschuß siedenden Wassers einige Tropfen einer sehr konzentrierten Eisenchloridlösung, wobei eine äußerst dunkel gefärbte Lösung, das Eisenhydroxylsol, entsteht) etwas Kochsalzlösung fügt.

Mikroskopisch, oder besser ultramikroskopisch sieht man, wie die Beugungsscheibchen, die den Submikronen entsprechen, sich zusammenschließen und wie ihre Eigenbewegung immer träger und träger wird, bis sie schließlich überhaupt unbemerkt ist. Enthält das Sol ursprünglich Amikronen, so sieht man unter dem Ultramikroskop bloß einen diffusen Lichtkegel. Beim Zusatz einer zur vollständigen Ausflockung noch ungenügenden Elektrolytmenge entstehen sodann die Beugungsscheibchen der Submikronen.

Diese Ausflockung kann rückgängig gemacht werden, wenn man z. B. den Elektrolyten durch Auswaschen der Flocken mit Wasser wieder entfernt, was aus den Versuchen von Linder und Picton²⁾ hervorgeht, die eine Eisenoxidausflockung auf diese Weise vom fällenden Kochsalz befreiten. Den reversiblen Übergang von Amikronen in Submikronen haben Mayer, Schaeffer und Terroine³⁾ unter dem Ultramikroskop festgestellt. Diesen Übergang bewirkte Alkalizusatz, indes ihn Säure wieder rückgängig machte. Man fand allgemein, daß H⁺-Ionen bei positiv geladenen Kolloiden, OH⁻-Ionen hingegen bei negativ geladenen dispergierend wirken.

¹⁾ F. Powis, Zeitschr. f. physikal. Chemie **89**, 186 (1914).

²⁾ Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895); **87**, 1906 (1905).

³⁾ Mayer, Schaeffer u. Terroine, Compt. rend. **145**, 918 (1907).

Es ergab sich ferner, daß zur vollständigen Ausflockung eines Kolloids durch einen Koagulator ein bestimmter Schwellenwert der Konzentration des letzteren erforderlich ist, unterhalb dessen auch in noch so langer Zeit keine Koagulation eintritt. Dieser Wert sowie das Eintreten der Koagulation überhaupt wird von den beiden Ionen des fällenden Elektrolyten von jenem bestimmt, welches die entgegengesetzte Ladung besitzt, als die Aufladung der Partikelchen. Ist also diese positiv, wie beim Eisenhydroxydsol, oder dem Aluminiumhydroxydsol, so werden für die Koagulation und deren Schwellenwert Anionen maßgebend sein und das Umgekehrte wird für die Koagulation des Arsentrisulfidsols gelten, indem hier die Kationen in Frage kommen. Da die Bestimmung des Schwellenwertes nicht einfach ist, benützt man in der Praxis nach Freundlich den Fällungswert, d. h. diejenige Gesamtkonzentration des Koagulators, die in einer gegebenen Zeit, z. B. in zwei Stunden, eine vollständige Koagulation bewirkt. Noch bequemer läßt sich die Koagulation an Hand der Zunahme der Zähflüssigkeit der Lösung verfolgen, wozu ein gewöhnliches Ostwaldsches Viscosimeter erforderlich ist, ferner muß das betreffende Sol die Eigenschaft besitzen, in Form einer Gallerte zu koagulieren und nicht in Flocken auszufallen. Aluminiumhydroxydsol eignet sich zu diesem Zweck ganz besonders. Man ermittelt dann jene Koagulatorkonzentrationen, die beispielsweise innerhalb 30 Minuten eine Zähigkeitszunahme des Sols um etwa 10% bewirken; mit einem Worte, man mißt die Koagulationsgeschwindigkeit, die verschiedene Ionen hervorrufen.

Nach der Theorie von Freundlich erklärt man sich die Koagulation wie schon gesagt wurde, durch die Entladung der Teilchen, und es ergibt sich hieraus die Frage, wie man sich die Entladung mechanisch vorzustellen hat.

Um sie beantworten zu können, müssen wir auf den Befund zurückgreifen, wonach die Teilchen vermöge der durch sie adsorbierten Ionenmengen eine elektrische Doppelschicht, also ein Adsorptionspotential tragen. Nehmen wir an, wir hätten ein positiv geladenes Teilchen (etwa Eisenhydroxyd) vor uns; in diesem Falle rührt die positive Ladung von einem positiven Ion her, welches in der Adhäsionsschicht festgehalten wird. Die Ursache der Koagulation, nämlich die Entladung, kann somit bloß in der Weise entstehen, daß ein Anion mit seiner negativen Ladung in die Grenzschicht eindringt und die Ladung daselbst aufhebt, und zwar zufolge der Kompensation der entgegengesetzten elektrischen Ladungen. Es muß also zur Aufhebung der Ladung der Teilchen das fällende Ion in die Adhäsionsschicht eindringen, d. h. adsorbiert werden. Das Experiment bestätigt nun in der Tat diese Annahme. Die folgenden, von Gann herrührende Angaben zeigen uns, daß die Konzentration des fällenden Ions nach der Koagulation von Aluminiumhydroxydsol im Ultrafiltrate abgenommen hat und daß diese Abnahme zur Konzentration des betreffenden Ions (c) im gleichen Abhängigkeitsverhältnisse steht, wie die aus einer Lösung z. B. durch Kohle herausadsorbierte Stoffmenge zu seiner Anfangskonzentration. Mit anderen Worten, es gilt auch hier die Adsorptionsisotherme.

Wird ferner von gleichwertigen Ionen eines stärker adsorbiert als das andere, so wird die zum Entladen (und *et. par.* die zur Koagulation) nötige Menge beim stärker adsorbierbaren Ion bei einer kleineren Konzentration erreicht, als beim schwächer adsorbierbaren, so daß der Fällungswert des stärker adsorbierbaren bedeutend kleiner ist. Diese Fällungswerte sind daher Konzentrationen, denen solche adsorbierte Mengen zugehören, die ihrerseits zueinander in chemisch-äquivalenten Beziehungen stehen. Bereits Hardy war es bekannt, daß die mehrwertigen Ionen koagulationsfähiger sind, als die einwertigen.

Diesen Umstand beleuchtet die nebenstehende, ebenfalls von Gann herrührende Tabelle.

Während also der Einfluß der fällenden Ionen recht weite Grenzen aufzuweisen hat, spielt die Natur der suspendierten Substanz eine weitaus geringfügigere Rolle. Man erhält dieselbe Folge von Fällungswerten, ob man sie mit Mastixemulsionen, Kolloiden, Platin, As_2S_3 usw. ermittelt.

Tabelle¹⁾.

Anion	Fällungswert (Millimol im L)	Beim Fällungswert adsorbierte Menge (in Millimol)	Beim Fällungswert adsorbierte Menge (in Milliäquivalent)
Salicylation	8	0,30	0,30
Pikration	4	0,18	(0,18)
Oxalation	0,36	0,18	0,36
Ferricyanion	0,10	0,09	0,29
Ferrocyanion	0,08	0,073	0,29

Wir dürfen nach dem Gesagten mit Freundlich die hier kennengelernten Verhältnisse sehr gut mit den bei elektrokinetischen Bewegungen herrschenden vergleichen, mit dem Unterschiede, daß es sich dort um Gleichgewichte, hier aber um kinetische Änderungen handelt.

Wir müssen uns also in letzter Hinsicht zur Annahme bekennen, daß die Ursache der Koagulation in der Aufhebung der elektrischen Abstoßung, welche die Teilchen gegenseitig ausüben, zu suchen ist. Perrin und Constantin²⁾ konnten eine solche bei Gummiguttkügelchen in direktester Weise wahrnehmen. Diese Abstoßung muß offenbar durch eine Anziehung ersetzt werden, damit sich die Teilchen zusammenballen können, worüber jedoch nähere Vorstellungen durchaus fehlen.

Jedenfalls sind außer den hier mitgeteilten Vorstellungen Freundlichs noch andere Theorien sehr wohl haltbar, wie z. B. jene von Billiter³⁾. Auch diese fußt darauf, daß der größten Instabilität kolloider Teilchen das Mindestmaß an elektrischer Ladung entspricht, doch sind nach ihm die Kolloide selbst imstande, Ionen, wenn auch in noch so geringer Konzentration auszusenden, ähnlich den schwach dissoziierten Elektrolyten. Wir haben S. 229 eine Ansicht über die Herkunft der Eigenladung kolloider Teilchen ausgesprochen, welche die Helmholtzsche Doppelschichttheorie, die in Billiters Anschauung keine Verwertung findet, mit einer Vorstellung über die Möglichkeit einer Eigenladung, d. h. mit der Abdissoziation von Ionen im Sinne Billiters sehr gut vereinigt. Die Koagulation durch Elektrolyte kommt nach Billiter in der Weise zustande, daß die entgegengesetzt geladenen Ionen des Elektrolyten die kolloiden Teilchen elektrostatisch „kondensieren“, wobei eine vollständige Entladung der letzteren gar nicht einmal notwendig ist, weil die Ausfällung nach dem Erreichen einer kritischen Teilchengröße erfolgen kann, bei welcher nämlich der Dispersitätsgrad genügend verkleinert ist. Obgleich auch diese Ansicht nicht allen beobachteten Erscheinungen gerecht werden kann, besitzt sie dennoch große Vorteile, insbesondere auch deshalb, weil sie die Ladung der kolloiden Teilchen nicht durchwegs auf Adsorption fremder Stoffe zurückführt, sondern ihr selbständige Ionisationsfähigkeit zuerkennt.

Auch die Theorie von Freundlich genügt ja nicht, um alle Erfahrungstatsachen zu erklären. Es wurden sehr häufig Fällungen durch Ionen beobachtet,

¹⁾ J. A. Gann, Kolloidchem. Beihefte 8, 127 (1916).

²⁾ Perrin u. Constantin, Compt. rend. de l'Acad. Française 158, 1168, 1171 (1914).

³⁾ J. Billiter, Kolloidzeitschr. 1, 225 (1907).

bei welchen man analytisch keine Adsorption des fällenden Stoffes durch die ausflockenden kolloiden Teilchen nachweisen konnte¹⁾. Wir sehen, daß die Vorstellungen über die Vorgänge der Koagulation keineswegs restlos geklärt sind.

Die Eiweißkörper.

Eine besonders interessante Stellung in der Kolloidchemie nehmen die Eiweißkörper ein, da sie nicht nur Emulsoidsol, sondern außerdem noch amphotere Elektrolyte sind und als solche, wie dies auf S. 201 erklärt wurde, bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ein Minimum der elektrischen Ladung besitzen, d. h. im sog. isoelektrischen Punkt. Wie wir bereits wissen, beträgt hier die Beziehung der vom Eiweiß abdissoziierten H'- und OH'-Ionen $\frac{(H')}{(OH')} = kw$, d. h. so viel, wie die Dissoziationskonstante (Ionenprodukt) des Wassers.

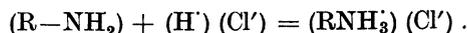
Da die Eiweiße selbst im isoelektrischen Zustand viel beständiger sind als die elektrisch entladene Suspensionside, so lassen sich die Eigenschaften der Proteinlösungen im Zustande des Ladungsminimums sehr gut verfolgen. Insbesondere waren es Wo. Pauli, ferner Michaelis²⁾ u. a. welche die bereits von Hardy und später von Bredig erkannte Möglichkeit der Isoelektrizität näher untersucht haben. Während Michaelis vornehmlich die Wanderungsfähigkeit der Eiweiße im Potentialgefälle des elektrischen Stromes verfolgte, untersuchte Pauli mit seinen Mitarbeitern die Zähflüssigkeit der Eiweißsol in diesem Zustande, sowie auch den Einfluß der Aufladung auf die Viscosität.

Bei dem so oft geschilderten Zusammenhange zwischen der elektrischen Ladung und Hydratation einerseits, zwischen dieser und der Viscosität der Lösung andererseits konnte man auf einen erheblichen Einfluß der Ladung auf die Zähflüssigkeit a priori schließen.

In der Tat fand der Mitarbeiter von Pauli, Chiari, daß die Quellbarkeit des Glutins (dessen isoelektrischer Punkt bei $(H') = 2 \cdot 10^{-5}$ liegt), hier ein Minimum aufweist, ferner liegt nach Sørensen und Jürgensen das Optimum der Hitzekoagulation der Eiweißlösungen nahezu im isoelektrischen Punkt, ebenso jenes der Ausflockbarkeit mit Alkohol (Matula bei Pauli), sowie auch das Viscositätsminimum.

Diese Erfahrungstatsachen sprechen somit für die Berechtigung der Ansicht, daß dem isoelektrischen Zustande ein Maximum der Dehydratation entspricht.

In dem Maße man sich vom isoelektrischen Zustand bzw. von der diesem entsprechenden (H') entfernt, spalten die Eiweiße wieder Ionen in größeren Konzentrationen ab. Fügen wir zum Eiweißsol Säure hinzu, so entstehen Eiweißkationen, beim Alkalizusatz aber Eiweißanionen (vgl. diesbezüglich die Dissoziationskurve eines amphoteren Elektrolyten auf S. 201). Gibt man zu einer Hühnereiweißlösung Salzsäure in immer größer werdenden Mengen, so findet man, daß die ersten Wasserstoffionenzusätze vollständig verschwinden, d. h. gebunden werden, während die Chlorionen nur ganz unerheblich verbraucht werden. Es spielt sich vielleicht ein folgendem Vorgang analoger ab:



¹⁾ L. Michaelis, in Korányi-Richters Physik. Chem. u. Med. 2, 371, 374; Leipzig 1908. Abderhalden u. Fodor, Fermentforschung II, 211 (1918).

²⁾ L. Michaelis, Biochem.-Zeitsch. 19, 181 (1909). — L. Michaelis u. B. Mostynski, ebenda 24, 79 (1910); 25, 401 (1911). — L. Michaelis u. Davidsohn, ebenda 28, 1 (1910); 29, 439 (1910); 30, 193 (1911). — L. Michaelis u. Rona, ebenda 27, 38 (1910). — Pauli u. Wagner, ebenda 27, 296 (1910).

Weil nun das Eiweißsalz sehr stark dissoziiert ist, bleiben die Chlorionen in Freiheit. Dies zeigt sich jedoch nur bis zu einer gewissen Konzentration der Salzsäure. Oberhalb dieser beginnen auch die Chlorionen zu verschwinden, weil die Dissoziation des Eiweißes in seine Ionen zurückgedrängt wird. Diese Ansicht Paulis wird durch seine und seiner Schüler Viscositätsmessungen bestätigt, nach welchen dem Maximum der Dissoziation des Eiweißes auch das Maximum der Hydratation entspricht. Das Maximum der Dissoziation aber wird so ermittelt, daß man jene zugesetzte Säuremenge bestimmt, bei welcher die Differenzkurve der Wasserstoffionenbindung und Chlorionenbindung ein Maximum aufweist. Wie die Abb. 78 zeigt, fällt das Maximum der Differenzkurve mit jenem der Viscosität streng zusammen¹⁾.

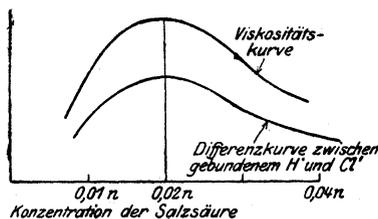


Abb. 78.

Den Abfall der Dissoziation des Eiweißsalzes erklärt Pauli durch die allgemeine Zurückdrängung jeder Dissoziation beim Zusatz eines großen Überschusses vom gleichnamigen Ion, im Sinne des Massenwirkungsgesetzes. Im Bruch

$$\frac{(\text{Proteinion}) \cdot (\text{Cl}')}{(\text{Protein} - \text{Cl})} = k$$

wird durch Vergrößerung von (Cl') der Zähler stark vergrößert, und die entsprechende Verkleinerung des Nenners kann nur auf Kosten von (Proteinion) erfolgen, was zur Vermehrung des Nenners $(\text{Protein} - \text{Cl})$ führt. Es ist dies der so häufige Fall der Zurückdrängung der Dissoziation durch ein gleichnamiges Ion.

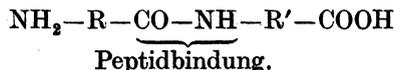
Auch die elektrometrischen Versuche, nämlich die Messung der Wasserstoffionenkonzentration nach dem Säurezusatz zum Protein beweisen, daß die Säure unter Bildung eines ionisierten Proteinsalzes verbraucht wird, in welchem das Eiweiß als Kation auftritt. Da aber das Maximum der Säurebindung mit dem Maximum der inneren Reibung zusammenfällt, so muß demzufolge das letztere mit dem Ionisationsmaximum zusammenfallen. Folglich sind es die Eiweißionen, welche die Zähflüssigkeit einer Eiweißlösung bei Säurezusatz hervorbringen, und sie müssen somit eine besonders große Hydratationsfähigkeit besitzen. Ganz ähnliche Erscheinungen ergeben sich, wenn man das Eiweiß mit Alkali behandelt, nur daß hier stark hydratisierte Eiweißanionen entstehen.

Die Säure- und Alkalibindung durch das Eiweißmolekül sind Vorgänge, welche in die molekulare Struktur sehr tief eingreifen und dort aller Wahrscheinlichkeit nach erhebliche Umwälzungen hervorbringen. Dafür sprechen die Befunde von Pauli, Samec und Strauß²⁾, nach welchen die erwähnten Zusätze mit bedeutenden Änderungen der optischen Drehung der betreffenden Eiweißlösungen einhergehen. Es sind jedoch nicht die Eiweißionen, die eine vom nicht-ionisierten Eiweiß verschiedene spezifische Drehung besitzen, sondern es müssen hier ganz andere Faktoren mitspielen, denn nach Überschreiten des Viscositätsmaximums, also bereits im Stadium der Ionisationszurückdrängung, bleibt das optische Drehvermögen dennoch erhalten. Letzteres steht ausschließlich mit der Wasserstoffionenbindung im Zusammenhange; ebenso wie die Menge des gebundenen Wasserstoffs nach der Überschreitung des Viscositätsmaximums konstant bleibt, verhält sich auch die optische Drehung.

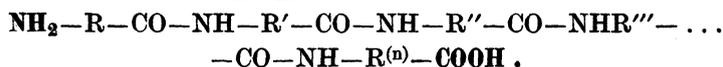
¹⁾ Wo. Pauli, Kolloidzeitschr. 12, 222 (1913).

²⁾ Pauli, Samec u. Strauß, Biochem. Zeitschr. 59, 470 (1914).

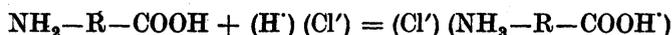
Nähere Vorstellungen über das Wesen der Eiweißsalzbildung zu entwickeln, ist heute, bei unserem Mangel an befriedigenden Vorstellungen über das Eiweißmolekül selbst nicht möglich. Erst die weitgehende Säurewirkung ist einigermaßen aufgeklärt. Bekannt ist uns z. B. der Umstand, daß bei der hydrolytischen Spaltung der Proteine unter günstigen Verhältnissen neben den gewöhnlich entstehenden Aminosäureendbausteinen auch Polypeptide mitentstehen können. Aus der Möglichkeit einer solchen partiellen Hydrolyse schließen wir auf das Vorkommen der Peptidbindung im Eiweißmolekül:



Es fehlen hingegen alle Grundlagen, um das Eiweiß als eine sehr lange Polypeptidkette aufzufassen, mit bloß einer endständigen Amino- und Carboxylgruppe, also etwa von der Form:



Danach wäre auch die Auffassung ohne Stütze, daß die Eiweißsalzbildung wie bei den Polypeptiden und Aminosäuren erfolgt, also z. B.:



bzw. $\text{NH}_2\text{—R—COOH} + (\text{Na}') (\text{OH}') = (\text{NH}_2\text{—R—COO}') (\text{Na}') + \text{H}_2\text{O}$.

An allerlei Phantasien hat es hierbei zwar nicht gefehlt¹⁾, doch eine sich bewährende Hypothese ist ganz und gar unaufstellbar, bis uns in dieser Frage die Strukturchemie nicht vorarbeitet und Emil Fischers Werk, nämlich die Auffindung und Trennung der Eiweißbausteine, sowie die Methodik, diese zu Polypeptiden zu synthetisieren, nicht weiterführt²⁾.

Vom Standpunkte des physikalischen Chemikers aus ist das Eiweiß als ein Stoff aufzufassen, der fast ausschließlich kolloide Lösungen bildet, amphoter ist, und zwar als Säure stärker denn als Base, wenigstens was Albumine, Globuline, Casein, Glutin usw. betrifft. Die kolloiden Eigenschaften der Albuminlösungen ergeben sich durch die Zustandsänderungen, ferner die Undialysierbarkeit der Teilchen. Mikroskopisch und überhaupt optisch lassen sie sich dagegen nicht nachweisen, wie wir bereits vernommen haben, infolge der ungünstigen Lichtbrechungsverhältnisse. In dieser Hinsicht sind die Eiweißlösungen mit den wahren Lösungen vergleichbar.

Zustandsänderungen der Eiweißkörper. Diese Zustandsänderungen sind entweder reversibel, indem der hydrophile Charakter des Proteins bewahrt bleibt und eine nachherige Verflüssigung des Niederschlages wieder leicht zustandekommt, oder aber es wird dieser Charakter zerstört, das Kolloid wird hydrophob und die Fällung stellt demnach eine irreversible Zustandsänderung vor. Die erste Art der Ausfällung wird mit Neutralsalzen hervorgeufen und Aussalzen genannt, die irreversible Art der Zustandsänderung vorzüglich durch die Hitzezerinnung, ferner durch fallende Agenzien, die zugleich eine chemische Änderung, eine sog. Denaturierung (gleich der Hitze-wirkung) hervorzurufen imstande sind. Zu denselben gehören Alkohol, Schwer-

¹⁾ T. B. Robertson, Die physikalische Chemie der Proteine. Dresden 1912.

²⁾ E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine, Berlin 1906. E. Abderhalden, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der spez. Eiweißforschung. Jena 1909; Lehrb. der Physiol. Chemie, III. Aufl., I. Teil, Berlin und Wien 1914.

metallsalze, organische Basen und Säuren usw. Die Hitzekoagulation der Eiweißkörper stellt gleichzeitig eine der wichtigsten Methoden des qualitativen Nachweises dieser Stoffe vor, das Aussalzen wurde andererseits vorzüglich zur Darstellung und Fraktionierung der Eiweißkörper angewendet.

Hitzegerinnung. Die Koagulation durch Erwärmen erfolgt lediglich nur bei schwach saurer (z. B. schwach essigsaurer) Reaktion und erfordert die Gegenwart von Neutralsalzen. Demgemäß gerinnt eine durch erschöpfende Dialyse von Salzen befreite Eiweißlösung unter den gleichen Bedingungen nicht, erst beim nachträglichen Hinzufügen von anorganischen Salzen. Die Hitzegerinnung ist ein Resultat zweier Wirkungen: einmal wird das Eiweiß chemisch verändert, unlöslich gemacht und zweitens wird das auf diese Weise denaturierte und vom genuinen Eiweiß sowohl in physikalischer als auch chemischer Hinsicht abweichende Produkt ausgeflockt. Dieser letztere Vorgang ist an die Anwesenheit von Salzen, allgemein gesprochen von Elektrolyten, gebunden.

Die Hitzegerinnung, die nach dem Gesagten durchaus irreversibel ist, stellt in bezug auf die Koagulationstemperatur eine Funktion von zahlreichen Variablen vor. Zunächst spielt die Konzentration der Eiweißlösung eine große Rolle, indem verdünnte Lösungen eine höhere Temperatur erfordern als konzentrierte. Desgleichen ist auch die Reaktion der Lösung von Belang, ferner verschiedene Zusätze, besonders aber die Anwesenheit von Salzen. Nach W. Pauli gibt es die Koagulationstemperatur erhöhende und erniedrigende Salze, wobei sich ein additiver und antagonistischer Einfluß der einzelnen Ionen geltend machen kann.

Fällung durch Neutralsalze (Aussalzung). Die Methode des Aussalzens beruht auf der Eigenschaft der kolloid gelösten Proteine, unter der Einwirkung von Neutralsalzen, z. B. Ammonsulfat, Zinksulfat, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat usw., Fällungen zu geben, die reversibel sind und beim Verdünnen des Fällungsgemisches mit genügender Wassermenge wieder in Lösung gehen.

Je mehr sich ein hydrophiles Kolloid dem molekular gelösten Zustand nähert, um so größere Salzkonzentrationen erfordert es zu seiner Ausfällung. Diese Erfahrung stellt die Grundlage dar, auf welcher man versucht hat, die einzelnen Eiweißstoffe voneinander nach ihrer Molekulargröße durch fraktioniertes Aussalzen zu trennen.

Versuche, die mit nahezu elektrolytfreiem Albumin (W. Pauli) angestellt worden sind, ergaben, daß Neutralsalze der Alkalien sowie des Magnesiums reversible Aussalzen hervorrufen, wogegen die mit Erdalkalisalzen erzeugten Fällungen nur anfangs reversibel sind und recht bald eine irreversible Änderung erfahren [Schwermetallsalze bewirken sogleich Denaturierung des genuinen Proteins]. Bei der Aussalzung mit Alkalisalzen bestehen zwischen den Wirkungen der Kationen Li, K, Na und NH_4 keine bedeutenden Differenzen, wogegen die Anionen einen sehr verschiedenen Einfluß entfalten. Die Beziehungen gehen aus folgender Tabelle von Hofmeister (Hühnereiweiß) hervor:

Von Natrium-citrat	}	wird eine Konzentration von	}	0,56 Mol im Liter
„ „ -tartrat				0,78 „ „ „
„ „ -sulfat				0,80 „ „ „
„ „ -acetat				1,69 „ „ „
„ „ -chlorid				3,62 „ „ „
„ „ -nitrat				5,42 „ „ „
„ „ -chlorat				5,52 „ „ „
„ „ -jodid				fällt nicht
„ „ -rhodanid				„ „

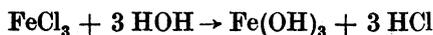
erfordert. — Versuchstemperatur 34 bis 40°.

Man kann bei Eiweißlösungen, wie es dem Verhalten der Emulsoidkolloide allgemein entspricht, die Beobachtung machen, daß sich die Gesamtwirkung von Salzen additiv aus den Einzelwirkungen der beiden Ionen zusammensetzt (Wo. Pauli). Ja, es lassen sich sogar antagonistische Wirkungen der Ionen wahrnehmen. Charakteristisch in dieser Hinsicht sind die „Hofmeisterschen Ionenreihen“. So wächst z. B. in der Anionenreihe SO_4'' , PO_4''' , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$, Cl' , NO_3' , Br' , J' , CNS' die Wirkung auf die Löslichkeit im Sinne einer Erhöhung; es wird ferner, wie soeben gesagt wurde, die zur Aussalzung erforderliche Salzkonzentration erhöht, desgleichen die Koagulationstemperatur der Eiweißkörper. Eine ähnliche, aber bedeutend weniger spezifische Einwirkung zeigt sich auch in der Kationenreihe Li' , K' , Na' , NH_4' , ... Die elektrischen Vorgänge sind bei der Salzkoagulation von Eiweiß nicht erforscht, doch dürften hier ähnliche Gesichtspunkte in Betracht kommen, wie bei der Koagulation der suspensoiden Sole.

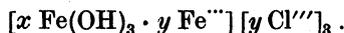
Hervorzuheben ist der Umstand, daß die viscose Lösung des Säureeiweiß oder Alkalieweiß der Hitzekoagulation und Alkoholkoagulation nicht unterliegt. Die Eiweißionen koagulieren somit nicht in der Hitze. Daß das Optimum der Hitzekoagulation usw. mit dem isoelektrischen Zustand zusammenfällt, wurde bereits oben erwähnt. Nach Michaelis und Rona¹⁾ ist die Flockungsgeschwindigkeit des denaturierten Albumins, die ebenfalls eine Funktion der $[\text{H}']$ ist, im isoelektrischen Punkt (bei Serumalbumin = $0,3 \cdot 10^{-5}$) maximal.

Zusammenfassend können wir sagen, daß Wo. Paulis Schule die elektrolytische Koagulation der Proteinlösungen unter Zuhilfenahme von Begriffen zu deuten versuchte, die sie aus der Ionentheorie schöpften, ferner daß diese Erklärungsversuche den gegenwärtig bekannten Erscheinungstatsachen sehr gut Rechnung tragen.

In einer weiteren Abhandlung haben Pauli und Matula²⁾ Beweise erbracht, daß auch die Koagulation der Suspensionskolloide, vor allem des Eisenhydroxydsols, mit welchem die Forscher gearbeitet haben, den gewöhnlichen Ionengesetzen gehorcht. Es zeigt sich insbesondere, daß ein aus Eisenchlorid durch Hydrolyse im Sinne der Gleichung



hergestelltes Eisenhydroxydsol (vgl. auch S. 265) trotz einer erschöpfenden Dialyse immer noch Chlor enthält. Würde man die letzten Spuren von Chlor entfernen können, was evtl. eine sich auf Monate erstreckende Dialyse erforderte, so erwiese sich die so gereinigte kolloide Eisenlösung als außerordentlich unbeständig und würde sogar leichterdings von selbst koagulieren. Diese schon längst bekannte Tatsache spricht dafür, daß die Elektrolyte nicht bloß eine zufällige, sondern eine für die Beständigkeit eines Kolloidsystems notwendige Rolle einnehmen. Sie bilden in dieser Eigenschaft einen Teil des Kolloidsystems. Während nun, wie wir bereits gehört haben, Freundlich diese Elektrolyte sich in adsorbierter Form denkt, die Koagulation aber auf eine Entladung durch ein fremdes Ion zurückführt, ist nach der Auffassung von Pauli und Matula das Eisenhydroxydsol eine Lösung von Teilchen von der schematischen chemischen Formel



Wie man sieht, hat das Chloratom hier die Rolle des Anions übernommen, während das zu diesem Anion gehörende Kation eine komplexe Zusammen-

¹⁾ Michaelis u. Rona, Biochem. Zeitschr. **27**, 38 (1910).

²⁾ Pauli u. Matula, Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917).

setzung besitzt. Dieses aus dem Eisenchlorid entstehende Kolloidsalz ist nach den Messungen der genannten Forscher ein mittelstarker Elektrolyt, befindet sich daher in der Lösung zum Teil im ionisierten, zum Teil im undissoziierten Zustande. Jedenfalls ist das gesamte Chlor als Chlorid vorhanden. Die Koagulation aber beruht auf einer Zurückdrängung der Ionisation des Kolloidsalzes durch das gleichnamige Ion oder durch ein anderes, z. B. (SO_4)-Ion. Denn dieses im Überschusse zugefügte Ion würde das Chlorion verdrängen, statt des Chlorids ein Sulfat bilden, dessen Ionen jedoch unter dem Einflusse der überschüssigen (SO_4)-Ionen jetzt gleichfalls verschwinden müßten. Zu der eigentlichen Ausflockung aber kommt es deswegen, weil das nichtionisierte Salz (sei es Chlorid oder Sulfat) unlöslich ist. In der Tat fanden die Autoren, daß bei der Fällung mittels Sulfates das gesamte im betreffenden Solanteil enthaltene Chlor im Filtrate vom gefällten Eisenhydroxyd aufzufinden ist.

Eine nähere Prüfung würde uns lehren, daß man die Befunde von Pauli und Matula, die im wesentlichen auf elektrometrischen Chlorbestimmungen beruhen, auch im Sinne der Freundlich'schen Koagulationstheorie deuten könnte. Allerdings muß auch hier wieder betont werden, daß sich die Fälle, in welchen die elektrolytisch dissoziierten Koagulatoren nicht adsorbiert werden, von Tag zu Tag mehren. Wie schon darauf hingewiesen wurde, müssen wir über das Wesen der Koagulation weitere Versuche abwarten.

Die Quellung.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß viele Stoffe unter Wasseraufnahme in den gallertartigen Zustand umgewandelt werden, so z. B. Stärke, welche mit Wasser unter Bindung des letzteren einen Kleister liefert. Vom gallertigen Zustand haben wir bereits früher vernommen und gesehen, daß Gallerten ganz allgemein aus dem höher dispersen Zustand entstehen können. Die Quellung stellt nun den Vorgang der Gallertbildung vom entgegengesetzten Pol aus vor. Ein fester Stoff, der allerdings ursprünglich, d. h. in seiner in der Natur vorkommenden Form, in der Regel eine Gallerte gebildet hat, wie die Stärke, Cellulose, Eiweiße, Gummiarten usw. nimmt eine Flüssigkeit unter wesentlicher Veränderung seines Volumens, nicht aber seiner homogenen Verteilung auf. Auch werden die Quellungserscheinungen von nicht unbedeutenden energetischen Änderungen begleitet, wie Wärmebildung (die Quellungswärme), Quellungsdruck. Neben den Vergrößerungen des Volumens finden wir noch eine Verminderung der Kohäsion, Vergrößerung der Elastizität, so daß ein vorher spröder und harter Körper nach der Quellung weich und biegsam erscheint.

Die älteren Physiologen, wie W. Pfeffer, H. de Vries usw. haben über die Quellungsvorgänge in Protoplasten, in den Zellwänden, sowie in anderen organisierten festen Stoffen sehr genaue Beobachtungen angestellt. Insbesondere wußten sie, daß man diesen Gebilden ihr Wasser durch Trocknen entziehen kann, ohne daß Hohlräume in der getrockneten Masse zurückbleiben. Diese Art Wasser wurde sodann Quellungswasser genannt. „Es dringt überall zwischen die Moleküle des festen Stoffes ein, drängt sie auseinander und verursacht dadurch die Vergrößerung des Volums.“ Eine Ansicht, über welche auch wir nicht hinweggekommen sind.

Unter Quellung dürfen wir heute die Aufnahme einer Flüssigkeit seitens eines festen Körpers auffassen, wobei der letztere seine frühere Homogenität beibehält. Zu ihrem Eintreten sind ebenso gewisse Beziehungen zwischen dem quellbaren Stoff und dem Quellungsmittel not-

wendig, wie zwischen lösbarem Stoff und Lösungsmittel, Adsorbendum und Adsorbens usw., wie wir wissen, Beziehungen noch unaufgeklärter Natur.

Die meisten Körper sind begrenzt quellbar, d. h. sie nehmen Flüssigkeit nur bis zu einer bestimmten Grenze auf, welche man *Quellungsmaximum* genannt hat. Die Quellbarkeit scheint dagegen keine Grenze aufzuweisen, wenn der Quellung die Bildung einer Lösung kontinuierlich folgt, wenn das Quellungsmittel allmählich zum Lösungsmittel wird. Diesen Fall finden wir seltener vor, immerhin aber beim arabischen Gummi, beim Albumin, Pepton usw. Wir müssen I. R. Katz¹⁾ beipflichten, wenn er behauptet: „Das kontinuierliche Übergehen von zwei Erscheinungen ineinander hat sich fast immer als eine fundamentale wichtige Tatsache herausgestellt, weil solche Erscheinungen meist eng verwandt oder sogar im Grunde identische sind.“ Wir erinnern hier an den von Äbderhalden und Fodor aufgefundenen kontinuierlichen Übergang der Adsorptionsisotherme in den Verteilungssatz.

Bei der Erörterung der Frage nach den Beziehungen zwischen Quellung und Lösung darf man die erstere nicht etwa allgemein mit dem Begriff der Gallertbildung identifizieren. Die Lösung bedeutet stets eine Erhöhung des Dispersitätsgrades, die Gallertbildung kann sowohl einer ebensolchen, aber auch einer Vergrößerung der Struktur entsprechen, je nachdem wir die Gallerte durch eine wirkliche Quellung erreicht haben, oder aber von einem höher dispersen Zustande ausgehend zu ihr gelangen. Diesen letzteren Vorgang dürfen wir eher mit der Krystallbildung vergleichen, zu welcher Auffassung uns die Ansichten von v. Weimarn erst recht anregen.

Bei der Untersuchung der Gesetze der Quellung kommt es hauptsächlich auf die folgenden Fragen an. Welche Beziehungen herrschen zwischen der seitens des gequollenen Stoffes aufgenommenen Wassermenge, d. h. dem *Quellungsgrade* und der *Wasserdampfspannung* bei diesem Quellungsgrade? Welche Energiemengen werden bei der Aufnahme einer bestimmten Wassermenge entwickelt bzw. wie viel beträgt die Abnahme der freien Energie?²⁾ Wie gestalten sich die *Volumverhältnisse* als Funktion des Quellungsgrades?

Die erste dieser Fragen wurde bereits von *van Bemmelen* aufgenommen, als er die Art der Wasserbindung durch amorphe Hydroxyde untersuchte, besonders bei der Kieselsäure. Es zeigte sich bei dieser Gelegenheit, daß die Abhängigkeit der Tension vom Quellungsgrade keine eindeutige ist, indem nämlich die Vorgeschichte, das Alter usw. des quellbaren Stoffes beeinflussend wirken. Ein und derselbe Stoff zeigt also ein verschiedenes diesbezügliches Verhalten, je nachdem er früher erwärmt wurde oder nicht. Nach *Katz* gelingt es jedoch zu einfachen Gesetzen der Quellung zu gelangen, wenn man gewisse Vorbedingungen, welche jene ermöglichen, erfüllt. Zunächst muß der Stoff homogen sein, so daß z. B. ganze Pflanzenteile, wie eine Erbse usw. ungeeignet sind, um einfache Quellungsgesetze nachzuweisen. Am idealsten sind natürlich chemische Individuen. Ausgeschlossen sind Körper, die bei der Quellung irreversible Änderungen erleiden, wie die Metallhydroxyde oder die Kieselsäure. Es ist ja allgemein bekannt, daß das blaue Kupferhydroxyd beim Lagern unter Wasser in eine schwarze Modifikation übergeht, welche in die erstere reversibel nicht wieder zurückgeführt werden kann.

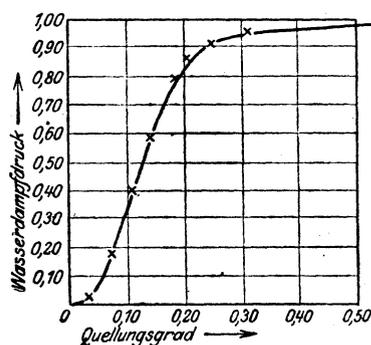
Ferner spielt die sog. *Hysteresis*, eine allgemeine Eigenschaft des festen Zustandes, auch bei der Quellung eine Rolle. Erhitzt man oder magnetisiert man z. B. einen festen Körper, so sind die Eigenschaften, die er zeigt, wenn man

¹⁾ I. R. Katz, Die Gesetze der Quellung. Kolloidchem. Beihefte 9, 1 (1917).

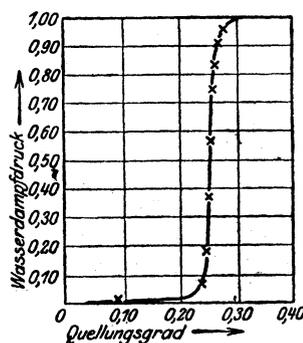
²⁾ Die thermodynamische Erörterung finden wir S. 398.

ihn wieder in seinen früheren Zustand zurückbringt, nicht mehr völlig identisch mit den ursprünglichen. Diese Erscheinung wird als Hysterisis bezeichnet und macht sich auch bei der Quellung geltend, so daß auch hier die Eigenschaften nach Zurückgabe des früheren Wassergehaltes mit den Ausgangseigenschaften nicht mehr zur Deckung gebracht werden können. Zum Glück ist die Hysterisis bei Körpern, die den oben genannten einfachen Bedingungen entsprechen, so gering, daß es ohne weiteres gestattet ist, das arithmetische Mittel der ursprünglichen und durch die Quellung veränderten Eigenschaft in Rechnung zu ziehen.

Was nun die Abhängigkeit der Dampfspannung vom Quellungsgrade (= Gramm Wasser pro 1 g Trockensubstanz) betrifft, so ermittelt man die hier zusammengehörigen Werte experimentell in der Weise, daß man die quellbare Substanz in einem Gefäß mit Schwefelsäure von bekannter Wasserdampfspannung ins Gleichgewicht bringt. Die Substanz nimmt hierbei die Tension der Schwefelsäure an und bereichert sich daneben mit einer bestimmten Wassermenge, die man nach der Gewichtsmethode bestimmt. Aus einer Reihe von zusammengehörigen Tensionen und Quellungswassergewichten konstruiert man sodann eine für einen bestimmten Stoff gültige Kurve.



Quellung von Casein.



Mischkrystallbildung von Thoriumoxalat.

Abb. 79.

Die bei „amorphen“ Stoffen (Casein, Nuclein, Elastin, Albumin, Pepton, Cellulose, Stärkekörner, Inulin, arab. Gummi) von Katz ermittelten Kurven besitzen die obenstehende typische Gestalt (Abb. 79). Wie man sieht, ist bei kleinen Quellungsgraden die Tension konstant, wächst dann rapid, um bei großen Quellungsgraden wieder unabhängig von letzteren zu werden, denn wie man bemerkt, verläuft die Kurve anfangs sowie bei hohen Quellungsgraden horizontal. Die gleiche S-förmige Gestalt besitzen aber die Kurven, die sich bei der Quellung verschiedener Eiweißkrystalle, krystallisierter Lipoide und Polysaccharide ergaben. Die Gesetze der Quellung sind demnach keineswegs an den sog. amorphen Zustand gebunden.

Die von Berthollet bereits 1803 ausgesprochene Analogie zwischen Quellung und Mischung hat sich auf Grund der Katzschen Versuche durchaus bestätigt. Die Abhängigkeit der Wasserdampfspannung vom Wassergehalt folgt bei der Mischung nichtflüchtiger Flüssigkeiten, wie Schwefelsäure, Glycerin, Phosphorsäure usw. mit Wasser ähnlichen Gesetzen, wie bei der Quellung, und auch hier stellt sich die S-Kurve ein. Dazu kommt, daß in beiden Fällen, d. h. Quellung und Mischung, die Abhängigkeit der Quellungswärme bzw. Mischungswärme vom Wassergehalt ebenfalls gleichen Gesetzen gehorcht. So verhalten sich auch die Volumverhältnisse.

Aber auch die festen Gemische mit Wasser, nämlich die Mischkrystalle, zeigen ein gleiches Verhalten. Hier ist die Analogie schon deswegen bedeutungsvoll, weil sich die eigentliche Quellung ebenfalls an festen Stoffen vollzieht, und weil andererseits nach den von uns angenommenen Anschauungen zwischen dem amorphen und krystallisierten Zustand kein Wesensunterschied bestehen kann, bis auf die Fälle, wo der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand ein stetiger ist, wie beim Erstarren von Siegelack, Fett usw., welche Zustände man vielleicht noch heute besser als Flüssigkeiten hoher innerer Reibung betrachtet.

In der Tat sind die von Katz gefundenen Kurven für die Mischkrystalle des Quercetins, Quercitrins, Sophorins ebenso S-förmig, wie die von G. Tamman¹⁾, ferner E. Löwenstein²⁾ beim Magnesiumplatincynür, Thoriumoxalat, Strychninsulfat, bas. Zirkonoxalat entdeckten Abhängigkeiten der Tension vom Wassergehalt des Mischkrystalls. Auch salzsaures Hämatin nach Mörner verhält sich bei seiner „Quellung“ mit Wasser analog.

Die S-Form aller dieser Kurven besagt eindeutig, daß die ersten Wassermengen so fest gebunden werden, wie etwa das Hydratwasser der chemischen Verbindungen, und wir erinnern uns an dieser Stelle der von v. Weimarn ausgesprochenen Auffassung (S. 248) über die beiden Bindungsarten des Hydrationswassers bei der Lösung (Hydratation bzw. Solvatation), welchen die in den Dampfdruckkurven der genannten quellbaren Substanzen nachweisbar verschieden gearteten vorhandenen Bindungsarten des Wassers durchaus entsprechen und den Vorgang der Quellung, sowie jenen der Lösung in außerordentlich nahe Beziehungen bringen.

Die Quellung ist analog der Mischkrystallbildung ein Dispersionsvorgang, welcher zu einer festen Lösung führt. Diese einfache Anschauung macht dann jede kompliziertere spezifische Struktur für die quellbaren Stoffe, wie die erwähnte Micellarstruktur Nägelis, die Wabenstruktur Blütschlis entbehrlich und sinnstörend. Die einfache Annahme der Dispersion leistet viel mehr, indem sie nicht nur den experimentellen Befunden gerecht wird, sondern auch im hohen Maße unsere denkökonomischen Bedürfnisse befriedigt.

Die Brownsche Bewegung.

Im Jahre 1827 entdeckte der Botaniker Brown dank der Erfindung der achromatischen Objektive die Bewegung der in einer Flüssigkeit suspendierten, bzw. emulgierten Teilchen. Der anfangs aufgetauchte Verdacht, daß sie auf Erschütterungen oder andere äußere Energiequellen zurückzuführen wäre, wurde durch eigens angestellte Versuche hinlänglich widerlegt und die Brownsche Bewegung als eine ewige und selbsttätige Eigenbewegung erkannt.

Als eine solche niemals aufhörende Bewegung hatte man sich vorher die Molekularbewegung vorgestellt, die aber im Gegensatz zur mikroskopisch wahrnehmbaren Brownschen auf keine Art sichtbar gemacht werden konnte und von gewissen Vorstellungen ausgehend unter Benützung von Erfahrungstatsachen induktiv abgeleitet wurde.

Die für die gesamten physikalischen Wissenschaften so spannende Frage tauchte mit einem Male auf: Sollte etwa die Brownsche Bewegung mit der Molekularbewegung übereinstimmen, d. h. mit anderen Worten, ist sie die Molekularbewegung der gröberen und daher mikroskopischen Teilchen selbst?

¹⁾ G. Tamman, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 323 (1898).

²⁾ E. Löwenstein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 69 (1909).

Die untenstehende Abbildung (Abb. 80) zeigt die Brownsche Bewegung von Milchkügelchen nach O. Lehmann in mehreren Phasen. Um sie deutlich zu sehen, ist eine Teilchengröße von weniger als 5μ erforderlich, auch muß die innere Reibung des Dispersionsmittels genügend klein sein. In einem und demselben Dispersionsmittel nimmt sie mit abnehmender Teilchengröße zu, wogegen die Natur der Teilchen nicht von Einfluß ist.

Wie läßt sich aber die Brownsche Bewegung, ja überhaupt auch die Molekularbewegung vom Standpunkte der Erhaltung der Energie erklären? Wo kommt die Bewegung her, die stetig ist und ohne äußere Ursache auftritt. Die Quelle ihrer Herkunft wird uns aber sofort klar, wenn wir die durch alle Erfahrungen bestätigte Annahme machen, daß ein sich im Gleichgewichte befindliches thermisches System in Wirklichkeit nur in einem statistischen Gleichgewichte ist. Das heißt, es werden in einem solchen stets örtliche Erwärmungen sowie Abkühlungen stattfinden, so daß wir letztere als Ursache der Bewegungszunahme der Teilchen betrachten können, wogegen erstere mit der Bewegungsabnahme im Zusammenhange stehen. So wie wir uns von der Betrachtung eines Systems als ein Ganzes mit festen, nur durch äußere Einflüsse umwandelbaren Eigenschaften, zur Betrachtung des inneren Getriebes des Systems begeben, zum Schicksal der einzelnen diskreten Bestandteile derselben, kommen wir in den Zwang statistischer Betrachtungen, eine der wichtigsten Methoden der modernen Physik. Von ihrer Perspektive aus gewinnt so mancher früher als feststehend angesehene Satz bloß die Bedeutung einer hohen Wahrscheinlichkeit, statt einer absoluten Wahrheit.

Zu diesen gehört auch der berühmte Satz von Carnot, mit welchem wir uns S. 409 näher beschäftigen werden und welcher besagt, daß es unmöglich ist, durch irgendeine noch so sinnreiche Anordnung die Wärmeenergie eines in thermischem Gleichgewichte befindlichen isolierten Systems in Bewegung bzw. Arbeit umzuwandeln. Es ist unmöglich, durch eine Abkühlung des Meerwassers, trotz seines unerschöpflichen Energieinhalts, ein Schiff zu bewegen.

In der Tat wird die Unmöglichkeit eines solchen „Perpetuum mobile zweiter Art“ zur Wahrheit, wenn wir die Funktion aller Teilchen in einem System betrachten, denn es wird praktisch ausschließlich das statistische Mittel maßgebend sein. Nicht so, wenn wir das einzelne Teilchen verfolgen. Wir sahen zuvor, daß ein solches auf Kosten der Wärme seiner unmittelbaren Umgebung wohl Bewegung gewinnen kann; doch müßten wir Menschen, wie Perrin sagt, die Größe von Bakterien haben, um eine solche ohne äußere Energiezufuhr entstehende Arbeit praktisch gewinnen zu können, um den Staub auf einem Niveau festzuhalten, welches wir gerade erreicht haben, ohne uns die Mühe nehmen zu müssen, ihn zu heben, und könnten uns z. B. ein Haus bauen, ohne irgendwelche Ausgaben für den Transport der Materialien machen zu müssen.

Perrin¹⁾ kam auf den Gedanken, einen experimentellen Beweis für die Vermutung zu suchen, daß die Brownsche Bewegung mit der Molekularbe-

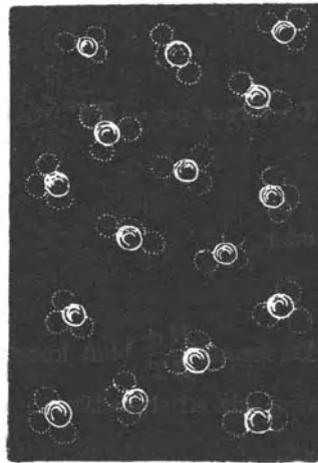


Abb. 80.

¹⁾ J. Perrin, Die Atome (übers. von A. Lottemoser). Dresden u. Leipzig 1914.

wegung, z. B. der Gasteilchen gleichwertig ist. Zu diesem Zweck wählte er eine Mastixemulsion, auch Gummiguttemulsion, die er mehrere Monate hindurch zentrifugieren mußte, um sie auf völlig gleichmäßige Teilchengröße zu bringen. Die theoretische Grundlage seines Verfahrens beruhte sodann auf folgender Überlegung.

Bekanntlich nimmt der Gasdruck, z. B. unserer Atmosphäre mit zunehmender Entfernung von der Meeresfläche ab. Beträgt der Druck daselbst p , in der Höhe h hingegen p' , so muß, da zwischen diesem Druckunterschied $p - p'$ und der Schwerkraft $g m$ Gleichgewicht herrscht,

$$p - p' = g \cdot m$$

sein. Es sei M das Gewicht eines Grammols (S. 90), v sein Volumen, wogegen die Gasmasse von der Höhe h den Querschnitt 1 cm^2 , folglich das Volumen $1 \cdot h = h$ besitze; da

$$m : M = h : v ,$$

so ist

$$m = \frac{M \cdot h}{v} .$$

Da ferner $p v = R T$ ist, folglich $v = \frac{R T}{p}$, so ist

$$p - p' = \frac{M g h}{R T} \cdot p ,$$

oder

$$p' = p \left(1 - \frac{M g h}{R T} \right) .$$

Da ferner $\frac{M g}{R T}$ bloß konstante Größen enthält, so dürfen wir es $= K$ setzen und wir erhalten für

$$p' = p (1 - K h) ,$$

ferner

$$\frac{p'}{p} = 1 - K h . \quad (1)$$

In Worten sagt diese Gleichung (1): das Verhältnis der Drucke, die auf beiden Schichten lasten, bleibt gleich, sobald der Höhenunterschied der gleiche bleibt. Ob man also vom Meeresniveau aus um 1 km steigt oder aber von der Spitze der Jungfrau aus um das gleiche Maß, der Druckabfall beträgt gleichviel. In Luft von gewöhnlicher Temperatur sinkt der Druck auf die Hälfte, wenn wir uns um 6 km erheben; für Sauerstoff erfordert dieser Abfall 5 km, bei Wasserstoff 5 · 16 km. Statt des Verhältnisses $\frac{p'}{p}$ kann man somit auch das Verhältnis der Dichten, oder aber jenes der Anzahl der Teilchen (in gleichen Volumina) $\frac{n'}{n}$ setzen. Das Bild, das uns die Abnahme der Teilchen mit der Höhe bietet, entspricht also der nachstehenden Abbildung (Abb. 81).

Perrin prüfte nunmehr, ob diese Gesetzmäßigkeit auch für seine auf gleichmäßige Teilchengröße zentrifugierte wässrige Emulsionen gilt, die zu diesem Zweck in Gefäße mit halbdurchlässigen Wänden gebracht wurden, d. h. in solche, die nur für Wasser, nicht hingegen für die Teilchen permeabel waren. Die Über-

einstimmung kann nur dann bestehen, wenn die Emulsionen den Gasgesetzen gehorchen. Statt des Gasdruckes kommt hier der osmotische Druck in Frage und statt des wirklichen Gewichtes der Teilchen ihr wirksames Gewicht, d. h. das um den Auftrieb verminderte Gewicht, somit also abzüglich des Druckes, welcher von der umgebenden Flüssigkeit auf das Teilchen ausgeübt wird und der $mg \frac{d}{D}$ beträgt, wenn m die Masse des Teilchens, D seine Dichte, d aber die Dichte der Flüssigkeit ist. In Unkenntnis von M , dem Grammolgewicht der emulgierten Substanz, setzen wir $M = m N$, wo N die Avogadro'sche Zahl bedeutet (siehe S. 95). Obige Gleichung (1) gewinnt hier die Form

$$\frac{n'}{n} = 1 - \frac{N}{RT} m \left(1 - \frac{d}{D}\right) g h. \quad (2)$$

Wenn also einmal Gleichgewicht erreicht wurde, so müssen auch hier gleichen Erhebungen gleiche Abnahmen der Verdünnung entsprechen, denn so wie bei den Gasen Molekularbewegung und Schwere sich das Gleichgewicht halten, so treten hier Brownsche Bewegung und Schwere einander gegenüber.

Ermittelt man von den in Gleichung (2) vorkommenden unbekanntem Größen n' und n , ferner m und d experimentell, so kann man N berechnen und die so gefundene Avogadro'sche Zahl mit jener nach anderen Methoden gewonnenen vergleichen. In diesen Experimenten aber bestand die wesentliche Aufgabe der Perrin'schen Beweisführung. Die Dichte der Teilchen wurde nach 3 verschiedenen Methoden der Physik gemessen. Die Masse m wurde aus der Dichte d und dem Volumen der Teilchen v aus der Beziehung $m = \frac{d}{v}$ ermittelt. Zur Bestimmung des letzteren wurden ebenfalls 3 Methoden verwendet:

1. Direkte Messung des Radius im durchfallenden Licht.

2. Direkte Bestimmung der Masse durch Auszählung einer größeren Teilchenzahl nach Art der Blutkörperchenzählung und Wägung der eingetrockneten ausgezählten Masse.

3. Anwendung des Stokeschen Gesetzes.

Dieses Gesetz sagt, daß der Reibungswiderstand, welcher sich in einem Medium von der Viscosität z der Bewegung einer Kugel vom Radius a und der Geschwindigkeit v entgegengesetzt, den Wert $6 \pi z a v$ hat. Fällt somit das Kügelchen in diesem Medium mit gleichförmiger Bewegung einzig und allein unter der Wirkung ihres wirksamen Gewichtes, so gilt die Gleichung

$$6 \pi z a v = \frac{4}{3} \pi a^3 (D - d) g. \quad (3)$$

(D und d haben die frühere Bedeutung.) Aus dieser Gleichung läßt sich die Beobachtung der Fallgeschwindigkeit va berechnen (z , D und d sind ja bekannt).

Die Ermittlung von n und n' , d. h. die Teilchenzahl in zwei verschiedenen Höhen erfolgte mikroskopisch nach Art der Blutkörperchenzählung, jedoch unter Anwendung verschiedener Kautelen und Kunstgriffe. Wichtig ist der Tatbestand, daß sich ein stationärer Zustand wirklich einstellt, so

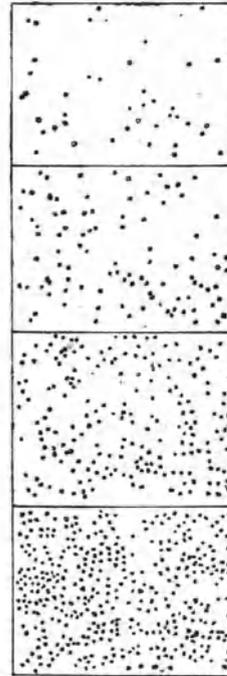
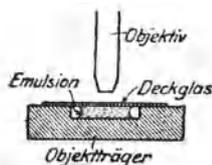


Abb. 81.

daß das Verhältnis $\frac{n}{n'}$, das anfangs 1 beträgt, bereits nach 1 Stunde seinen Grenzwert erreicht (Gummiguttwasser). Wie bei der Gassäule, entsprechen auch hier gleichen Erhebungen gleiche Konzentrationsänderungen. Selbstverständlich sind hier bei den Emulsionen die Erhebungen, die zum Erreichen der halben Konzentration nötig sind, bedeutend geringer. Es genügt bereits eine Erhebung von $\frac{1}{20}$ mm! In Sauerstoff beträgt diese Erhebung 10^9 mal mehr; somit ist das wirksame Gewicht des Emulsionsteilchens 10^9 mal größer als des Sauerstoffteilchens.

Aus Gleichung (2) wurde in der beschriebenen Weise N , die Avogadro'sche Zahl berechnet und es ergab sich in der Tat nahezu die gleiche Zahl, die man auf anderem Wege ermitteln konnte, nämlich $68,2 \cdot 10^{22}$, woraus sich für das Wasserstoffatom der Wert $1,47 \cdot 10^{-24}$ g berechnen läßt.

Die Abbildung 81 zeigt die Photographien der bei der Auszählung beobachteten Gesichtsfelder. Die mikroskopische Anordnung ersieht man aus Abb. 82: Die Einstellung einer bestimmten Höhe h der Emulsion erfolgte mittels einer Mikrometerschraube.



Während also die Gleichgewichtsverteilung eines Gases in verschiedenen Höhelagen durch die beiden antagonistisch wirkenden Momente, nämlich die Schwere und die Molekularbewegung der Teilchen bestimmt wird, tritt bei der Emulsion an Stelle der wirklichen die scheinbare Schwere und an Stelle der Molekularbewegung die Brownsche. Wir sind somit auf Grund des Perrinschen Befundes berechtigt, diesen beiden Bewegungen eine Identität zuzuschreiben. Danach wäre die Brownsche Bewegung nichts anderes als die Molekularbewegung der sichtbaren ultramikroskopischen Teilchen. Damit aber kommen wir notgedrungen zu neuen Anschauungen über das Wesen des Moleküls.

Wir wollen jedoch vorerst auf die Gesetze der Brownschen Bewegung eingehen.

Messung der Brownschen Bewegung.

Es gibt eine größere Anzahl von Methoden, vornehmlich von Svedberg, Seddij, V. Henri, Siedentopf u. a., die darauf ausgehen, die Brownsche Bewegung nicht bloß qualitativ, sondern auch nach ihrer Größe zu verfolgen, d. h. die Ausschläge derselben zu messen. Die genannten Forscher haben zum meist die photographische Methode in dieser oder jener Form angewandt, insbesondere die kinematographische. Im letzteren Falle erhält man die schwingende Bewegung in Form einer Kurve von wellenförmiger Gestalt, wie wenn wir die Schwingungen einer Stimmgabel auf einen beweglichen Papierstreifen sich aufzeichnen lassen. Aus der Kurve läßt sich sodann die Amplitude der Schwingung direkt entnehmen. Selbstverständlich erhält man in diesem Falle nur die Projektion der sich in der Wirklichkeit im Raume vollziehenden Schwingung in einer Ebene, nämlich in jener der photographischen Platte. Man muß sodann annehmen, daß die Bewegungen in den anderen Richtungen des Raumes die gleiche Projektion besitzen und zur Eliminierung der sich hierdurch ergebenden Fehler eine möglichst große Anzahl von Projektionen aufnehmen.

Die Gesetze der Brownschen Bewegung.

Einer der fundamentalen Sätze für die Brownsche Bewegung ist der von Svedberg gefundene, wonach die Bewegung eine gleichförmige ist. Nennen

wir die Amplitude der Bewegung A , die zur Hinterlegung dieses Weges nötige Zeit aber t , so besagt dieses Gesetz, daß

$$\frac{A}{t} = \text{konstant (vgl. weiter unten Gleichung 9)}. \quad (4)$$

Aus diesem Gesetze geht aber der Umstand hervor, daß die Brownsche Bewegung von den elastischen Schwingungen und auch von den Pendelschwingungen wesentlich abweicht.

Die Amplitude der Bewegung wird sehr stark beeinflusst durch die Temperatur und die Zähflüssigkeit des Mediums, in welchem die Bewegung erfolgt, somit durch die des Dispersionsmittels. Daß auch die Teilchengröße bestimmend wirkt auf die Geschwindigkeit der Bewegung, wurde oben bereits erwähnt. Nach Svedberg beträgt die mittlere Geschwindigkeit kolloider Teilchen ca. 0,02 bis 0,04 cm/sek.

Bezüglich der Abhängigkeit der Amplitude von der inneren Reibung des Dispersionsmittels fand Svedberg die interessante Beziehung, daß das Produkt aus der Amplitude A und z , dem Koeffizienten der Viscosität, konstant ist, also

$$A z = \text{konstant}. \quad (5)$$

Wie wir wissen, entspricht dem konstanten Produkte zweier Veränderlichen graphisch eine Hyperbel (S. 25); je größer also die Zähigkeit des Mediums ist, um so kleiner ist die Amplitude der Brownschen Bewegung. Da nun die Bewegung außerdem eine gleichförmige ist, so dürfen wir sagen, daß die mittlere Geschwindigkeit (Weglänge in der Zeiteinheit) der inneren Reibung umgekehrt proportional ist.

Die Abhängigkeit der Amplitude von der absoluten Temperatur gibt die folgende von M. Seddig gefundene empirische Gleichung wieder:

$$A = k \cdot \sqrt{\frac{T}{\eta}}. \quad (6)$$

Demgemäß bewegt sich ein Gummigutteilchen von 0,9 Durchmesser bei 20° mit einer mittleren Geschwindigkeit von 3,2 μ in der Sekunde, bei 71° hingegen mit einer solchen von 5,1 μ (nach Exner).

Aus der Gleichung (6) ergibt sich für $A^2 = k \frac{T}{z}$, und da nach (5) $A z = k'$ ist, so folgt aus diesen beiden Beziehungen, daß

$$A k' = k T$$

oder

$$A = K T. \quad (7)$$

Bei konstanter innerer Reibung ist also die Amplitude der Brownschen Bewegung der absoluten Temperatur direkt proportional.

Neben diesen genannten Faktoren beeinflussen noch andere Momente die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung, insbesondere Zusätze aller Art. Es werden adsorbierbare oder gar die Teilchen aggregierende Zusätze von bedeutendem Einflusse sein. In letzterem Falle wird die Brownsche Bewegung, wie dies bereits auf S. 265 näher beschrieben wurde, unter Umständen zum Stillstand gebracht. Die Wirkung der Adsorption seitens der Teilchen auf die Lebhaftigkeit der Bewegung ist noch nicht erforscht, so daß diese ganze Frage ihrer Beantwortung harret. Ebenso ist der Einfluß der elektrischen Ladung der Teil-

chen noch recht wenig geprüft. Immerhin hat aber Svedberg¹⁾ die Feststellung gemacht, daß die Bewegung im isoelektrischen Zustand einiger untersuchten Kolloide unverändert fortbesteht, so daß die Brownsche Bewegung mit der elektrischen Ladung nicht in direktem Zusammenhange zu stehen scheint.

Die Gleichung von Einstein und Smoluchowski.

A. Einstein und M. v. Smoluchowski haben die Brownschen Bewegung unter Zugrundelegung von molekularkinetischen Vorstellungen rechnerisch verfolgt. Sie haben dabei nicht die ganz und gar unmeßbare wahre Geschwindigkeit der Teilchen ins Auge gefaßt, ebensowenig den außerordentlich komplizierten Weg, den ein Teilchen in Wirklichkeit beschreibt, sondern als charakteristische Größe jene gerade Verbindungslinie gewählt, welche den Ausgangspunkt und den Endpunkt der Bahn bildet und welcher mit der Lebhaftigkeit der Bewegung wächst. Diese Verbindungslinie aber ist die vorher betrachtete Amplitude A der Brownschen Bewegung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß man als Beobachtungsdauer wirklich eine Zeit heranziehe, in der die Bewegung vollkommen unregelmäßig ist, d. h. eine nicht zu kleine Zeit. In dieser minimalen Zeit wird nun die Amplitude oder besser gesagt, die Verschiebung des Teilchens, unabhängig von seinen Zwischenlagen betrachtet. Diese Minimalzeit der Unregelmäßigkeit beträgt für ein Kügelchen von 1μ Durchmesser in Wasser 10^{-5} Sekunden; bei 1 mm Durchmesser wird sie 100 mal größer, d. h. 10^{-3} . Ist aber die Zähflüssigkeit 100 mal größer, so wird die Beobachtungszeit = $\frac{1}{100}$.

Einstein²⁾ verfolgte nun den Zusammenhang zwischen der Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung und der Diffusion einer Emulsion in reines Wasser. Diese gehorcht den gleichen Gesetzen, wie die Diffusion der Teilchen einer Lösung in das reine Lösungsmittel bzw. eines Gases ins Vakuum. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit anderen Worten mit der Lebhaftigkeit der

Brownschen Bewegung zu, und der Diffusionskoeffizient ist $D = \frac{1}{2} \cdot \frac{A}{t}$, d. h. die Hälfte jener Zahl, welche die Lebhaftigkeit der Bewegung zum Ausdruck bringt (vgl. oben Gleichung 4 sowie unten 9).

Ferner wissen wir aus Perrins Versuchen, daß in einer Flüssigkeitssäule, die von einer Emulsion gebildet wird, sich ein stationärer Zustand einstellt, in welchem sich die Teilchenschwere und ihre Brownsche Bewegung das Gleichgewicht halten. Mit anderen Worten ausgedrückt, ist der Verlust eines jeden Querschnittes infolge der Diffusion der Teilchen nach einem Querschnitt minderer Konzentration ebensogroß wie der Zufluß nach demselben Querschnitt durch die Schwere. Betrachten wir einen Fall, wie im Versuche von Perrin, d. h. Kügelchen vom Radius a , so gilt für diese, wie wir gehört haben, der Stokesche Satz, so daß man auf Grund desselben zur Gleichung

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi a \zeta} = \frac{1}{2} \frac{A}{t} \quad (8)$$

gelangt. (Die Zeichen besitzen alle die frühere Bedeutung.) Es folgt, daß

$$\frac{A}{t} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi a \zeta} \quad (8a)$$

¹⁾ Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

²⁾ Einstein, Ann. de Phys. (4) **17**, 549 (1905); **19**, 37 (1906). — Smoluchowski, ebenda **21**, 756 (1906).

Somit ist die Lebhaftigkeit der Bewegung und mit ihr die Diffusionsgeschwindigkeit der absoluten Temperatur proportional und der Viscosität, ferner der Teilchengröße umgekehrt proportional. Wir sahen eben, daß Gleichungen (5) und (7) die gleiche Tatsache zum Ausdruck brachten, und man kann sie in der Tat von der Einsteinschen Gleichung (8a) (von welchem sich die von Smoluchowski bloß durch einen konstanten Faktor unterscheidet), durch Berechnung leicht ableiten.

Bei konstant bleibender Viscosität ist die Brownsche Bewegung ausschließlich von der Temperatur abhängig und verhält sich demnach genau so, wie die Molekularbewegung der Gase.

Die Bestimmung der Teilchengröße kolloider Stoffe aus den gegebenen Gleichungen. Die von Perrin benützte Methode der Bestimmung der Teilchenzahl in zwei verschiedenen Höhen kann unter Anwendung der Gleichung (2) zur Messung der Teilchengröße verwendet werden. Die Methode ist sehr genau und Ungenauigkeiten der Dichten verändern die Endresultate nur wenig. Die Gleichung (2) muß zu diesem Behufe ein wenig umgeändert werden. Man erhält, wenn man das Volumen V der Teilchen einsetzt:

$$\frac{n'}{n} = 1 - \frac{N}{RT} V (D - d) g h \left(\text{da } \frac{m}{D} = V \right).$$

Statt V setzen wir aber das Volumen der Kugel vom Radius a ein, d. h. $\frac{4}{3} \pi a^3$ und erhalten schließlich die für die Ermittlung von a brauchbare Form

$$\frac{n'}{n} = 1 - \frac{N}{RT} \cdot \frac{4}{3} \pi a^3 (D - d) g h.$$

Da n' , n , D und d experimentell bestimmt wurden, ist bloß a unbekannt und kann berechnet werden.

Ebenso kann die Einsteinsche Gleichung (8a) zur Bestimmung von a benützt werden. Es ergibt sich für

$$a = \frac{RT}{N_s} \cdot \frac{T}{3 \pi z A}$$

und für kolloide Lösungen in Wasser [$z = 0,010$ (c g s), $T = 293^\circ$, $R = 0,0821$, $N = 7 \cdot 10^{23}$] beträgt

$$a = 3,7 \cdot 10^{-13} \frac{T}{A}.$$

Beim Versuch geht man so vor, daß man die Verschiebung l der Teilchen in der Minimalzeit t (siehe oben) längst einer Projektionsachse beobachtet und das mittlere Quadrat dieser Verschiebung nimmt: $l^2 = A$. Denn die obige Gleichung (4) lautet nach Einstein genau:

$$\frac{l^2}{t} = \text{konstant} \dots \quad (9)$$

indem die Verschiebung l nur doppelt so groß wird, wenn die Zeit der Verschiebung vierfach wird usw. Dieser Quotient $\frac{l^2}{t}$, welcher konstant bleibt für ein gegebenes Medium, charakterisiert die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung.

Diese Methode der Teilchengrößebestimmung eignet sich namentlich für hohe Dispersitätsgrade.

Ferner kann man das Stokesche Gesetz (Gleichung 3) selbst zur Ermittlung der Teilchengröße verwenden. Nach Gleichung (3) ist

$$a^2 = \frac{9}{2} \frac{z}{2(D-d)g} v.$$

Die Methode eignet sich am besten für grobe Suspensionen, die auf der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit stehen.

Endlich läßt sich auch Formel (8) für diesen Zweck gebrauchen, wo man dann den Diffusionskoeffizienten D zu bestimmen hat. Da sich diese Untersuchungen auf Wochen und sogar Monate ausdehnen können, so ist eine große Beständigkeit der Teilchengröße Vorbedingung bei der Anwendung dieser Methode.

Die Rechnungen von Einstein und Smoluchowski einerseits, der Versuch von Perrin andererseits geben uns die unwiderlegbaren Beweise für die diskontinuierliche Beschaffenheit der Materie. Das mikroskopisch sichtbare kolloide Teilchen, d. h. das suspendierte oder emulgierte Mikron, bewegt sich nach den gleichen Gesetzen, die wir für die unsichtbaren und bloß der Vorstellung nach vorausgesetzten Gasteilchen aufgestellt haben. Das selbständig existierende und sich bewegende Mikron besitzt somit den Wert eines Moleküls.

Da nun die Größe und das Gewicht der verschiedenen Teilchen (Moleküle) sehr verschieden ist, so werden auch ihre Bewegungsgrößen sehr abweichend sein, denn wir haben ja zuvor vernommen, daß die Intensität der Bewegung der Teilchen mit ihrer Größe abnimmt. Allein ohne Rücksicht auf die Teilchengröße bilden stets $N = 68 \cdot 10^{22}$ Teilchen ein Gramm, d. h. eine Gewichtsmenge von einem ganz bestimmten Energieinhalt, nämlich $\frac{3}{2} R T$ (siehe S. 90). Diese Energiemenge wird durch 2 g Wasserstoff, 180 g Traubenzucker und ca. 100 000 t Mastix hervorgebracht. Je schwerer also das Mikron bzw. Ultramikron ist, desto größer ist auch das Gramm der betreffenden Substanz. Je kleiner der Radius a des Teilchens ist, desto größer wird die Intensität der Bewegung sein müssen, d. h. die Amplitude A der Brownschen Bewegung, um die gleiche lebendige Kraft zu entfalten wie ein schweres Teilchen.

Es ergibt sich nun die Frage: was verstehen wir nach den aufgestellten experimentellen Ergebnissen unter dem chemischen Molekül? Wir sind ja gewohnt, das Molekül der Stoffe aus einer Mindestzahl von Atomen zusammenzustellen. Das stöchiometrische Verhältnis der Atome ergibt uns die Analyse der Substanz, das Molekulargewicht aber ermitteln wir z. B. nach einer der osmotischen Methoden (Kryoskopie oder Ebulioskopie, siehe S. 159). Aus dem letzteren können wir sodann die Anzahl der Atome im Molekül feststellen, d. h. entscheiden, ob das Molekül einfach, doppelt usw. ist, z. B. $C_n H_m O_p$ bzw. $(C_n H_m O_p)_2 \dots$ usw. Als Molekulargewicht einer Substanz bezeichnen wir nun jenes Mindestmaß der Gesamtheit von Atomen, in welchem die betreffende Substanz vorgefunden wurde. In der Sprache der Dispersionschemie würde dies heißen: Das Teilchen des höchsten Dispersitätsgrades, der zur Zeit erreichbar ist, ist das Molekül; N von diesen Teilchen das Grammolekül. Viele Stoffe können nun in der Tat das Maximum an Dispersität erreichen, welches nicht mehr überschritten werden kann, ohne unsere Anschauungen über die Struktur vollends zu vernichten. So z. B. können wir Traubenzucker $C_6 H_{12} O_6$ nicht als $(C_3 H_6 O_3)_2$ auffassen, weil wir dann die ganze Strukturchemie umändern müßten. Wir haben ja zu bedenken, daß die Glucose mit zahlreichen Stoffen in strukturellen Wechselbeziehungen steht, die sodann alle hinfällig wären.

Wohl aber gibt es Körper, deren höchster Dispersitätsgrad noch nicht bekannt ist, ja bei denen wir von einem „Molekulargewicht“ deshalb nicht gut reden können, weil die Teilchengröße keine beständige ist, nicht nur vom Dispersionsmittel, von Zusätzen, vom Alter usw. abhängig ist, sondern sogar in einer und derselben Lösung wechselt, so daß große und kleine Moleküle nebeneinander fortbestehen. Zu Stoffen dieser Art gehören die Eiweiße, Peptone, Stärke, Dextrin, Glykogen und die große Anzahl der „Kolloide“. Es wäre trotzdem ganz unrichtig zu behaupten, daß diese Stoffe kein Molekül besäßen, wenn man sie auch bis heute nicht in jenen höchstdispersen Zustand bringen konnte, den wir als molekulardispers bezeichnen.

Würde das Wasser nicht verdampfbar sein, wodurch wir zur Kenntnis der Tatsache gelangt sind, daß sein Molekulargewicht 18 g beträgt, so würden wir auch diesem Stoff „kein Molekül“ zugestehen können, da er als Flüssigkeit durch $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ dargestellt wird und als kolloides Eis, wie alle Kolloide, je nach dem Zustand eine wechselnde Teilchengröße, also ein unstetes Molekül und damit auch ein variables Grammolgewicht besitzt.

II. Atomtheorie und Strukturlehre.

1. Chemische Elemente und Atome.

Bisher haben wir von kleinsten Teilchen der Materie immer nur in physikalischem Sinne gesprochen, d. h. ohne daß wir die chemische Zusammensetzung dieser kleinsten Teilchen näher ins Auge faßten. Und wenn auch die moderne Forschung gerade die Existenz der Moleküle, d. h. der kleinsten Teilchen einer chemisch einheitlichen Verbindung, mehr und mehr in den Vordergrund hat treten lassen, da mit der Existenz der Moleküle zahlreiche wichtige, in den früheren Kapiteln besprochene Gesetzmäßigkeiten zusammenhängen, so ist doch historisch der Begriff des kleinsten Teilchens im Anschluß an die chemische Forschung entstanden, d. h. im Anschluß an die Frage, aus welchen letzten Bausteinen die Materie überhaupt aufgebaut ist.

Wenn wir von Leukipp und Demokrit, den Begründern des philosophischen Atomismus absehen, so ist die Frage nach den letzten Bausteinen der Materie zuerst beantwortet worden durch den Boyleschen Begriff des Elementes. Als chemisches Element bezeichnen wir auch heute noch jeden Stoff, den wir mit Hilfe chemischer Mittel nicht weiter zerlegen können. Durch diese Definition ist es natürlich in keinem Einzelfalle ausgeschlossen, daß ein als Element bezeichneter Stoff noch weiterhin in ursprünglichere Bestandteile zerlegt wird, und in der Tat hat sich dieser Fall mehrfach im Verlauf der Geschichte der Chemie ereignet. Indessen haben wir bei den heute als Elemente angegebenen Stoffen mancherlei Anhaltspunkte dafür, daß bei ihnen eine weitere Zerlegung mit chemischen Mitteln nicht möglich ist, vor allem außer dem Scheitern aller dahin zielenden Versuche, die Existenz des periodischen Systems, nach welchem sich die Elemente nach steigendem Atomgewicht in natürlich zusammengehörige Gruppen einordnen lassen. Bevor wir aber auf dieses näher eingehen, müssen wir uns noch weiter mit den Vorstellungen befassen, die der heutigen Chemie zugrunde liegen.

Das Gesetz der konstanten und der multiplen Proportionen.

J. B. Richter (1762—1807) war der erste, der die Gesetze, nach welchen sich die Elemente zu Verbindungen vereinigen, näher erforschte. Er ging davon aus, daß beim Vermischen zweier neutraler Salzlösungen z. B. von BaCl_2 und Na_2SO_4 keine Änderung der Reaktion der Lösung eintritt, so daß also, wenn alles Barium als Sulfat gefällt wird, die freigewordene Salzsäure genau durch die freigewordene Natronlauge neutralisiert wird. Dies aber bedeutet nichts anderes, als daß die bei der Salzbildung beteiligten Stoffe mit konstanten Gewichtsverhältnissen in die entstehenden Salze eintreten. Dieses Gesetz der konstanten Gewichtsverhältnisse gilt jedoch nicht nur für Salze, sondern allgemein für alle chemischen Verbindungen. Es hat seinen auch heute noch gültigen Ausdruck in der Daltonschen Atomhypothese 1808 gefunden.

Nach dieser Hypothese ist die Materie eines jeden Elementes aus kleinsten Teilchen zusammengesetzt, die stets die gleichen Eigenschaften bewahren, insbesondere auch ihr Gewicht. Treten also zwei oder mehr Elemente zu einer chemischen Verbindung zusammen, so werden stets eine bestimmte Anzahl der Atome der betreffenden Elemente sich vereinigen und infolgedessen die Verbindungsgewichte einfache Multipla der Atomgewichte sein. Um z. B. eine Verbindung aus Kohlenstoff und Sauerstoff zu bilden, wird 1 Atom Kohlenstoff sich mit 1 Atom Sauerstoff zu Kohlenoxyd vereinigen oder 1 Atom Kohlenstoff mit 2 Atomen Sauerstoff zu Kohlendioxyd. Aus den Versuchen ergibt sich in diesem Falle, daß sich 12 Gewichtsteile Kohlenstoff das eine Mal mit 16 Teilen Sauerstoff, das andere Mal dagegen mit 32 Teilen Sauerstoff vereinigt haben. Und wenn man nun annimmt, daß 12 Gewichtsteile Kohlenstoff einem Atom Kohlenstoff entsprechen, so liegt es nahe, zu schließen, daß 16 Teile Sauerstoff einem Atom Sauerstoff, 32 Teile also 2 Atomen Sauerstoff entsprechen. Hieraus erhielt man dann als Atomformeln für Kohlenoxyd CO und für Kohlendioxyd CO_2 . Indessen wäre es an sich ebensogut möglich gewesen, als relative Atomgewichte von Kohlenstoff und Sauerstoff 12 resp. 32 anzunehmen, wonach sich für Kohlendioxyd die Formel CO und für Kohlenoxyd die Formel C_2O ergeben hätte.

Welche relativen Atomgewichte man in Wirklichkeit verwenden will, läßt sich also aus der chemischen Analyse allein nicht hinreichend erschließen. Nur so viel ist ohne weiteres klar, daß man das kleinste relative Gewicht, mit dem ein Element nach den vorliegenden Beobachtungen in eine Verbindung eintritt, als sein Atomgewicht ansehen wird, wobei es freilich vorläufig noch möglich ist, daß diese kleinste Menge in Wahrheit bereits ein zwei- oder mehrfaches Multiplum des wahren relativen Atomgewichtes darstellt. Hier greifen nun eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten ein, die eine genauere Bestimmung des relativen Atomgewichtes ermöglichen.

Die Regel von Avogadro.

Allgemein wird es sich um Gesetze handeln, bei denen irgendeine physikalische Eigenschaft in einfacher Beziehung zu dem relativen Atomgewichte steht.

Ein solches Gesetz gibt uns zunächst die früher besprochene Regel von Avogadro an die Hand, nach welcher in gleichen Raumteilen verschiedener Gase die gleiche Anzahl Moleküle enthalten ist. Es müssen also die Gewichte verschiedener Verbindungen, die sich in dem gleichen Volum befinden (selbstverständlich unter den gleichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur) sich wie die Molekulargewichte dieser Verbindungen verhalten. Und man wird deshalb die kleinste Menge eines Stoffes, die man in einem gasförmigen Molekül vorfindet, als sein relatives Atomgewicht ansehen.

Es liegt hier nun freilich noch eine wesentliche Schwierigkeit vor, die sich insbesondere auf die elementaren Gase bezieht. Nach Gay-Lussac vereinigen sich 2 elementare Gase im Verhältnis gleicher Volumina z. B. vereinigt sich 1 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Chlor zu 2 Volumina Chlorwasserstoff. Ferner 1 Volumen Sauerstoff mit 2 Volumina Wasserstoff zu Wasser, aber es entsteht nicht 1 Volumen Wasserdampf, sondern merkwürdigerweise entstehen 2 Volumina. Wir finden also, daß sich in einem Volum Wasserdampf die Hälfte des Sauerstoffs befindet, die in dem gleichen Volum elementaren Sauerstoffs enthalten ist, eine Tatsache, die gänzlich unerklärlich bleibt, wenn

wir voraussetzen, daß in einem Volum Sauerstoff nur ein Atomgewicht Sauerstoff enthalten ist. Denn es müßte dann in einem Volum Wasserdampf ein halbes Atom Sauerstoff enthalten sein, eine Annahme, die dem Begriff des Atoms als kleinsten Teilchens widerspricht. Will man also nicht die Annahme machen, daß im Wasserdampf nur halb soviel Moleküle im gleichen Raum enthalten sind, wie im Sauerstoff und Wasserstoff, eine Annahme, die je nach der vorliegenden Gasreaktion weiter modifiziert werden müßte, so bleibt zur Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens nur die Auffassung Avogadros und Ampères, nach welchen die kleinsten Teilchen im Sauerstoff nicht ihren relativen Atomgewichten entsprechen, sondern doppelt so groß sind. Das gleiche gilt auch für Wasserstoff, Chlor, Stickstoff, sowie die Mehrzahl der anderen elementaren Gase mit Ausnahme der einatomigen Edelgase. Durch diese Annahme wurde der Begriff der Molekel im Gegensatz zum Atom festgelegt und gezeigt, daß im Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und anderen Gasen das Molekül aus je 2 Atomen zusammengesetzt ist. Erst durch die Avogadrosche Annahme wurde es aber auch möglich, die Ergebnisse der Gasreaktionen zur Bestimmung der relativen Atomgewichte heranzuziehen.

Das Dulong-Petitsche Gesetz.

Sehr große Dienste bei der Atomgewichtsbestimmung leistet ferner das Gesetz von Dulong - Petit, freilich nicht in dem Sinne, daß es mit seiner Hilfe möglich wäre, genaue Zahlen der Atomgewichte zu erhalten, wohl aber so, daß es anzeigt, ob ein Wert a oder ein Multiplum dieses Wertes als Atomgewicht in Frage kommt.

Das Gesetz von Dulong und Petit wurde im Jahre 1818 entdeckt. Es besagt, daß die Atomwärme irgendeines festen Elementes, d. h. das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme einen nahezu konstanten Wert 6,4 hat. Das Gesetz ist allerdings nur als angenähertes zu betrachten, da manche Elemente, namentlich Kohlenstoff, Bor und Silicium eine erheblich kleinere Atomwärme aufweisen. Indessen findet auch bei diesen mit steigender Temperatur eine Annäherung der Atomwärme an den Wert 6,4 statt.

Das Dulong - Petitsche Gesetz ist trotz seiner Abweichungen so eigentümlich, daß es in hohem Maße zu einer Erklärung auf Grund molekulartheoretischer Vorstellungen angereizt hat. Aber erst durch die neueren Theorien, die von Planck und Einstein ausgebildet wurden, ist es möglich geworden, eine befriedigende Erklärung zu finden. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß bei tiefen Temperaturen die Atomwärmen aller in reinem Zustande untersuchten festen Elemente, wie z. B. Silber und Jod, erheblich kleiner werden als 6,4 und schließlich sogar gegen den Wert Null konvergieren. Dies steht nicht nur im Widerspruch zu dem erwähnten Gesetz von Dulong - Petit, sondern, was bei der bisherigen rein empirischen Bedeutung dieses Gesetzes ausschlaggebender ist, auch im Widerspruch zu den Vorstellungen der Molekularkinetik in ihrer Anwendung auf den festen Aggregatzustand.

Wir sahen schon früher, daß die kinetische Energie eines Atoms eines einatomigen Gases gleich $\frac{3}{2} RT$ ist (vgl. S. 90). Und da die Änderung der kinetischen Energie für einen Temperaturgrad gleich der Atomwärme ist, so folgt für einatomige Gase $c_v = \frac{d(\frac{3}{2} RT)}{dT} = \frac{3}{2} \cdot R = 2,98$. Die kinetische Energie $\frac{3}{2} RT$ eines einatomigen Gases stammt aber ausschließlich aus der fortschreitenden Bewegung der Atome, die bei den Gasen frei beweglich sind. Bei den festen

Körpern ist diese freie Beweglichkeit jedoch nicht mehr vorhanden. Bei diesem schwingen die Atome vielmehr um bestimmte Gleichgewichtslagen, so daß außer der kinetischen Energie der Atome auch noch ihre potentielle Energie zu berücksichtigen ist. Boltzmann hat nun wahrscheinlich gemacht, daß die gesamte potentielle Energie den gleichen Betrag wie die kinetische Energie hat, daß also die Energie eines Atomes in festem Zustand den Wert $3RT$ und die Atomwärme den Betrag $3R$ hat. Diese Boltzmannsche Annahme stützt sich auf die sog. Theorie der Freiheitsgrade, nach welcher jeder Freiheitsgrad eines schwingenden Atoms den gleichen Betrag an Energie in Anspruch nimmt. Bei einem einatomigen Gas sind aber 3 Freiheitsgrade der Bewegung möglich, nämlich die translatorischen Bewegungen nach den 3 Richtungen des Raumes. Bei den festen Körpern kommen hierzu weitere 3 Freiheitsgrade der potentiellen Energie, ebenfalls nach den 3 Richtungen des Raumes, so daß also hier die Atomenergie und Atomwärme doppelt so groß, insbesondere $c_v = 3R = 5,96$ ist, ein Wert, der mit dem des Dulong - Petitschen Gesetzes gut übereinstimmt und zunächst wenigstens eine Erklärung dieses Gesetzes auf Grund molekularkinetischer Vorstellungen zu bieten scheint.

Indessen stehen dieser einfachen Lösung der Schwierigkeiten auf Grund der Theorie der Freiheitsgrade große und entscheidende Bedenken entgegen. Zunächst müßte die Atomwärme sowohl der Gase wie auch der festen Elemente unabhängig von der Temperatur sein, eine Voraussetzung, die, wie wir bereits sahen, zumal bei tiefen Temperaturen in keiner Weise erfüllt ist. Wenn die Atomwärme irgendeines festen Stoffes größer wäre als 5,96, so läge darin allerdings für die Theorie der Freiheitsgrade nicht die geringste Schwierigkeit, da alsdann eben neue Freiheitsgrade vorausgesetzt werden müßten, z. B. Rotationen der Atome oder bei Molekülen Schwingungen der Atome innerhalb des Moleküls. Wir sehen aber, daß bei tiefen Temperaturen die Atomwärme erheblich kleiner als 5,96, d. h. kleiner als das Minimum ist, das die Atomwärme eines festen Stoffes auf Grund der Theorie der Freiheitsgrade überhaupt anzunehmen vermag. Andererseits ist aber nach Boltzmann nicht zu bezweifeln, daß die Verteilung der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade eine gleichmäßige sein muß, da bei unregelmäßiger Verteilung sich sehr bald durch gegenseitige Ausgleichung wieder die gleichmäßige Verteilung herstellen würde. Mit andern Worten, die geringen Atomwärmern, wie sie Bor, Kohlenstoff und Silicium sowie bei tieferen Temperaturen alle andern festen Elemente aufweisen, stehen mit den Anforderungen der klassischen kinetischen Theorie in unveröhnlichem Widerspruch.

Hier greift nun die Plancksche Quantentheorie ein, die ursprünglich geschaffen wurde, um eine mit den Beobachtungen im Einklang stehende Formel über die Energieverteilung im Spektrum abzuleiten. Auch bei diesem Problem handelt es sich ja um Schwingungen von Atomen, die Veranlassung zur Aussendung von Lichtstrahlen geben. Auf Grund der klassischen Theorie ergab sich die Rayleighsche Strahlungsformel, die aber in keiner Weise den Beobachtungen entspricht. Erst als Planck die Annahme einführte, daß von den Atomen die Energie nicht kontinuierlich, sondern in endlichen Quanten ausgesendet wird, so daß also die Lichtstrahlung sich mit Atomen im Gleichgewicht befindet, die nicht nach dem klassischen kinetischen Gesetz, sondern nach einem andern, auf Grund statistischer Rechnungen abzuleitenden Gesetz ihre Schwingungen ausführen, erst dann ergab sich ein Ausdruck für die schwingende Energie der Atome und gleichzeitig für die Energieverteilung im Spektrum, der die Beobachtungen befriedigend darstellt.

Die Grundlagen der Quantentheorie wurden dann später von Einstein benutzt, um die Widersprüche, die sich nach unserer obigen Schilderung in der Molekulartheorie fester Körper ergeben hatten, aufzuklären. Die Atome eines festen Körpers müssen mit den Atomen eines umgebenden Gases im Gleichgewicht sich befinden, d. h. auch für sie muß das gleiche Gesetz der Energieverteilung gelten, wie es die Quantentheorie für die Gase vorschreibt. Es wird aber auch hier die Energie nur in endlichen Quanten abgegeben werden, und zwar setzt die Quantentheorie voraus, daß dies Elementarquantum der Energie $\varepsilon = h \nu$ ist, wo h eine universelle Konstante, ν die Schwingungszahl des betreffenden Atoms ist. Aus diesen Voraussetzungen ergibt sich für die Energie eines schwingenden Atoms der Ausdruck

$$E = 3 R \frac{\beta \nu}{e^{\beta \nu} - 1},$$

wo β eine Konstante $= 4,865 \cdot 10^{-11}$, R die Gaskonstante, und ν die Schwingungszahl des Atoms ist. Hieraus ergibt sich die Atomwärme:

$$\frac{dE}{dT} = 3 R \frac{\frac{\beta \nu}{e^{\beta \nu} - 1} \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{\left(\frac{\beta \nu}{e^{\beta \nu} - 1} \right)^2} = \text{Atomgewicht} \times \text{Spez. Wärme bei konstantem Volum.}$$

Die Schwingungszahl ν läßt sich aus thermischen oder auch aus optischen Beobachtungen bestimmen. Ist ν bekannt, so ist also nach der Einsteinschen Formel die Atomwärme für jede beliebige Temperatur zu berechnen, indessen ist auch diese Formel noch nicht in vollkommener Übereinstimmung mit der Erfahrung. Mit sinkendem T wird die Atomwärme kleiner. Vollkommen jedoch wird die Übereinstimmung nach einer im Anschluß an die Einsteinsche Formel von Nernst und Lindemann gefundenen empirischen Formel:

$$C_v = \frac{3}{2} R \left(\frac{\left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta \nu}{2T} \right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2} \right)$$

= Atomgewicht \times Spez. Wärme bei konstantem Volum.

Wenn man nach dieser Formel die Atomwärme eines Stoffes berechnet hat und andererseits die spezifische Wärme bei konstantem Volum kennt, so läßt sich daraus ohne weiteres das Atomgewicht des betreffenden Stoffes bestimmen. Bei höheren Temperaturen nähert sich die Atomwärme in Übereinstimmung mit dem Dulong - Petitschen Gesetz dem Werte 6,4. Bei Silber z. B. bei etwa 500° abs. Beim Diamant hingegen, für den die Nernst-Lindemannsche Formel innerhalb eines Temperaturintervalls von mehr als 1000° ausgezeichnet mit der Erfahrung übereinstimmt, ist bei $1169^\circ T$ die Atomwärme bei konstantem Druck erst gleich 5,41, während die Beobachtung 5,45 ergibt.

Das periodische System.

Während nun das Dulong - Petitsche Gesetz und seine moderne, durch die Quantentheorie hervorgerufene Verallgemeinerung tief in die Atomdynamik hineingeführt hat, zeigt uns ein anderes Gesetz, das zur Kontrolle der relativen Atomgewichte benutzt wird, Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente an, deutet

also in letzter Linie auf irgendeinen tieferen stofflichen Zusammenhang zwischen den einzelnen Elementen.

Schon Prout hatte im Jahre 1815 darauf hingewiesen, daß die Atomgewichte zahlreicher Elemente mit geringer Abweichung Multipla des Atomgewichtes des Wasserstoffs darstellen, weshalb er den Wasserstoff als das Ur-element ansah. Für zahlreiche Elemente hat allerdings eine genaue Bestimmung der Atomgewichte die Unhaltbarkeit dieser Hypothese ergeben, aber immerhin läßt sich auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung der Nachweis führen, daß das häufige Zusammentreffen der Atomgewichte mit einem multiplen Werte des Wasserstoffs nicht ohne weiteres als Zufall aufgefaßt werden kann.

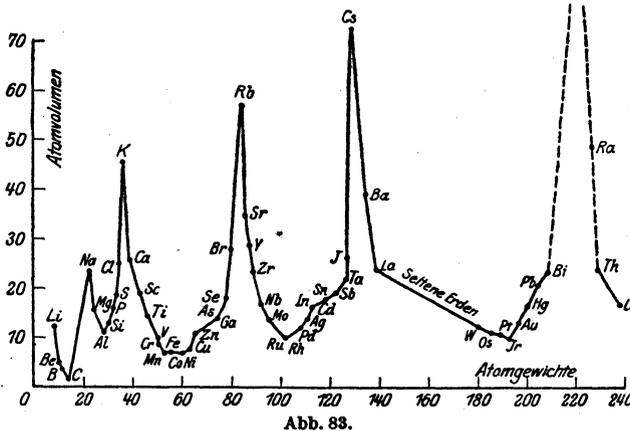
Nach Prout hat dann Döbereiner seine sog. Triaden aufgestellt, indem er zeigte, daß sich Gruppen von je 3 Elementen angeben lassen, die sich durch eine nahezu konstante Differenz der Atomgewichte voneinander unterscheiden und chemisch nahe zueinander gehören, z. B. Lithium, Natrium und Kalium mit den Atomgewichten 7,03; 23,05; und 39,15. Andere Triaden dagegen, wie die Platinmetalle, zeigen nahezu das gleiche Atomgewicht.

Aber auch die Döbereinerschen Triaden bieten noch keine durchgängige Gesetzmäßigkeit, die die Atomgewichte aller bekannten Elemente umfaßt. Eine solche wurde erst 1869 durch Lothar Meyer und Mendelejeff gefunden, indem sie sämtliche Elemente in der in nachstehender Tabelle ersichtlichen Weise nach steigenden Atomgewichten ordneten.

Hierbei ergeben sich 9 Vertikalkolumnen und 10 Horizontalreihen. Von Interesse sind besonders die Vertikalkolumnen, da in ihnen Stoffe, die chemisch ein ganz ähnliches Verhalten aufweisen, zusammenstehen. Das oberste Glied einer jeden Vertikalkolumne ist gleichsam der Prototyp der ganzen Gruppe. So umfaßt die erste Kolumne nebst Helium die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon. Die zweite Kolumne, die mit Lithium beginnt, zeigt weiter Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au. Hier nun freilich sehen wir bereits, daß wir innerhalb der Kolumnen noch eine weitere Unterscheidung machen müssen, um die Gesetzmäßigkeit des periodischen Systems reiner hervortreten zu lassen. Cu, Ag und Au stehen nämlich nur in relativ loser Beziehung zu den übrigen Elementen der Kolumne, den Alkalimetallen. Wenn man aber die ihnen entsprechenden Horizontalreihen als kleine Perioden von den großen Perioden des K, Rb, Cs unterscheidet, so findet man, daß sowohl hier wie in den übrigen Vertikalkolumnen Elemente von gleichem Charakter zusammenstehen. In chemischer Hinsicht zeigt sich dies besonders an der Wertigkeit der Elemente gegenüber dem Sauerstoff. Die mit 0 bezeichnete Kolumne enthält die reaktionsunfähigen Edelgase. In Kolumne I stehen die einwertigen Alkalimetalle in den großen Perioden, während in den kleinen Perioden Elemente stehen, die ebenfalls einwertig, daneben aber auch noch höherwertig sind. In der zweiten Kolumne finden wir die zweiwertigen Alkalimetalle und auch in den übrigen Kolumnen sehen wir eine unverkennbare, wenn auch nicht vollkommene Übereinstimmung der Valenzen der untereinander stehenden Elemente.

Besonders hervorzuheben ist noch die Kolumne VIII, in der je 3 sehr ähnliche Elemente beieinander stehen. Diese Stellung des Eisens, Nickels und Kobalts sowie der Platinmetalle bedeutet im Grunde genommen eine Durchbrechung der Gesetzmäßigkeit, die sich in den anderen Kolumnen ausspricht wengleich es andererseits eine Bestätigung des periodischen Systems ist, daß diese 9 Elemente in die gleiche Kolumne fallen. Aber auch sonst kann vorläufig von einer lückenlosen Gesetzmäßigkeit beim periodischen System keine Rede sein. An 4 Stellen nämlich sind je 2 aufeinanderfolgende Stoffe miteinander

vertauscht worden, um die richtige Einordnung in das System zu erzielen, bei $A = 39,9$ und $K = 39,15$; bei Co, Ni ; bei $Te = 127,6$ und $J = 126,85$ und schließlich bei $Nd = 143,6$ und $Pr = 140,5$. Besonders die Anomalie zwischen Tellur und Jod hat zu vielen Bedenken Anlaß gegeben, aber selbst die sorgfältigsten Nachprüfungen der beiden Atomgewichte haben sie nicht aus der Welt schaffen können. Dagegen hat sich in anderen Fällen das periodische System, dessen große theoretische Bedeutung auch trotz der genannten Mängel unverkennbar ist, vorzüglich bewährt. Am bekanntesten ist die Vorhersage des Scandiums, Galliums und Germaniums, die Mendelejeff an der Hand des Systems gelungen ist, indem er bestehende Lücken durch Interpolation ausfüllte. Vor allem aber läßt sich das System in ausgezeichneter Weise benutzen, um das Atomgewicht eines neu einzuordnenden Elementes zu kontrollieren, da je nachdem, ob man ein Atomgewicht $a, 2a, 3a$ usw. annimmt, eine ganz verschiedene Stellung im System resultiert, von denen nur eine das Element an einen entsprechenden Platz bringen wird. Dieser Fall ist praktisch beim



Beryllium von Bedeutung gewesen.

Aber nicht nur die chemischen Eigenschaften der Elemente zeigen in der Anordnung nach Atomgewichten eine deutliche Periodizität, sondern ebenso auch die physikalischen. Dies tritt am schärfsten bei den Atomvolumina hervor, wie es die Abb. 83 anzeigt.

Wir sehen, daß die Kurve der Atomvolumina, d. h. der Volumina, die 1 g-Atom des Elementes in festem Zustande einnimmt, 4 deutliche Perioden aufweist, wenn man als Abszissen die Atomgewichte und als Ordinaten die Atomvolumina aufzeichnet. Die Maxima werden durch die Alkalimetalle eingenommen. Ferner befinden sich, um nur einige Beispiele herauszugreifen, die Halogene in ähnlichen Stellen auf den aufsteigenden, die Erdalkalien auf den absteigenden Ästen der Perioden. Außer bei den Atomvolumina ergibt sich noch ein ähnliches Verhalten bei zahlreichen anderen physikalischen Eigenschaften, so bei den Schmelzpunkten, der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit und anderen mehr.

Neuere Formen des periodischen Systems.

Es hat selbstverständlich nicht an Versuchen gefehlt, die oben erwähnten Unregelmäßigkeiten des periodischen Systems auf die eine oder andere Art zu erklären. Nach zwei Richtungen hin ist dieses geschehen: Einmal, indem man andere Formen der Anordnung wählte und zweitens, indem man nicht nach den Atomgewichten selbst, sondern nach Zahlen anordnete, die in einer gesetzmäßigen Beziehung zu den Atomgewichten stehen. Dieser letzte Weg, der auf den ersten Blick etwas Gekünsteltes hat, ist aber deshalb von Interesse, weil er Beziehungen zwischen den Elementen aufzudecken sucht,

Tabelle der Elemente.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
He 3,99	Li 6,94	Be 9,1	B 11,0	C 12,00	N 14,0	O 16,00	F 19,0			
Ne 20,2	Na 23,00	Mg 24,32	Al 27,1	Si 28,3	P 31,0	S 32,07	Cl 35,46			
A 39,9	K 39,10	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,0	Cr 52,0	Mn 54,9	Fe 55,8	Co 59,0	Ni 58,7
	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 69,9	Ge 72,5	As 75,0	Sc 79,2	Br 79,92			
Kr 82,9	Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96,0	?	Ru 101,7	Rh 102,9	Pd 106,7
	Ag 107,88	Cd 112,4	In 115	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,5	J 126,9			
X 130	Cs 133	Ba 137,4	La 139,0	Ce 140,25	—	—	—			
	—	—	Yb 172,0	—	Ta 181,5	W 184,0	—	Os 191	Ir 193,1	Pt 195,2
	Au 197,2	Hg 200,6	Tl 204,0	Pb 207,1	Bi 208,0	—	—			
	—	Ra 226	—	Th 232,4	—	U 238,5	—			

die nicht ohne weiteres aus den Atomgewichten ablesbar sind, sondern erst gleichsam eines tieferen rechnerischen Eindringens bedürfen. Es mag hier genügen, auf diese Versuche, vor allem auf den Rydbergs, hinzuweisen¹⁾. Dagegen wollen wir noch kurz einen Blick werfen auf diejenige Umgestaltung des periodischen Systems, wie sie Werner vorgeschlagen hat. Werner geht nämlich davon aus, daß in der alten Fassung die Hauptschwierigkeit von einer zu starken Ineinanderschachtelung der Elemente herrührt, hervorgerufen durch das Be-

¹⁾ Rydberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie 14, 66 (1897).

streben, auch untergeordnete Analogien, z. B. die des Silbers mit den Alkalimetallen oder des Mangans mit den Halogenen zum Ausdruck zu bringen. Wenn man jedoch sein Augenmerk hauptsächlich auf die unverkennbaren Analogien richtet und vor allem die kleinen Perioden unterdrückt, so erhält man eine weit ungezwungenere Darstellung (vgl. Tabelle). In der ersten Reihe steht hier Wasserstoff und Helium. Werner vermutet aber, daß zwischen beiden ein noch unbekanntes Element als Prototyp der negativen Elemente einzuschalten ist. Die beiden folgenden, die Li- und Na-Periode, entstehen durch Einschaltung von je 5 Elementen, deren Eigenschaften einen sukzessiven Übergang zwischen den Grenzelementen darstellen, was hauptsächlich in ihrem elektrischen Verhalten hervortritt. In den beiden folgenden Perioden werden je 2 · 5 und in den alsdann folgenden je 3 · 5 neue Elemente eingeschoben. Durch diese Anordnung wird die isolierte Stellung der Platinmetalle sowie des Fe, Co und Ni aufgehoben. Auch wird es verständlich, daß in den höheren Gruppen zahlreiche Elemente von ähnlichem Verhalten beieinander liegen. So sind in der 7. Reihe 15 neue Elemente zwischen dem Barium und dem bisher unbekanntem Homologen des Yttriums eingeschoben. Ihre Variationsbreite ist infolgedessen nur eine sehr geringe, und es müssen infolgedessen alle diese Elemente, die sog. seltenen Erden, chemisch und physikalisch sehr sich einander annähern.

Aus der 8. Reihe der Wernerschen Anordnung sind bisher nur 3 Elemente bekannt, das Radium, Thorium und Uran. Hier wären also noch zahlreiche Lücken auszufüllen, aber gerade diese 3 Elemente weisen eine Eigenschaft auf, die zu einer tieferen, gänzlich von der bisher besprochenen abweichenden Auffassung des Elementenbegriffes geführt hat, einer Auffassung, die gleichsam den Schlußstein in der Theorie des periodischen Systems bildet und wieder zu dem Ausgangspunkt aller derartiger Betrachtungen über die Atomgewichte zurückführt: zu den Uratomen, aus denen die Elemente aufgebaut sind.

Die in Frage stehende Eigenschaft aber ist die Radioaktivität.

Die Isomorphie.

Einen weiteren Anhaltspunkt zur Bestimmung resp. zur Kontrolle eines anderweitig festgestellten Atomgewichtes bietet die auf S. 154 besprochene Isomorphie. Wir haben dort die Schwierigkeiten, die sich der konsequenten Durchführung dieses von Mitscherlich aufgestellten Begriffes entgegenstellen, eingehend erörtert und gesehen, daß wenigstens in bestimmten Grenzfällen von einer deutlichen Gesetzmäßigkeit gesprochen werden kann. So z. B. vertreten sich in den Alaunen die Alkalimetalle im Verhältnis ihrer Atomgewichte unter Wahrung der Form der Krystalle und das gleiche gilt für das dreiwertige Metall, das in den Alaunen enthalten ist, da an Stelle des Aluminiums sowohl Chrom wie Eisen treten kann. Ist also umgekehrt bekannt, daß irgendein Element ein anderes in einem Satz isomorph vertritt, so läßt sich daraus ohne weiteres das Verhältnis ihrer relativen Atomgewichte ableiten. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen stimmen mit denen der übrigen Methoden auf das beste überein.

Die Elektronentheorie.

Wenn man die Strahlung eines radioaktiven Elementes, also z. B. des Radiums selber näher untersucht, so findet man, daß sie aus 3 verschiedenen Strahlengattungen zusammengesetzt ist, die man als α -, β - und γ -Strahlen voneinander unterscheidet. Ihr Hauptcharakteristicum ist ihr Verhalten in einem magnetischen Feld, wobei die γ -Strahlen überhaupt nicht abgelenkt werden.

Periodisches System der E

H 1,008																
Li 6,94																
Na 23,00																
K 39,10	Ca 40,09															
Rb 85,45	Sr 87,63															
Cs 132,91	Ba 137,37	La 138,90	Ce 140,25	Nd 144,3	Pr 140,9	—	Sm 150,4	Eu 152,0	Gd 157,3	Tb 158,9	Ho ?	Dy 162,5	Er 167,3	Tm 168,9	Yb 173,0	Lu 174,9
—	Ra 226,0	—	Th 232,0	—	—	—	—	—	U 238,0	—	—	—	—	—	—	—

Elemente nach Werner.

																He						
																3,99						
																Be	B	C	N	O	F	Ne
																9,1	11	12	14,01	16,00	19	20,2
																Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
																24,32	27,1	28,3	31,04	32,07	35,46	39,88
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
44,1	48,1	51,06	52,0	54,93	55,85	58,97	58,68	63,57	65,37	69,9	72,5	74,96	79,2	79,92	82,9							
Y	Zr	Nb	Mo	Np	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J	Xe							
89,0	90,6	93,5	96,0	100?	101,7	102,9	106,7	107,88	112,4	114,8	119,0	120,2	127,5	126,92	130,2							
Lu	Ct	Ta	W		Os	Jr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi										
174	?	181,0	184,0		190,9	193,1	195,2	197,2	200,0	204,0	207,10	208,0										

die α - und β -Strahlen dagegen nach verschiedenen Richtungen. Da die γ -Strahlen überdies auch ein sehr hohes Durchdringungsvermögen besitzen, so scheint es, in Übereinstimmung mit ihrem übrigen Verhalten, daß sie den Charakter der Röntgenstrahlen besitzen und also sehr kurzwellige, durch plötzliche Impulse entstandene Erschütterungen des Äthers darstellen. Die α - und β -Strahlen hingegen führen elektrische Ladungen mit sich, und zwar die α -Strahlen positive Ladungen, die β -Strahlen negative Ladungen. Gleichzeitig sind beide Strahlenarten materieller Natur, wobei sich das sehr interessante und für die neueren Ansichten der theoretischen Physik grundlegende Phänomen ergeben hat, daß die Masse abhängig ist von der Geschwindigkeit, mit der sich die elektrisch geladenen Teilchen bewegen. Allerdings kommen nur Geschwindigkeiten in Frage, die mit der Geschwindigkeit des Lichtes vergleichbar sind.

Es würde zu weit führen, auf alles dieses näher einzugehen. Hier interessieren uns nur die Auffassungen, die sich aus den radioaktiven Erscheinungen für den Bau der Atome ergeben. Wenn man nämlich die elektrische Ladung eines Teilchens, wie es in den Kathodenstrahlen oder auch in ionisierten Gasen oder schließlich in den Ionen eines Elektrolyten vorhanden ist, bestimmt nach Methoden, wie sie besonders J. J. Thomson entwickelt hat, so findet man, daß diese Elementarladung e in allen Fällen die gleiche ist $= 3,4 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische C. G. S.-Einheiten. Daraus folgt zunächst die atomistische Struktur der Elektrizität. Weiterhin ergibt sich aber auch bei den Kathodenstrahlen, die Strahlen negativer Elektrizität sind, also aus strömenden Elektronen bestehen, daß hier das Verhältnis von elektrischer Ladung zur Masse $\frac{e}{m}$ konstant ist. Diese Konstanz ist, entsprechend unserer obigen Bemerkung über die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit, nur deshalb möglich, weil die Geschwindigkeit der negativen Teilchen in den Kathodenstrahlen relativ zur Lichtgeschwindigkeit gering ist. Andererseits aber ist das Verhältnis $\frac{e}{m}$ bei allen Elektronen das gleiche, ob sie nun durch Kathodenstrahlung, durch ultraviolettes Licht oder durch glühende Metalle erzeugt werden, vor allem aber auch das gleiche unabhängig von der Natur der die Strahlung erzeugenden Metalle oder Gase. Es sind also in allen diesen verschiedenen Stoffen kleinste Teilchen, sog. Korpuskeln vorhanden. Ihre Masse ist berechnet worden, indem man experimentell das Verhältnis $\frac{e}{m}$ bestimmt. Da e bekannt ist, so läßt sich daraus m berechnen, und zwar findet man, daß die Masse der Elektronen etwa den tausendsten Teil der Masse eines Wasserstoffatoms beträgt. Wir sehen, daß hier das Prout'sche Uratom durch viel kleinere Bausteine der Materie ersetzt ist.

Die Umwandlung der Elemente.

Aus diesen Ergebnissen der modernen Elektrizitätslehre sind die verschiedensten Folgerungen gezogen worden. Am weitesten geht J. J. Thomson, der die gesamte Materie als aus Korpuskeln zusammengesetzt betrachtet und bereits eingehende Vorstellungen über die Zusammensetzung der Atome aus den Korpuskeln entwickelt hat. So viel Hypothetisches diesen Ansichten auch noch anhaften mag, in einer Hinsicht stehen sie mit den Ergebnissen der experimentellen Forschung in bestem Einklang: nämlich in Hinsicht auf das

alte, bereits von den Alchimisten behandelte Problem der Transmutation der Elemente.

Eine solche Transmutation, d. h. Umwandlung eines Elementes in ein anderes liegt nämlich bei den radioaktiven Stoffen vor. Wir hörten bereits, daß die β -Strahlen sich ähnlich wie die Kathodenstrahlen verhalten, also ebenfalls als strömende Elektronen aufzufassen sind, nur mit dem Unterschied, daß hier die Geschwindigkeit der Elektronen so außerordentlich ist, daß die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit nicht mehr vernachlässigt werden kann. Es werden also in der radioaktiven Strahlung Korpuskeln mit großer Geschwindigkeit von den Atomen fortgeschleudert. Auch die α -Strahlen führen elektrische Ladungen mit sich, aber im Gegensatz zu den β -Strahlen positive Ladungen. Vor allem aber ist die Masse der kleinsten Teilchen, die in den α -Strahlen bewegt werden, erheblich größer als die der in den β -Strahlen transportierten Elektronen. Ramsay hat die fundamentale Wahrnehmung gemacht, daß die α -Strahlung aus positiv geladenen Heliumatomen besteht, und daß gleichzeitig vom Radium eine andere materielle Emanation ausgeht, die er als Niton bezeichnet hat und die zu der Gruppe der Edelgase gehört. Die Atomgewichtsbestimmungen haben ergeben, daß das Niton das Atomgewicht 222,5 besitzt und daß infolgedessen das Radium vom Atomgewicht 226,5 in Niton (222,5) und Helium (4) zerfällt. Es liegt also beim Radium der Fall vor, daß ein nach alter Anschauung elementarer Stoff in 2 neue Elemente sich desaggregiert.

Auch beim Thorium finden wir einen derartigen Zerfall von Atomen. Genauere Versuche haben hier gezeigt, daß dabei eine ganze Reihe von Stoffen entsteht, die sich durch ihre verschiedene Beständigkeit auszeichnen. Auch beim Radium ist dieses der Fall. Hier entstehen successive aus dem Uran folgende Stoffe:

Uran \rightarrow Uran X \rightarrow Ionium \rightarrow Radium \rightarrow Niton \rightarrow Radium A \rightarrow Radium B \rightarrow Radium C₁ \rightarrow Radium C₂ \rightarrow Radium C₃ \rightarrow Radium D \rightarrow Radium E₁ \rightarrow Radium E₂ \rightarrow Radium F \rightarrow Radium G.

Radium F ist das letzte aktive Zerfallsprodukt des Radiums und hat sich als identisch erwiesen mit dem Polonium, das in den ersten Forschungen des Ehepaars Curie eine bedeutende Rolle gespielt hat. Und das letzte inaktive Zerfallsprodukt des Radiums, das RaG, scheint identisch zu sein mit dem Blei.

Es sind bereits etwa 30 radioaktive Elemente bekannt. Ihr Zerfall erfolgt nach dem gleichen Gesetze, wie es für andere chemische Reaktionen gültig ist. Wir haben schon gesehen, daß dies das Massenwirkungsgesetz ist. Für den einfachen Zerfall eines Stoffes läßt es sich durch die Formel $-\frac{dx}{dt} = kx$ ausdrücken, wo x die zur Zeit t vorhandene Masse des Stoffes ist. Daraus folgt durch Integration $-\ln x = kt + C$. Zur Zeit $t = 0$ sei die Menge x_0 vorhanden, so daß also $-\ln x_0 = C$ wird. Setzt man diesen Wert in die vorige Gleichung ein, so erhält man $-\ln \frac{x}{x_0} = kt$. Man bezeichnet nun diejenige Zeit τ als die Halbierungskonstante des radioaktiven Elementes, nach welcher die Masse auf die Hälfte gesunken ist. Es ergibt sich leicht $\tau = \frac{1}{k} \ln 2$. Diese Halbierungskonstante ist eine der wichtigsten Konstanten eines radioaktiven Stoffes, da sie einen einfachen Ausdruck der Lebensdauer eines Elementes darstellt. In der Radiumreihe schwankt die Lebensdauer der ein-

zelenen Stoffe zwischen den Werten $6 \cdot 10^9$ Jahre für die Reaktion $\text{Uran} \rightarrow \text{Uran X}$ und 3 Minuten für die Reaktion $\text{RaA} \rightarrow \text{RaB}$.

Das Radium selbst hat eine Halbwertszeitkonstante von 2000 Jahren.

Trotzdem nun aber durch die Forschungen im Gebiet der radioaktiven Stoffe der alte Begriff des Elementes eine wesentliche Veränderung erfahren hat, so ist er trotzdem vorläufig noch in dem Sinne aufrechtzuerhalten, daß man als Elemente alle solche Stoffe bezeichnet, die nicht durch chemische oder physikalische Operationen sich weiter zerlegen lassen. Der Zerfall der radioaktiven Stoffe ist nämlich, soweit sich bisher herausgestellt hat, gänzlich unabhängig von allen jenen Einflüssen, die sonst für den Verlauf chemischer Reaktionen von Bedeutung sind. Die oben definierte Halbwertszeitkonstante ist für einen radioaktiven Stoff bei allen bisher beobachteten Temperaturen die gleiche, während bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen eine große Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur besteht. Selbst in chemischen Verbindungen mit anderen Elementen bleibt die Konstante unverändert. Man hat es also mit einer Reaktion zu tun, die sich von Grund aus von den bisher bekannten unterscheidet. Deshalb läßt sich auch der alte Begriff des Elementes aufrechterhalten, wofür man nur die Einschränkung macht, daß die Elemente zwar nicht an sich unveränderlich sind, wohl aber gegenüber allen bisher möglichen Eingriffen chemischer und physikalischer Natur. Sobald es aber gelänge, den intraatomaren Zerfall der Elemente künstlich zu beeinflussen, würde freilich auch in praktischer Hinsicht der alte Elementenbegriff überflüssig sein. Gleichzeitig wären damit neue Energiequellen erschlossen, die alle bisherigen in den Schatten stellen würden. Indessen ist vorläufig noch nicht abzusehen, wie eine solche Beeinflussung zu ermöglichen wäre.

2. Die Strukturlehre.

Gleichzeitig mit der Unterscheidung von Atomen und Molekülen mußte die Frage entstehen, wie die einzelnen Atome in den Molekülen gruppiert sind. Notwendig und unabweislich aber wurde diese Frage, als die experimentelle Forschung Beispiele fand, in denen zwei Stoffe dieselbe analytisch-chemische Zusammensetzung haben und trotzdem in ihren sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften gänzlich voneinander verschieden sind. Das Problem der Strukturchemie war damit aufgestellt, und es war vor allem die organische Chemie, deren Entwicklung durch strukturtheoretische Fragen entscheidend beeinflußt wurde. Ja, eine Geschichte der Strukturchemie ist im großen und ganzen eine Geschichte der organischen Chemie überhaupt. Erst in neuerer Zeit wurden dann entsprechend modifizierte Vorstellungen auch auf die organischen Verbindungen übertragen und dadurch nicht nur eine Fülle von neuen Gesichtspunkten gewonnen, sondern ebenso wie auf organischem Gebiete Anregung gegeben zu neuen Forschungen und fruchtbaren Fragestellungen.

Bei der Schilderung der heute herrschenden strukturchemischen Auffassungen verfährt man am besten so, daß man die Aufeinanderfolge der verschiedenen Theorien historisch entwickelt. Denn so rein historisch die zu besprechenden Theorien auch sind, so hat doch von den wertvolleren unter ihnen keine gänzlich ihre Bedeutung verloren, vielmehr sind häufig die späteren nur Ergänzungen und Erweiterungen der früheren. Etwas Ähnliches finden wir ja häufig bei naturwissenschaftlichen Theorien. So ist auch heute noch auf

manchen Gebieten der Elektrizitätslehre die Theorie der elektrischen Fluida einfacher und vorteilhafter als die Verwendung der Maxwell-Faradayschen Theorie, und das gleiche gilt für das Verhältnis zwischen der Undulations- und der elektro-magnetischen Theorie des Lichtes. Als naturwissenschaftlich „wahr“ können wir freilich nur die jüngste, allen bisher bekannten Erscheinungen gerecht werdende Theorie betrachten, aber das hindert nicht, innerhalb bestimmter Gebiete uns auch der älteren, häufig einfacheren Ansichten zu bedienen, immer vorausgesetzt, daß wir uns der Grenzen eines solchen Verfahrens bewußt bleiben.

Metamerie und Isomerie.

Wenn man einen bestimmten chemischen Stoff zu untersuchen hat, so unterwirft man ihn zunächst einer Analyse und stellt dadurch die sog. empirische Formel fest, d. h. die kleinsten ganzen Atomzahlen, aus denen sein Molekül zusammengesetzt sein kann. Man nahm früher als selbstverständlich an, daß einer gleichen elementaren Zusammensetzung auch Gleichheit der übrigen chemischen und physikalischen Eigenschaften entspricht. Da fand im Jahre 1823 Liebig, daß das knallsaure Silber $C = N \cdot OAg$ die gleiche Zusammensetzung wie das ein Jahr vorher von Wöhler untersuchte cyansaure Silber $N \equiv C \cdot OAg$ hat. Nachdem eine sorgfältige Wiederholung aller einschlägigen Versuche ergeben hatte, daß auf keiner Seite ein Fehler unterlaufen war, blieb nichts anderes übrig als anzunehmen, daß die Unterschiede beider Verbindungen bedingt sein müssen durch die verschiedene Verknüpfung der Atome untereinander. Später fand dann Faraday ein anderes Beispiel, nämlich die Gleichheit der empirischen Formel CH von Acetylen C_2H_2 und Benzol C_6H_6 .

Schon kurz nach Bekanntwerden des Liebig-Wöhlerschen Falles schuf Berzelius, der die Tragweite des Befundes klar durchschaute, die noch heute geltende Nomenklatur. Man spricht von Isomerie und nennt isomere Verbindungen solche, die bei gleicher empirischer Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben. Dabei zeigen uns aber die beiden oben erwähnten Beispiele, daß hierbei noch zweierlei Möglichkeiten vorliegen können. Erstens kann nämlich wie beim knallsauren und cyansauren Silber nicht nur die empirische Formel, sondern auch die Molekulargröße dieselbe sein. In diesem Fall spricht man von Metamerie. Ist dagegen die Molekulargröße verschieden, wie bei Acetylen und Benzol, so spricht man von Isomerie in weiterem Sinne. Dabei sind es dann vor allem die metameren Verbindungen, die zu Vorstellungen über die Gruppierung der Atome im Molekül hindrängen, zu Vorstellungen über die Konstitution der zu untersuchenden Verbindung. Im Zusammenhang hiermit ist allgemein, auch bei Körpern, von denen noch keine Isomeren existieren, die Konstitutionsfrage die entscheidende für die Kenntnis eines organischen Stoffes geworden, da sie nicht nur theoretisch von Bedeutung ist, sondern ihre Lösung bei der systematischen Natur der organischen Synthesen die wichtigste Vorbedingung für eine künstliche Darstellung des betreffenden Stoffes geworden ist.

Die dualistische und die unitarische Theorie.

Wie haben wir uns nun den inneren Aufbau eines Moleküls aus seinen Atomen zu denken? Wie sind die „Wahlverwandtschaften“ beschaffen, die zwischen den Atomen hin und wieder spielen?

Es gibt kaum eine Naturkraft, die nicht zur Lösung dieser Frage einmal herbeigezogen wurde. Besonders hat man immer wieder versucht, die Schwerkraft zur Erklärung zu benutzen, bisher jedoch ohne Ergebnis. Wichtiger und fruchtbarer wurden die elektrischen Vorstellungen, die sich an die Forschungen Davys zu Anfang des 19. Jahrhunderts anschlossen. Mittels des elektrischen Stromes war es Davy gelungen, die Alkalimetalle aus ihren Salzen zu isolieren, ein Erfolg, der bei der eigentümlichen Natur dieser Metalle größtes Aufsehen erregte. In Berzelius reifte er die Auffassung, daß die chemischen Kräfte oder Affinitäten bedingt seien durch verschiedene elektrostatische Ladungen der das Molekül zusammensetzenden Atome. Denn falls die Atome durch elektrische Kräfte auseinandergerissen werden konnten, wie es bei der Elektrolyse der Fall ist, so lag es nahe, ihre Anziehung auf ähnliche elektrochemische Kräfte zurückzuführen. Auch beleuchtete diese Theorie auf das klarste den lange schon erkannten polaren Gegensatz in dem Aufbau einer Reihe der wichtigsten chemischen Verbindungen. Besonders bei den Salzen tritt dieser Aufbau aus zwei gegensätzlichen Bestandteilen deutlich hervor, aus dem bei der Elektrolyse zur Kathode wandernden Metallion und dem zur Anode wandernden Säurerest. Zwischen diesen nach der elektrochemischen Theorie entgegengesetzt geladenen Atomen oder Radikalen (z. B. NH_4 , SO_4 , NO_3) finden bekanntlich bei ihrer Vereinigung heftige Reaktionen statt, während Reaktionen zwischen gleich geladenen Gruppen (Metalle oder Metalloide untereinander) zögernd oder gar nicht verlaufen. Es läßt sich nicht leugnen, daß die Existenz dieses polaren Gegensatzes in der Zusammensetzung vieler chemischer Verbindungen ein starkes Argument für die elektrochemische Theorie bedeutete.

Berzelius faßte also alle Verbindungen als zusammengesetzt aus zwei entgegengesetzt geladenen Gruppen auf. Aus diesem Grunde spricht man von seiner Theorie als von einer dualistischen. So besteht für ihn z. B. das Natriumsulfat nicht schlechtweg aus Na, S und O, sondern es setzt sich zusammen aus dem elektronegativen SO_3 und dem elektropositiven Na_2O . Auch auf die organische Chemie wurde diese Auffassung von der binären Zusammensetzung der chemischen Verbindungen übertragen. Hierzu benutzte man den Begriff des chemischen Radikals, der sich bereits auf anorganischem Gebiete als notwendig erwiesen hatte, so z. B. indem man den Ammonsalzen das hypothetische Radikal NH_4 zugrunde legte, dessen Eigenschaften von großer Ähnlichkeit mit dem Kalium sind. In der organischen Chemie benutzten vor allem Liebig und Wöhler diese Radikalthorie bei ihren Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure. Als Radikal des Alkohols betrachtete man das Äthyl, andere Radikale waren das Acetyl, Propionyl usw., die man freilich vergeblich zu isolieren suchte, kurz, man erreichte eine ziemlich weitgehende Einordnung der damals bekannten organischen Verbindungen in das dualistische Schema, welches durch die Berzeliussche elektrochemische Theorie gefordert wurde.

Indessen wurden bald Entdeckungen gemacht, welche die Unhaltbarkeit dieser Theorie auf das klarste beweisen sollten und, wie es in solchen Fällen stets geschieht, auch ihre guten Seiten vergessen ließen, die erst lange Jahre später in neuer Gestalt und als neue originelle Leistung auf die Entwicklung der chemischen Theorien wieder Einfluß gewannen. Diese Entdeckungen bestanden in damals sehr überraschenden Substitutionen. Der französische Chemiker Dumas fand, daß in Verbindungen wie der Essigsäure ein und selbst mehrere Atome Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt werden können, ohne daß sich deshalb der Charakter der entstehenden Verbindung wesentlich ändert. Der scharfe Gegensatz, in welchem dieses Ergebnis zur

elektrochemischen Theorie stand, trat aber erst hervor, als Laurent im Jahre 1835 behauptete, daß hierbei das negative Chloratom vollkommen das positive Wasserstoffatom in seinen Funktionen ersetze, es substituere. Der Widerspruch war so groß, daß man zunächst die Richtigkeit der Versuche überhaupt bestritt. Die französische Schule, geführt durch Dumas, Laurent und später Gerhardt, ließ sich indessen durch die Autorität der Gegner nicht beirren und stellte im Gegensatz zu der alten dualistischen eine neue unitarische Theorie auf, nach welcher jedes chemische Molekül als ein einheitlicher Verband zahlreicher Atome aufgefaßt werden müsse, die durch bestimmte, aber vorläufig noch unbekannte Kräfte miteinander verbunden sind und von denen jedes Atom durch ein anderes ersetzbar ist. Hierbei wird dann natürlich der Charakter der neuen Verbindung je nach der chemischen Ähnlichkeit der sich vertretenden Atome mehr oder weniger verändert.

Die Typentheorie und die Valenzhypothese.

So einfach und selbstverständlich diese unitarische Theorie auch aussieht, so war ihre Tragweite trotzdem eine außerordentliche. Ihr Hauptverdienst lag darin, daß sie die Hindernisse beiseite schaffte, welche die elektrochemische Theorie der weiteren Entwicklung in den Weg stellte. Denn es war schlechterdings nicht möglich, alle Verbindungen, insbesondere die der organischen Chemie auf den binären Typus der anorganischen Salze zurückzuführen. Auch verzichtete die unitarische Theorie zunächst darauf, sich irgendein Bild über die Natur der in Betracht kommenden chemischen Kräfte zu machen. Mehr lag ihr daran, ein klares Bild über die Zusammensetzung des Moleküls zu erhalten und über die Vertretbarkeit der einzelnen Atome untereinander. Da bei einer solchen Substitution stets der Rest des Moleküls aus der alten Verbindung unversehrt in die neue überging, so näherte sich die unitarische Theorie allmählich wieder der Theorie der Radikale, allerdings ohne auf deren ursprünglichen elektrochemischen Charakter zurückzugreifen. So entstand schließlich die Gerhardtsche Typentheorie, nach welcher alle chemischen Verbindungen sich von vier bestimmten Urtypen ableiten lassen, nämlich von



Durch Ersatz des Wasserstoffs in diesen Typen durch Radikale sollten sich alle chemischen Verbindungen ableiten lassen. Nimmt man den später von

Kekulé noch hinzugefügten Typus des Methans hinzu $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \text{C}$, und faßt die

beiden ersten als einen zusammen, so hat man in dieser Typentheorie in der Tat ein Schema, das in weitgehendem Maße eine Klassifikation vornehmlich der organischen Chemie gestattet und allein dadurch schon seine große historische Bedeutung bestätigt. Sein Mangel allerdings ist, daß die Klassifikation keine eindeutige ist und daß z. B. eine Verbindung wie Methylamin ebensogut zum

Typus des Ammoniaks $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{N H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ wie zum Typus des Methans $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{C}$ gerechnet

werden kann. Indessen war der Antrieb, den diese Theorie auf die experimen-

telle Forschung ausübte, ein außerordentlich großer. Besonders verdankt man ihr die zu ihrer Bestätigung unternommenen wichtigen Versuche Williamsens über die gemischten Äther. Denn falls der gewöhnliche Äther sich wirklich vom Typus des Wassers ableitete und der Formel $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} O$ entsprach, so mußten sich auch gemischte Äther $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle O$ darstellen lassen, was Williamson mit seinen klassisch gewordenen Synthesen in der Tat gelang.

Abgesehen von dem oben erwähnten hatte jedoch die Typentheorie noch einen anderen, sich mehr und mehr fühlbar machenden Fehler: den nämlich, zu sehr ein rein äußerliches Klassifikationsprinzip zu geben und das kausale Bedürfnis, das einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung der Moleküle verlangte, unbefriedigt zu lassen. Hier setzten die späteren Forschungen ein. Man war jedoch durch den Mißerfolg der elektrochemischen Theorie vorsichtig geworden und suchte die chemischen Spannkraften nicht mehr auf irgendwelche anderswoher bekannten Kräfte zurückzuführen, vielmehr verfuhr man in kritischer Weise so, daß man umgekehrt aus der Natur der chemischen Verbindungen, besonders der einfachsten und übersichtlichsten, bestimmte Vorstellungen über die Wirkungsweise der sie zusammensetzenden Atome zu gewinnen suchte. Von durchgreifendem Erfolg sind diese Bemühungen ebenfalls nur in der organischen Chemie gewesen, indessen auch auf anorganischem Gebiete sind die Ergebnisse von nicht geringer Tragweite geworden.

Es war der Begriff der Atomigkeit oder Wertigkeit, der, obwohl schon früher gebildet, jetzt durch Frankland, Kolbe, Hofmann und vor allem Kekulé 1857 in den Mittelpunkt des Interesses trat. Wenn der Wasserstoff als einwertiges Atom betrachtet wird, so sind alle jene Atome ebenfalls einwertig, die nur ein Atom Wasserstoff zu binden vermögen. Dagegen ist z. B. der Sauerstoff zweiwertig, der Stickstoff dreiwertig und der Kohlenstoff vierwertig. Durch diese Auffassung wurden die Typenformeln Gerhards tiefer begründet durch die Eigenschaften der in sie eingehenden Atome, und zwar vertrat Kekulé die Ansicht, daß die Wertigkeit der Atome eine konstante, unveränderliche Eigenschaft sei. Indem er nun noch hinzufügte, daß besonders bei den Kohlenstoffatomen die Wertigkeiten sich untereinander absättigen können, war der Grund gelegt zu der neueren Strukturchemie. Dabei wurde dann der Kohlenstoff, wie erwähnt, als vierwertig betrachtet, eine Annahme, die sich bis auf die heutige Zeit bestätigt hat, wenn man einige wenige noch nicht hinreichend erklärte Fälle wie das Kohlenoxyd CO dabei ausschließt. Allerdings ist durch Gomborg, Schmidlin, Tschitschibabin und Schlenk¹⁾ gezeigt worden, daß der Kohlenstoff auch dreiwertig aufzutreten vermag, im Triphenylmethyl und ähnlichen Verbindungen, indessen ist die Additionsfähigkeit dieser Substanzen so groß, daß dadurch die Auffassung des Kohlenstoffes als eines in gesättigtem Zustande vierwertigen Elementes um so mehr bekräftigt wird, falls es überhaupt bei der Förderung, welche die organische Chemie durch diese Hypothese erfahren hat, einer solchen Bekräftigung bedarf.

Die mehrfachen Bindungen und die Benzoltheorie.

Wir kommen später auf die Valenzlehre zurück. Für jetzt nur so viel, daß sie auch heute noch eine der viel umstrittensten chemischen Hypothesen darstellt, und daß vor allem die Lehre von der konstanten Valenz allgemein nicht durchführbar ist, da die Mehrzahl der Elemente eine wechselnde Anzahl

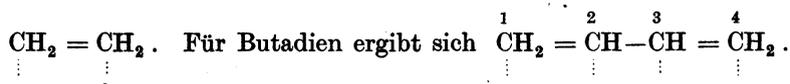
¹⁾ S. die Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch., Jahrgänge ab 1900.

von Valenzen betätigt, zwei, drei und selbst mehrere Valenzformen. Innerhalb der organischen Chemie dagegen hat sie sich bisher durchführen lassen, indem man einige Hilshypothesen heranzog, die durch ihre Einfachheit und Fruchtbarkeit ein hohes Maß von Wahrscheinlichkeit gewonnen haben.

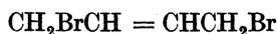
Die erste dieser Hilspothesen ist die der mehrfachen Bindung. Sie dient zur Erklärung der Tatsache, daß es Verbindungen gibt, die weniger Wasserstoffatome enthalten als es dem Sättigungsgrad des Kohlenstoffs entspricht. Was für den Wasserstoff gilt, hat natürlich auch für andere Atome Gültigkeit. Als einfachster in Frage kommender Stoff ist das Äthylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ zu nennen, das zwei Wasserstoffatome weniger enthält als das gesättigte Äthan $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$. Die Theorie der doppelten Bindung erklärt nun diesen Mangel an Wasserstoffatomen dadurch, daß sie die beiden Kohlenstoffatome nicht durch je eine, sondern durch je zwei Valenzen aneinander gebunden ansieht. Die andere, an sich ebenfalls mögliche Auffassung, daß die Kohlenstoffatome freie Valenzen enthalten, ist deshalb nicht befriedigend, weil unter dieser Voraussetzung nicht einzusehen ist, weshalb nicht auch Verbindungen mit ungerader Zahl von freien Valenzen vorkommen, wie das Methyl CH_3- oder das Äthyl C_2H_5 . Wie oben erwähnt wurde, ist im Triphenylmethyl neuerdings in der Tat eine solche Verbindung mit freier Valenz geschaffen worden, aber gerade die Schwierigkeit ihrer Darstellung und das Abweichende ihres Verhaltens gegenüber den Verbindungen vom Typus des Äthylens ist eine neue Bekräftigung dafür, daß die Theorie der Doppelbindung besser den Charakter dieser letzteren Substanzen kennzeichnet als die der freien Valenzen.

Nichtsdestoweniger ist die Theorie der Doppelbindung keineswegs frei von inneren Schwierigkeiten. Als ungesättigte Verbindungen sind die Substanzen mit doppelter oder dreifacher Bindung leicht imstande, neue Atome anzulagern, z. B. Brom oder Hydroxylgruppen. Schwer verständlich aber ist auf den ersten Blick, daß die Doppelbindung, anstatt fester als eine einfache Bindung zu sein, im Gegenteil lockerer ist. Bei Oxydationen wird das Molekül allemal an der Stelle der Doppelbindung gesprengt. Die Erklärung liegt darin, daß zunächst eine Anlagerung von Hydroxylgruppen eintritt und dadurch eine Stelle geringeren Widerstandes geschaffen wird, an der die weitere Oxydation einzusetzen vermag.

Weniger einfach ist eine andere Schwierigkeit der Theorie der Doppelbindung zu überwinden, auf die Thiele zuerst hingewiesen und zu deren Lösung er die ergänzende Hypothese der Partialvalenzen aufgestellt hat. Wenn nämlich eine Substanz mit zwei benachbarten doppelten Bindungen (man spricht von konjugierten Doppelbindungen) gegeben ist, z. B. Butadien $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, und man lagert zwei Atome Brom an, so findet die Anlagerung nicht an einer der Doppelbindungen statt, sondern es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$. Ähnliche Reaktionsverläufe sind bei konjugierten Doppelbindungen sehr häufig. Zu ihrer Erklärung nimmt Thiele an, daß in den doppelten Bindungen keineswegs die ganzen Affinitätskräfte der beteiligten Kohlenstoffatome gegenseitig abgesättigt sind, sondern daß ein Bruchteil der Affinitätskraft als freie Partialvalenz übrigbleibt. Dadurch ist die große Anlagerungsfähigkeit bei den doppelten Bindungen erklärt. Bezeichnen wir die Partialvalenzen mit punktierten Linien, so erhalten wir für Äthylen die Formel:

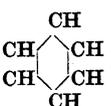


Und indem Thiele nun die weitere, sehr einleuchtende Annahme macht, daß die Partialvalenzen der Kohlenstoffatome 2 und 3 sich gegenseitig absättigen, folgt, daß freie Partialvalenzen nur an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 auftreten. Dort also muß die Anlagerung der Bromatome stattfinden und in Übereinstimmung mit der Erfahrung aus dem Butadien sich die Verbindung



bilden.

Eine weitere Theorie, die für die Strukturchemie von der größten Tragweite geworden ist, betrifft die Konstitution des Benzols. Auch hier sind erheblich weniger Wasserstoffatome vorhanden, als der gesättigten Verbindung entsprechen. Trotzdem ist aber die Additionsfähigkeit des Benzols außerordentlich gering. Erst wenn zwei Atome Wasserstoff angelagert sind, entsteht eine Substanz von typisch ungesättigtem Charakter. Weiterhin ist von Bedeutung, daß es nur ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols und drei Disubstitutionsprodukte gibt. Dies alles ist am besten erklärt durch die von Kekulé im

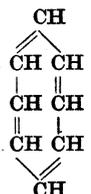
Jahre 1858 aufgestellte ringförmige Benzolformel . Da hierbei aber

jedes Kohlenstoffatom nur drei Valenzen betätigt, so entsteht die weitere, vielfach erörterte Frage, in welcher Weise die vierten Valenzen abgesättigt sind. Als die beiden wichtigsten Ansichten standen sich dabei die Kekulé'sche und die Bayersche gegenüber. Nach Kekulé sind im Benzolring insgesamt drei Doppelbindungen vorhanden. Da aber bei dieser Annahme bereits die Monosubstitutionsprodukte in zwei isomeren Formen auftreten müßten, ferner auch der relativ gesättigte Charakter des Benzols schwer zu erklären ist, so betrachtet Kekulé diese Doppelbindungen als oszillierend zwischen den verschiedenen Kohlenstoffatomen.



Besser jedoch wird diesen Einwänden die zentrische Formel Bayers gerecht, nach der die vierten Valenzen sich gegenseitig nach innen zu absättigen. Dadurch ist vor allem die Eigenart des Benzols und seiner Abkömmlinge hinreichend symbolisiert. Sobald dann durch Anlagern von zwei Wasserstoffatomen diese innere Absättigung aufgehoben ist, kann der ungesättigte Charakter des Benzols hervortreten.

Durch eine Arbeit von Willstätter und Waser¹⁾ hat die zentrische Formel noch eine erhebliche Bestätigung gegenüber jeder Formel erfahren, die Doppelbindungen enthält. Die genannten Forscher fanden nämlich, daß das von ihnen dargestellte Cyclooctatetraen die Eigenschaften einer stark ungesättigten Ver-

bindung hat und ihm deshalb die Formel  zukommt. Damit ist aber

¹⁾ Willstätter u. Waser, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 3430 (1911).

zugleich für das Benzol eine ähnliche Formel sehr unwahrscheinlich geworden, da nicht einzusehen ist, weshalb beim Benzol die Doppelbindungen nicht ebenso deutlich reagieren sollten wie beim Cyclooctatetraen. Man muß deshalb annehmen, daß beim Benzol eine besondere, eben die zentrische Bindung der Kohlenstoffatome vorliegt.

Die Strukturformeln.

Die bisher entwickelten Grundsätze und Hypothesen genügen, um das Gebäude der modernen organischen Chemie in seinen Hauptlinien festzulegen. Mit ihrer Hilfe hat sich für eine große Anzahl natürlich vorkommender Verbindungen eine befriedigende Strukturformel aufstellen lassen. Aber darüber hinaus haben diese Grundsätze dazu gedient, neue Verbindungen in nahezu unerschöpflicher Fülle darzustellen. Besonders die Isomeren haben eine Erklärung gefunden, die nicht nur über ihr Vorhandensein, sondern auch über die Anzahl der möglichen Isomeren Rechenschaft gibt. Und wenn auch zahlreiche Stoffe noch nicht strukturell erklärt sind, so zeigt doch die weitere Entwicklung dieses Gebietes, daß es mehr und mehr gelingt, auch für diese Stoffe Konstitutionsformeln aufzustellen und sie dadurch in das Gebäude der Strukturchemie einzuordnen.

Es ist von Interesse, diesen Prozeß der Einordnung oder die Aufstellung der Konstitution eines Körpers näher zu verfolgen. Voraussetzung ist dabei, daß bereits eine Anzahl von solchen Konstitutionsformeln feststeht. Vermittels Methoden, die in der organischen Chemie zu besprechen sind, ist man dazu gelangt, die Eigenschaften bestimmter Stoffe charakteristischen, in ihnen vorhandenen Gruppen zuzuschreiben, z. B. die Säureeigenschaft der Carboxylgruppe $-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OH}$, die Eigenschaften einer Base u. a. der Gruppe $-\text{NH}_2$, die eines Ketons der Gruppe $-\text{CO}-$ usw. Auf diese Gruppen geht man bei der Bestimmung der Konstitution zurück, und die Schwierigkeit einer solchen Analyse liegt bei komplizierter gebauten Stoffen eben darin, die Eigenschaften der verschiedenen Gruppen getrennt zur Beobachtung zu bringen. Häufig kann man gewisse Gruppen nur dadurch feststellen, daß man durch Oxydation oder auf andere Weise die übrigen Teile des Moleküls zerstört, ein Verfahren, das man besonders häufig zum Nachweis von Benzolgruppen anwendet. Hierbei entsteht aus dem Benzolrest meistens Benzoesäure oder eine andere substituierte Benzolcarbonsäure.

Ist schließlich die Aufstellung einer befriedigenden Konstitutionsformel für einen neuen Körper gelungen, so hat man damit ein Bild über die wichtigsten chemischen Reaktionen, deren der betreffende Körper fähig ist. Auch ist die Konstitutionsformel die erste und wichtigste Vorbedingung für rationelle Versuche zu einer Synthese. Denn erst mit der Kenntnis seiner Formel ist es möglich, ein systematisches Verfahren zu entwerfen, um den Körper mit Hilfe einer synthetischen Methode aufzubauen. Dabei müssen wir aber, ebenso wie bei der Beurteilung der Konstitutionsformel, beachten, daß von einer strengen Gesetzmäßigkeit innerhalb der organischen Chemie vorläufig keine Rede sein kann. Die verschiedenen Gruppen eines Körpers können sich unter Umständen derart beeinflussen, daß ihre normale Reaktion verdeckt oder wenigstens erheblich verändert wird. Und ebenso kann infolgedessen auch eine synthetische Methode häufig scheitern, weil geringe Abänderungen an den reagierenden Molekülen vorgenommen wurden. Es bedarf also mit einem Worte großer

Vorsicht und einer ständigen Kontrolle durch das Experiment, wenn man den Analogieschluß von einer Formel auf eine andere ausführen will. Darin liegt eine wichtige Beschränkung in der Verwendung der Konstitutionsformeln, so groß und bedeutend im übrigen auch die Dienste sein mögen, die sie zur Klassifizierung und zusammenfassenden Beschreibung eines Stoffes leisten.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

Wir sagten oben, daß es mit Hilfe der bisher entwickelten Prinzipien möglich ist, ein Bild der modernen organischen Chemie zu entwerfen. Indessen haben wir einen Isomeriefall hierbei noch nicht in Betracht gezogen, der gerade unter biologischem Gesichtspunkt das größte Interesse verdient.

Der an sich zufällige Umstand, daß die chemischen Formeln auf der Ebene des Papiers gezeichnet werden, hatte dazu geführt, auch die Atome in ebener Anordnung vorzustellen. Die Strukturchemie war bereits auf einem hohen Stadium der Entwicklung angelangt, als im Jahre 1874 van't Hoff und gleichzeitig Le Bel betonte, daß die Atome in räumlicher Anordnung zu denken sind, und daß dadurch eine große Gruppe von wichtigen Isomeren, deren Ursache bisher unbekannt war, auf einfache Art ihre Erklärung findet.

Es handelt sich um die optisch aktiven Körper. Zunächst gibt es zwei Arten von Stoffen, welche die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen vermögen. Die einen wie der Quarz verlieren diese Eigenschaft, sobald sie in den flüssigen oder gasförmigen Zustand übergeführt werden, und man muß deshalb annehmen, daß es sich bei diesen Stoffen um eine besondere Lagerung der Moleküle handelt, welche die Eigenschaft der optischen Aktivität hervorruft. Demgegenüber gibt es aber andere Stoffe, die auch in flüssigem, gelöstem und sogar gasförmigem Zustand die Aktivität bewahren. Bei ihnen muß es sich um eine Eigenschaft des Moleküls als solchen handeln.

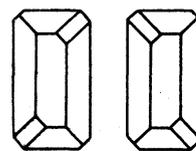


Abb. 84.

Durch die experimentellen Befunde ist aber von vornherein sichergestellt, daß nur ein asymmetrischer Bau des Moleküls die Ursache sein kann. Denn die optisch aktiven Stoffe treten in zwei isomeren Formen auf, die sich ihrer chemischen Struktur nach als identisch erweisen und von denen der eine die Ebene des Lichtes ebenso stark nach rechts dreht, wie der andere nach links. Werden beide Stoffe miteinander in äquimolekularen Mengen vermischt, so hat die Mischung nicht mehr die Fähigkeit, die Polarisationssebene zu drehen.

Daß es sich um einen asymmetrischen Bau des Moleküls handelt, ergibt sich weiterhin aus der abweichenden Bauart der Krystalle, welche die verschiedenen Komponenten aktiver Stoffe zu bilden vermögen. Pasteur fand, daß die Rechts- und Links-Weinsäure in sog. enantiomorphen Formen krystallisieren, deren eine das Spiegelbild der andern ist und die untereinander sich nicht zur Deckung bringen lassen. Später wies dann Wislicenus (1873) an der Milchsäure mit aller Schärfe nach, daß die inaktive und die aktive Säure die gleiche Konstitution $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ haben und daß ihr Unterschied in einer verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome liegen müsse. Aber erst van't Hoff und Le Bel gelang es, den entscheidenden Schritt zu tun und jene Anordnung der Atome bildlich darzustellen, welche der Forderung der räumlichen Asymmetrie genügt.

Beide Forscher sahen, daß eine solche Bauart nur möglich ist, wenn wenigstens ein Kohlenstoffatom des Moleküls durch vier verschiedene Gruppen

abgesättigt wird. Als Modell des Kohlenstoffatoms benutzten sie das Tetraeder. In seinem Mittelpunkt befindet sich das Kohlenstoffatom und nach jeder seiner vier Ecken wirkt eine Valenz. Solange noch zwei dieser Valenzen durch gleiche Gruppen besetzt sind, lassen sich die entstehenden Tetraeder zur Deckung bringen, wie auch immer die Gruppen gelagert sein mögen. Sobald aber alle vier Valenzen durch verschiedene Gruppen abgesättigt sind, existieren zwei

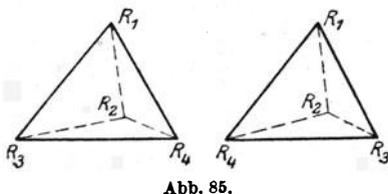


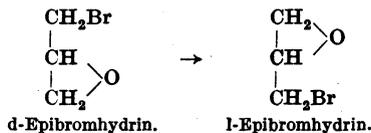
Abb. 85.

verschiedene Anordnungen der Atome, die sich wie Spiegelbilder verhalten und sich nicht mehr zur Deckung bringen lassen (siehe Abb. 85). Nur in diesem Falle ist also nach dem Obigen optische Aktivität möglich. Ihre Bedingung ist demnach die Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Durch die Erfahrung ist diese Hypothese bisher in weitestem Umfang bestätigt worden. Es ist bisher kein aktiv organischer Stoff gefunden worden, der nicht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besäße. Bringt man auf irgendeine Art die Asymmetrie zum Verschwinden, so verschwindet auch die Aktivität. So z. B. wenn man in optisch-aktivem Amylchlorid das Chlor durch Wasserstoff ersetzt.



Das entstandene Pentan enthält wegen der beiden Methylgruppen kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr und ist deshalb inaktiv. Ähnliche Versuche sind in großer Zahl mit dem gleichen Erfolg ausgeführt worden. Sehr beweisend ist auch, daß durch Vertauschen zweier Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom der entgegengesetzt drehende Körper erhalten wird. So z. B. wenn man aus d-Epibromhydrin das l-Epibromhydrin darstellt¹⁾.



In einem scheinbaren Widerspruch zu dieser Theorie steht es dagegen, daß es zahlreiche Körper mit asymmetrischem Kohlenstoffatom gibt, die trotzdem nicht die geringste Drehung der Polarisationssebene zeigen. Ja, durch Synthese entstehen stets optisch inaktive Körper, auch dann, wenn der gebildete Stoff in natürlichem Zustand optische Aktivität aufweist.

Wegen der hohen Bedeutung der optischen Aktivität für die Biologie seien einige geschichtliche Angaben hinzugefügt. Im Jahre 1811 entdeckte Arago die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes durch eine senkrecht zu seiner optischen Achse geschliffene Quarzplatte. Schon vorher aber war es bekannt, daß der Quarz in zwei hemiedrischen Formen zu krystallisieren vermag. 1820 verknüpfte John Herschel diese beiden Tatsachen, indem er hervorhob, daß die Rechtsdrehung durch die eine hemiedrische Form des Quarzes, die Linksdrehung durch die andere Form hervorgerufen wird.

Nun hatte aber Biot bereits 1813 im Anschluß an die Entdeckung Aragos gefunden, daß zahlreiche organische Körper, darunter die Weinsäure das Licht

¹⁾ E. Abderhalden u. E. Eichwald, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 48, 1863 (1915).

ebenfalls zu drehen vermögen. Auch war es bekannt, daß die Traubensäure dieses nicht tat, obwohl sie sonst nach Mitscherlichs sorgfältiger Untersuchung in allem die gleichen Eigenschaften wie die Weinsäure hatte. Pasteur war deshalb überzeugt, daß auch bei der Weinsäure hemiedrische Krystalle auftreten müßten, dagegen bei der Traubensäure nicht. Bei dem Natriumammoniumsalz der Weinsäure fand er in der Tat diese Hemiedrie. Bei dem Salz der Traubensäure aber erhielt er auffallenderweise ebenfalls hemiedrische Formen, und zwar sowohl rechts- als linkshemiedrische. „Ich trennte“, so schilderte Pasteur seine Entdeckung, „sorgfältig die rechtshemiedrischen Krystalle von den linkshemiedrischen und beobachtete die Lösungen beider, jede für sich, im Polarisationsapparat. Da sah ich mit ebenso großer Überraschung wie Freude, daß die rechtshemiedrischen Krystalle die Polarisationssebene nach rechts, die linkshemiedrischen nach links ablenkten und daß, wenn ich eine gleiche Menge beider Krystalle nahm, die aus ihnen gemischte Lösung für das Licht inaktiv blieb durch gegenseitige Kompensation der beiden gleichen, aber im entgegengesetzten Sinne wirkenden Drehungen.“

Dieser Entdeckung Pasteurs folgten dann eine Reihe von Darstellungsmethoden optisch aktiver Stoffe, zu denen auch die biologisch so hochbedeutungsame Spaltung durch Pilze gehörte. Der nächste grundlegende Schritt auf diesem Gebiete war dann die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Racemate und Konglomerate.

Die Erklärung für den oben geschilderten scheinbaren Widerspruch ist leicht. Jede aktive Substanz kann in zwei entgegengesetzt drehenden optischen Isomeren auftreten, die sich bei einer Synthese in gleichen Mengen bilden müssen, da kein Grund vorliegt, weshalb die eine Modifikation in größerer Menge als die andere entstehen sollte. Eine solche Vereinigung zweier entgegengesetzt drehender optischer Isomeren nennt man *racemisches Gemisch*, ein Name, der auf den ersten bekannten Fall dieser Art hinweist, auf die Vereinigung der beiden Weinsäuren zu Traubensäure. Indessen bildet sich nicht stets ein solcher Racemkörper bei der Vereinigung optischer Isomere, vielmehr bleiben häufig beide Isomere unverändert nebeneinander existenzfähig, und es entsteht beim Auskrystallisieren aus einer Lösung nicht ein Racemkörper, sondern ein sog. *Konglomerat*. Auch dieses ist natürlich inaktiv, da es keinen Überschuß des einen oder andern Isomeren enthält, und es entsteht deshalb die Frage, wie man imstande ist, einen Racemkörper und ein inaktives Konglomerat voneinander zu unterscheiden.

Hierzu stehen zwei Methoden zur Verfügung. Die erste beruht auf der Beobachtung der Schmelzkurven. Wir sahen früher (S. 155), daß der Schmelzpunkt eines Stoffes durch Zusatz von geringen Mengen eines anderen herabgedrückt wird. Da nun ein Racemkörper

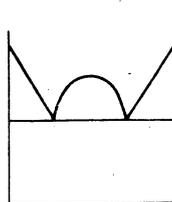


Abb. 86.

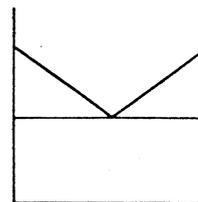


Abb. 87.

gegenüber den ihn zusammensetzenden Isomeren als ein selbständiger Stoff zu betrachten ist, so wird durch Hinzumischen einer der aktiven Komponenten zu dem reinen Racemkörper der Schmelzpunkt sinken, wie es Abb. 86 zeigt. In den Abb. 86 und 87 stellt die Ordinate die Schmelztemperatur, die Abszisse die Mischung der beiden Substanzen dar. In Abb. 86 ist bei der Mischung gleicher Teile ein Maximum des Schmelzpunktes, in Abb. 87 dagegen ein Minimum.

Dagegen stellt ein Konglomerat eine Mischung dar, die durch Hinzufügen eines der Isomeren sich einem einheitlichen Körper wieder annähert. Ihr Schmelzpunkt muß deshalb steigen und das Bild der Abb. 87 aufweisen.

Die zweite Methode, einen Racemkörper von einem Konglomerat zu unterscheiden, bedient sich der Untersuchung ihrer Löslichkeitskurven. Stellt man von beiden eine gesättigte Lösung her, so ist bei einem Racemkörper die Lösung offenbar noch imstande, eine der aktiven Komponenten aufzulösen. Falls jedoch ein Konglomerat vorliegt, so ist die Lösung an jeder der beiden Komponenten bereits gesättigt, und sie vermag keinen neuen Stoff mehr aufzunehmen. Je nachdem ob also die gesättigte Lösung durch Zusatz einer der Komponenten aktiv wird oder nicht, liegt ein Racemat oder ein Konglomerat vor.

Der Vollständigkeit wegen wollen wir noch hinzufügen, daß noch eine dritte Form möglich ist, in der äquimolekulare Mengen optischer Isomere auftreten können, nämlich als pseudoracemische Mischkristalle. Die Isomere sind dann weder chemisch zu einem Racemat vereinigt, noch auch isoliert nebeneinander vorhanden, wie bei einem Konglomerat, sondern sie sind zu Mischkristallen vereinigt, die auf den ersten Blick den Eindruck eines Racemates machen und deshalb pseudoracemische Mischkristalle genannt werden. Auch bei ihnen führt die Beobachtung der Schmelzpunkts- und der Löslichkeitskurve zu einer unzweideutigen Charakterisierung, indessen möge es für hier genügen, die Verwendung dieser Kurven für die Unterscheidung von Racematen und Konglomeraten dargelegt zu haben.

Die Spaltung von Racemkörpern.

Da durch Synthese stets inaktive Stoffe entstehen, so ergab sich sofort mit dem Bekanntwerden der optisch aktiven Körper die Aufgabe, sie künstlich nachzubilden. Es wiederholte sich hier dasselbe, was für die organische Synthese überhaupt gegolten hatte: Man bezweifelte die Möglichkeit, optisch aktive Körper synthetisch darzustellen, und man war längere Zeit der Ansicht, daß es sich hier um Substanzen handle, die ihre typische Eigenschaft nur in den Organismen, unter dem Einfluß einer besonderen Kraft gewinnen können. Aber auch dieses Dogma sollte fallen, als es Pasteur gelang, synthetisch dargestellte inaktive Körper zu spalten und dadurch die Synthese optisch aktiver Stoffe zu erzielen. Pasteur selbst hat freilich lange Zeit daran festgehalten, daß zur Asymmetrie befähigte Moleküle nur im Organismus entstehen können. Damals war die Weinsäure noch nicht synthetisch dargestellt. Als es dann aber gelang, nicht nur die Weinsäure, sondern auch zahlreiche andere asymmetrische Stoffe durch Synthese zu erzeugen und in ihre Komponenten nach den Pasteurschen Methoden zu spalten, konnte an der Möglichkeit, auch außerhalb des Organismus asymmetrische Moleküle herzustellen, kein Zweifel mehr sein. Trotzdem ist das Problem der Synthese eines optisch aktiven Stoffes noch nicht als restlos gelöst zu betrachten.

Um dies zu verstehen, wollen wir zunächst die bisher verwendeten und in ihrer Mehrzahl bereits von Pasteur benutzten Methoden zur Darstellung optisch aktiver Körper besprechen. Als solche Methoden kommen in Betracht:

1. Die spontane Zerlegung eines Racemkörpers in die beiden Komponenten, die dann durch einfaches Auslesen voneinander getrennt werden.

Für die praktische Darstellung optisch aktiver Stoffe ist diese Methode von keinerlei Bedeutung, wohl aber interessiert sie von allgemein theoretischem

Standpunkt aus. Ähnlich nämlich wie bei der Umwandlung von wasserfreiem Natriumsulfat in Glaubersalz, hängt die Eigenschaft eines Stoffes, sich aus seiner Lösung als Racemat oder als Konglomerat auszuschcheiden, eng mit der Lösungskurve dieser beiden Formen zusammen. Aus einer Lösung scheidet sich der schwerer lösliche Stoff zuerst aus und so wird, je nachdem ob das Racemat oder das Konglomerat schwerer löslich ist, beim Auskrystallisieren aus einer inaktiven Lösung sich das eine oder das andere bilden. Und falls die Lösungskurven sich in irgendeinem Temperaturpunkt überkreuzen (Abb. 88), so wird der betreffende Punkt die Eigenschaften eines Übergangspunktes haben. (Vgl. S. 138.) Es wird also unterhalb der betreffenden Temperatur z. B. das Konglomerat und oberhalb das Racemat sich ausscheiden. Dies ist der Fall beim Natriumammoniumtartrat. Unterhalb 27° erhält man beide Komponenten nebeneinander, oberhalb 27° dagegen ist es nicht möglich, das Konglomerat zu erhalten, da sich das Racemat ausscheidet. Das Umgekehrte ist beim Rubidiumtartrat der Fall, welches bei 40° einen Übergangspunkt in der Weise hat, daß unterhalb 40° sich Racemat, oberhalb 40° dagegen Konglomerat bildet. Dem entspricht, wie Abb. 88 zeigt, daß unterhalb 40° das Racemat das schwerer lösliche ist (Kurve BA), oberhalb 40° dagegen das Konglomerat (Kurve A'C).

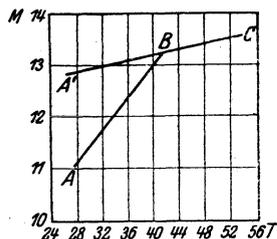
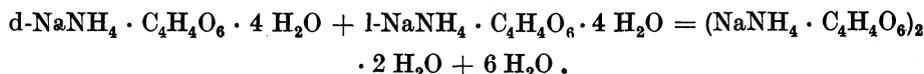


Abb. 88.

Die Kenntnis des Übergangspunktes ist wichtig, falls man die Methode der mechanischen Auslese zur Trennung der optischen Antipoden verwerten will. Denn es ist offenbar aussichtslos, bei einer Lösung von Natriumammoniumtartrat oberhalb 27° diese Methode anzuwenden. Die Bestimmung des Übergangspunktes wird nun dadurch ermöglicht, daß infolge der stattfindenden chemischen Umsetzung eine erhebliche Volumänderung der Substanz eintritt. Bei der Umwandlung des Konglomerates des Natriumammoniumtartrats in Racemat werden z. B. 6 Moleküle Wasser frei nach der Formel:



Erhitzt man also das Konglomerat, so wird sich sein Volumen infolge der Temperaturerhöhung kontinuierlich vergrößern, aber beim Übergangspunkt tritt plötzlich eine diskontinuierliche, bedeutend erhöhte Volumvermehrung ein. Indem man also beobachtet, an welcher Stelle der Ausdehnungskurve eine Unstetigkeitsstelle liegt, kann man die Lage des Übergangspunktes mit aller Schärfe bestimmen.

Auch ist der Übergangspunkt in dem vorliegenden Fall als ein scheinbarer Schmelzpunkt charakterisiert. Die 6 Moleküle freiwerdenden Wassers lösen das entstandene Racemat auf, und es erweckt den Anschein, als ob das Konglomerat bei 27° geschmolzen wäre. Ähnliches findet ja auch beim Umwandlungspunkt des Natriumsulfates statt.

2. So interessant die besprochenen Verhältnisse vom theoretischen Gesichtspunkte aus sind, praktisch ungleich bedeutsamer ist die zweite Spaltungsmethode, die auf der verschiedenen Löslichkeit sog. diastereomerer Körper beruht.

Optische Antipoden bezeichnet man auch als zueinander enantiomorph. Enantiomorphie kann aber im allgemeinen nur da vorliegen, wo ein einziges aktives Kohlenstoffatom im Molekül vorhanden ist. Beide enantiomorphe

Körper sind dann in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften vollkommen identisch, außer in der Richtung der optischen Drehung und in der Form ihrer Krystalle. Diese Identität der Eigenschaften verschwindet aber, sobald noch ein zweites aktives Kohlenstoffatom im Molekül vorhanden ist. Wenn z. B. ein rechtsdrehendes Atom das eine Mal mit einem rechtsdrehenden, das andere Mal mit einem linksdrehenden kombiniert ist, so sind die entstandenen Verbindungen offenbar nicht mehr Spiegelbilder voneinander, wie es bei enantiomorphen Körpern der Fall ist, sondern der ganze Bau der Moleküle ist verschieden geworden, und es werden deshalb mehr oder weniger große Unterschiede in den physikalischen Konstanten und in den chemischen Reaktionen sich einstellen. Auf Grund dieser Unterschiede aber muß es möglich sein, solche diastereomere Körper voneinander zu trennen. Auf diese Weise gelingt es dann, einen Racemkörper mit Hilfe eines bereits aktiven Stoffes in seine Komponenten zu zerlegen.

Als bequemste Eigenschaft, durch die diastereomere Körper voneinander unterschieden sind, erweist sich ihre Löslichkeit, und in der Tat beruht darauf die praktisch wichtigste Methode, die wir zur Darstellung optisch aktiver Stoffe besitzen. Dabei kommt alles darauf an, den zu spaltenden Körper mit einem geeigneten anderen, bereits aktiven Stoff zu einer diastereomeren Verbindung zu kombinieren. Zur Spaltung von racemischen Säuren verwendet man am einfachsten aktive Basen, z. B. Brucin, Morphin und andere Alkaloide. Für Basen benutzt man umgekehrt aktive Säuren, wie Weinsäure und Bromcamphersulfonsäure. Auch nicht salzartige Verbindungen lassen sich natürlich verwenden, wengleich hierbei die Abtrennung des gewünschten Körpers aus der diastereomeren Substanz größere Schwierigkeiten macht.

3. Praktisch weniger brauchbar als die vorige Methode, die auf der Trennung diastereomerer Körper mit Hilfe ihres physikalisch verschiedenen Verhaltens beruht, ist ein Verfahren, das sich ihrer verschiedenen chemischen Reaktionsfähigkeit bedient. Falls man z. B. *i*-Mandelsäure mit *l*-Menthol verestert, wie es Mc Kenzie und H. B. Thompson¹⁾ getan haben, so erhält man ein Gemisch von *d*-Mandelsäure-*l*-menthylester und *l*-Mandelsäure-*l*-menthylester. Verseift man jetzt wieder, so muß die Verseifungsgeschwindigkeit bei beiden Estern als diastereomerer Verbindungen verschieden groß und bei Unterbrechung der Verseifung vor der vollständigen Zersetzung der Ester infolgedessen die freigewordene Säure optisch aktiv sein. Es entsteht so *d*-Mandelsäure. Aber diese Säure ist nicht optisch rein, und es bedarf einer mehrfachen Wiederholung des Verfahrens, um schließlich zu optisch reiner Säure zu gelangen. Wegen der Umständlichkeit, die das Verfahren dadurch gewinnt, ist es dem zweiten erheblich unterlegen.

4. In besonderen Fällen gut verwendbar ist aber wieder das biochemische Verfahren. Es gewährt zugleich einen tiefen Einblick in die Bedeutung, welches den optisch aktiven Stoffen vom biologischen Standpunkt aus zukommt.

Wenn man nämlich in die Lösung eines Racemkörpers einen Pilz oder eine Bakterienart einträgt, die imstande ist, den betreffenden Körper irgendwie zu verwerten, so findet man in den meisten Fällen, daß nicht beide Komponenten gleich gut verwertet werden, sondern daß eine Auslese stattfindet und nur die eine Komponente zerstört wird. Dadurch bleibt aber die andere Komponente übrig und es ist infolgedessen die eine der optisch aktiven Formen des Racemkörpers gewonnen worden. So wird z. B. durch *Penicillium glaucum* die *l*-Milchsäure zerstört und es läßt sich aus der Lösung die *d*-Milchsäure isolieren.

¹⁾ Mc Kenzie u. H. B. Thompson, Journ. Chem. Soc. 91, 789 (1907).

Die Aufklärung dieses eigentümlichen Verhaltens der Organismen ist nun wesentlich gefördert worden durch die Entwicklung der Lehre von den Fermenten. Es ist bekannt, daß die wichtigsten chemischen Vorgänge in der lebenden Zelle unter der Mitwirkung von Fermenten verlaufen, und es hat sich gezeigt, daß auch Fermente das beschriebene Verhalten gegenüber Racemkörpern besitzen. Das Gärungsferment der Hefe vermag nur die natürliche d-Glucose zu vergären, nicht aber die synthetisch gewonnene l-Glucose. Und ebenso sind die Fermente des Pankreassaftes nur imstande¹⁾, aus natürlich vorkommenden Aminosäuren hergestellte Polypeptide aufzuspalten, nicht dagegen die ihrer optischen Antipoden. Es reiht sich deshalb der Spaltungsmethode der Racemkörper durch Organismen als mit ihr identisch und sie kausal erklärend an die Spaltungsmethode mit Hilfe von Fermenten.

Man spricht von Spezifität der Fermente und bezeichnet damit die genaue gegenseitige Anpassung, die zwischen dem Ferment und seinem Substrat vorhanden ist. (Näheres darüber S. 363.) Hier interessiert uns daran vor allem, daß man aus dieser Spezifität mit großer Wahrscheinlichkeit auf die optische Aktivität der Fermente selber zurückschließen kann. Nimmt man nämlich an, wie es die moderne Fermentlehre tut, daß zwischen Ferment und Substrat eine Bindung entsteht, so würden sich, falls das Ferment optisch aktiv ist, zwei diastereomere Körper bilden, die dann einer verschieden schnellen Umwandlung unterliegen. Auf diese Weise wäre die optische Spaltung durch Organismen und Fermente in engsten Zusammenhang gebracht zu der dritten oben besprochenen Spaltungsmethode.

5. Die jetzt noch zu behandelnden Methoden haben bisher noch keine Bedeutung gewonnen für die präparative Chemie, um so größere aber für die theoretische Bearbeitung der Probleme der optischen Aktivität. Zunächst lag es nahe, zu versuchen, ob nicht andere chemisch wohl definierte Stoffe imstande sind, dieselbe Wirkung wie Fermente hervorzurufen, d. h. in kleinen Mengen als Katalysatoren aus einem Racemkörper einen optisch aktiven zu erzeugen. Wenn sich nämlich allseitig die Auffassung Bredigs bestätigen sollte, daß Fermente in allen ihren Wirkungen sich durch geeignete Stoffe ersetzen lassen, so mußte dies auch für die vorliegende Frage gelten. Und in der Tat, wenn man inaktive Camphocarbonsäure durch Erhitzen mit Chinin als Katalysator in Kohlendioxyd und Campher zersetzt, so zerfällt die l-Säure um 46% schneller als die d-Säure. Mit Chinoidin dagegen zersetzt sich umgekehrt die d-Säure schneller²⁾. Damit ist die Möglichkeit einer katalytischen Spaltung eines Racemkörpers bewiesen.

6. Sowohl vom chemischen wie auch vom biologischen Standpunkt aus ist es von Interesse, ob sich nicht optisch aktive Kohlenstoffatome auch direkt bei einer Synthese erzielen lassen. In den bisher geschilderten Fällen waren nämlich stets schon die aktiven Moleküle nebeneinander vorhanden und mußten nur auf irgendeine Weise voneinander getrennt werden. Schon E. Fischer wies aber darauf hin, daß ein bereits vorhandenes aktives Kohlenstoffatom imstande sei, ein neuentstehendes sofort als aktives entstehen zu lassen und dadurch eine asymmetrische Synthese zu erzielen. Marckwald gelang dann die erste wirkliche asymmetrische Synthese, und später hat vor allem Mc Kenzie³⁾ mit seinen Schülern zahlreiche solche Synthesen durchgeführt.

¹⁾ Vgl. E. Fischer u. E. Abderhalden, loc. cit.

²⁾ Fajans, Zeitschr. f. physikal. Chemie **73**, 25.

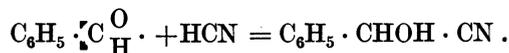
³⁾ Al. Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. **87**, 1373 (1905).

So hat er l-Menthylbrenztraubensäureester mit Aluminiumamalgam reduziert zum Ester der Milchsäure.



Durch diese Reduktion entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, das der Milchsäure. Unter dem Einfluß des aktiven Menthols entstehen aber nicht gleiche Mengen von d- und l-Milchsäure, wie sonst bei Synthesen, sondern die Menge der l-Milchsäure überwiegt.

7. Solche asymmetrischen Synthesen lassen sich ebenfalls unter dem Einfluß von Katalysatoren erzielen, und zwar sowohl durch Fermente wie auch durch chemisch wohl definierte Körper. Die fermentative asymmetrische Synthese hat als erster Rosenthaler¹⁾ ausgeführt, indem er an Benzaldehyd vermittels Emulsin Blausäure anlagerte.



Durch Verseifen des Nitrils erhielt er optisch aktive Mandelsäure. Bredig und Fiske²⁾ haben dann gezeigt, daß man das Emulsin durch Chinin oder Chinidin ersetzen kann und ebenfalls aktive Mandelsäure erhält.

Die Konfiguration und die Waldensche Umkehrung.

Trotz dieser zahlreichen Methoden, optisch aktive Körper darzustellen, ist die asymmetrische Synthese, wie oben erwähnt, noch keineswegs als restlos gelöst zu betrachten. Bei allen erwähnten Verfahren bedarf man nämlich eines andern bereits aktiven Stoffes. Die Versuche, eine optische Totalsynthese zu erzielen, sind dagegen bisher gescheitert. Damit aber zugleich ist es noch vollkommen in Dunkel gehüllt, wie in der Natur die ersten aktiven Stoffe entstanden sein mögen. Nachdem einmal solche Stoffe vorhanden sind, ist die Schaffung neuer aktiver Moleküle unschwer zu erklären. Fermentative asymmetrische Synthese ist wahrscheinlich das Hauptverfahren, dessen sich die Organismen bedienen, und es ist anzunehmen, daß bereits die Synthese der Stärke aus der Kohlensäure unter dem Einfluß des Chlorophylls nach diesem Typus verläuft. Wie aber die ersten aktiven Stoffe entstanden sind, ob unter dem Einfluß des natürlichen, polarisierten Lichtes oder unter dem Einfluß der magnetischen Kräfte der Erde oder gar infolge spontaner Zerlegung racemischer Körper und Fortführung der Spaltungsprodukte durch den Wind, ist zur Zeit in keiner Weise zu beantworten. Erst eine wirklich durchgeführte optische Totalsynthese wird uns diesen Fragen näherführen und zugleich weitere Aufklärung verschaffen über die eigentliche Bedeutung, die der optischen Aktivität unter biologischem Gesichtspunkte zukommen mag.

Es ergeben sich aber für die Biochemie noch eine Reihe wichtiger anderer Probleme aus der optischen Aktivität. Wir haben früher erörtert, was man unter der Konstitution eines Stoffes zu verstehen hat. Falls man nun bei dem strukturellen Bau eines Moleküls auch die räumliche Anordnung der Atome berücksichtigen will, so spricht man von der Konfiguration des Moleküls. Dadurch entsteht die Aufgabe der Konfigurationsbestimmung. Diese ist stets relativer Natur, da man von einem bestimmten Stoffe z. B. d-Glucose ausgehen muß und feststellt, welcher andere aktive Körper, welche Weinsäure z. B. aus

¹⁾ Rosenthaler, Biochem. Zeitschr. **14**, 238 (1908).

²⁾ Bredig u. Fiske, Biochem. Zeitschr. **46**, 7 (1912).

der d-Glucose sich bildet. Es werden also durch die Konfigurationsbestimmung alle aktiven Stoffe in zwei Reihen geteilt, deren einzelne Glieder genetisch miteinander in Zusammenhang stehen und deshalb nach E. Fischers Vorschlag mit dem gleichen Zeichen d- oder l- bezeichnet werden, ohne Rücksicht auf ihr wirkliches Drehungsvermögen. Biologisch ist dann die eine dieser Reihen die der natürlich vorkommenden Verbindungen, während die andere aus ihren Spiegelbildern gebildet wird.

Indessen stellen sich der Konfigurationsbestimmung in der Durchführung zahlreiche Schwierigkeiten in den Weg, deren größte und eigentümlichste mit der sog. Waldenschen Umkehrung zusammenhängt. Es handelt sich dabei um folgendes: Wenn man d-Brompropionsäure mittels Ammoniak in Alanin überführt, so erhält man d-Alanin¹⁾. Dies läßt sich leicht wieder mit Nitrosylbromid in Brompropionsäure verwandeln, aber merkwürdigerweise erhält man den optischen Antipoden des Ausgangsmateriales, die l-Brompropionsäure. Es hat eine optische Umkehrung stattgefunden. Das Rätselhafte dieses Vorganges wird noch erhöht, wenn man andere derartige Umsetzungen studiert. So fand Walden, der als erster auf diese Erscheinungen aufmerksam machte, daß bei der Behandlung von l-Chlorbernsteinsäure mit Silberoxyd l-Äpfelsäure, bei der Behandlung mit Ätznatron hingegen d-Äpfelsäure entsteht. Je mehr Erfahrungen man über die Waldensche Umkehrung gesammelt hat, um so mehr haben sich die Verhältnisse kompliziert. Selbst die Wahl des Lösungsmittels kann nach den neuesten Arbeiten auf die Drehungsrichtung der erhaltenen Körper von Einfluß sein. Aber so unerklärt dies alles auch vorläufig noch ist, so steht doch fest, daß wir auf diese Art in der Lage sind, einen tieferen Einblick als sonst in die Vorgänge zu tun, die sich bei chemischen Substitutionen abspielen. Die optische Aktivität bietet sich uns dabei als ein überaus empfindliches und leicht zu bestimmendes Kriterium dar, nur müssen wir erst besser imstande sein, dieses Kriterium für die Deutung der sich abspielenden Reaktionen nutzbar zu machen. Auf der anderen Seite aber lehrt uns die Waldensche Umkehrung, wie vorsichtig wir bei den Konfigurationsbestimmungen verfahren müssen, da sehr leicht solche Umkehrungen zu einer gänzlich falschen Konfigurationsbestimmung verleiten können.

Die weitere Verfolgung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms gehört in die organische Chemie. Hier, wo uns nur die allgemeinen Grundlagen interessieren, wollen wir nur so viel noch erwähnen, daß mit dem Auftreten mehrerer asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül die Zahl der Stereoisomeren schnell anwächst. Bei n asymmetrischen Atomen ergeben sich 2^n Stereoisomere. Die Tatsachen haben bisher alle Folgerungen aus der van 't Hoff-Le Belschen Theorie auf das beste bestätigt und insbesondere die Forschungen Emil Fischers über Kohlehydrate sind der beste Beweis für die Richtigkeit der entwickelten Ansichten.

Aber auch andere Atome als das Kohlenstoffatom sind befähigt, optisch aktive Verbindungen zu liefern. Als solche kommen in Betracht Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Selen, Zinn, Kobalt u. a. Stets gilt der Satz, daß solche Moleküle zur Aktivität befähigt sind, die in zwei Formen auftreten können, die sich wie Spiegelbilder zueinander verhalten und räumlich sich nicht miteinander decken lassen. Es ist klar, daß man hierdurch ein Mittel hat, die Vorstellungen, die man sich über den inneren Bau der Moleküle aus anderen Voraussetzungen heraus gebildet hat, wirksam zu kontrollieren. Während beim Kohlenstoff ein Tetraeder sich als das zweckmäßigste Atommodell erwies, erhält man

¹⁾ E. Fischer und O. Warburg. Ann. der Chem. **340**, 123 (1905).

bei Elementen, die 6 Valenzen betätigen, das Oktaeder als das wahrscheinlichste Modell. Nun hat Werner¹⁾ beim Kobalt Verbindungen hergestellt von der

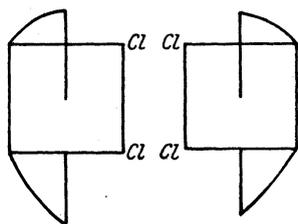


Abb. 89.
Nicht deckbare Cis-Formen.

Formel $\text{Co} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{Äthylendiamin})_2 \end{matrix}$. Durch je ein Äthylendiamin sind hier zwei Valenzen des Oktaeders besetzt. Dabei können, wie die Abb. 89 u. 90 zeigen, zwei Fälle eintreten. Wenn die beiden Chloratome in der sog. Trans-Stellung stehen, so sind keine Spiegelbildisomere möglich. Solche Verbindungen haben sich in der Tat auch nicht spalten lassen. Wohl aber solche, bei denen die Chloratome in Cis-Stellung sich befinden. Dann nämlich können die beiden

skizzierten Formen auftreten, die sich nicht miteinander zur Deckung bringen lassen und sich wie Spiegelbilder verhalten. Die Drehungen der so erhaltenen Verbindungen sind außerordentlich hoch, es treten Molekulardrehungen von 600–800° auf. Ja, in letzter Zeit ist es Werner gelungen, eine aktive Verbindung des Kobalts zu erhalten, die eine Molekulardrehung von 47610° hat, und die noch deshalb besonders merkwürdig ist, weil nicht nur das Zentrum der Asymmetrie ein anorganisches Element ist, sondern auch sämtliche Substituenten frei von Kohlenstoff sind. Sie hat die Zusammensetzung

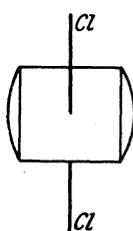


Abb. 90.
Trans-Form
(vgl. oben).

$[\text{Co} \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{pmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3 \text{Br}_6$.

Mit ihr ist es restlos gelungen, die raumchemischen Vorstellungen, die auf organischem Gebiete ihren Ausgangspunkt genommen haben, auch auf das rein anorganische Gebiet zu übertragen.

Neuere Gesichtspunkte.

Unter dem Zeichen ähnlicher Bemühungen steht überhaupt die neuere Entwicklung der Strukturchemie. Mehr und mehr tritt das Bestreben hervor, die Strukturchemie, die auf organischem Gebiete so glänzende Erfolge erzielt hat, auch für die anorganische Chemie nutzbar zu machen. Bevor wir aber auf die hierbei geschaffenen Vorstellungen eingehen, wollen wir noch mit wenigen Worten die Richtung skizzieren, welche die Strukturchemie auf organischem Gebiete weiterhin genommen hat.

Der Wert der Strukturformeln liegt ausschließlich in den Diensten, die sie uns zur Aufklärung der Reaktionsfähigkeit der Stoffe leisten können. Nun hat sich aber bei einer Reihe von Stoffen gezeigt, daß ihre Reaktionen sich nicht durch ein starres, unveränderliches Formelbild erklären lassen, sondern daß sie nach zwei deutlich voneinander verschiedenen Formeln reagieren. So z. B. der Acetessigester nach den beiden Formeln



¹⁾ A. Werner, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **47**, 3087 (1914).

Von beiden Stoffen sind Derivate darstellbar, sowohl von der Ketoform I, wie auch von der Enolform II. Solche Stoffe nennt man *tautomer*. Ihre einzelnen Komponenten sind *desmotrope* (*δεσμός* Bindung, *τρέπew* ändern). Beim Acetessigester lassen sich beide Komponenten in reinem Zustand gewinnen. Vor allem ist aber bedeutsam, daß sich auf die tautomeren Verbindungen die Gesichtspunkte der Reaktionskinetik anwenden lassen. Es treten nämlich bei desmotropen Stoffen Gemische auf, die Knorr¹⁾ *allelotrope* nennt. In ihnen stehen beide Desmotrope miteinander im Gleichgewicht, und falls der eine Stoff bei einer Reaktion beteiligt ist, lagert sich der andere nach den Regeln des chemischen Gleichgewichtes in diesen um. Ja, es können unter Umständen beide Desmotrope gleichzeitig reagieren und dadurch stattfindende Nebenreaktionen eine Erklärung finden.

Aber nicht nur was die Starrheit der Formelbilder anlangt, sondern mehr noch hinsichtlich der Starrheit und Gleichmäßigkeit der einzelnen Valenzbindungen sucht man über die alten Vorstellungen hinaus zu neuen zu gelangen, die sich den tatsächlich vorhandenen Verhältnissen in höherem Maße anpassen. Mit Recht betrachtet man es nicht als gleichgültig, durch welches Atom oder durch welche Atomgruppe eine Valenz des Kohlenstoffatoms abgesättigt ist, und man stellt durch sorgfältige Einzelstudien fest, welchen Einfluß die verschiedenen Gruppen aufeinander ausüben. Dabei kommt man zum Teil wieder auf die verlassene elektrochemische Theorie zurück, indem man positive und negative Atome und Gruppen unterscheidet. Als negativ erweisen sich besonders die ungesättigten Gruppen, wie C = O, C = C und ähnliche. Unter ihrem Einfluß nehmen Wasserstoffatome, die sich an benachbarten Atomen befinden, sauren Charakter an, z. B. in Verbindungen wie $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ oder $-\text{COCH}-\text{CO}-$. Indessen liegt es in der Natur der Sache, daß weitgehende

|
H

Verallgemeinerungen zur Zeit noch nicht möglich sind, zumal auch die raumchemischen Beziehungen der Atome zueinander dauernd berücksichtigt werden müssen. Es scheint uns aber ein großer Fortschritt gerade darin zu liegen, daß man überhaupt begonnen hat, diese Probleme in Angriff zu nehmen und der Vielseitigkeit der organischen Reaktionen gerecht zu werden, ohne sich, wie früher, mit einer schematischen und auf die Dauer hemmenden Vereinfachung in der Theorie zu begnügen, die in Wirklichkeit gar nicht existiert.

Probleme der anorganischen Chemie.

Ähnliche Bestrebungen charakterisieren auch die moderne anorganische Chemie. Scheinbar für den Anfänger leichter verständlich als die organische Chemie, bietet sie in der Tat erheblich größere Schwierigkeiten, hauptsächlich deshalb, weil der Begriff der konstanten Valenz hier nicht durchführbar ist. Aber auch sonst haben eine große Anzahl von Gesichtspunkten zu einer Reform der alten Auffassungen hingedrängt.

Wir wollen im Anschluß an A. Werner²⁾, dem wir die entscheidenden Arbeiten auf diesem Gebiete verdanken, einige dieser Gesichtspunkte hervorheben.

Zu allererst wäre da auf die Schwierigkeit hinzuweisen, welche von jeher in der Existenz der Molekülverbindungen gelegen hat. Abgesehen näm-

¹⁾ L. Knorr, O. Rothe u. H. Averbek, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 44, 1147 (1911).

²⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig.

lich von jenen Verbindungen, die durch die gewöhnlichen Valenzformeln darstellbar sind, gibt es eine große Zahl von Substanzen, die sich dem Valenzschema nicht einfügen wollen. Hierzu gehören alle Verbindungen, die Krystallwasser enthalten. Ihnen an die Seite zu stellen sind Verbindungen, die durch Anlagern von Äther, Alkohol, auch von Phosphorpentachlorid und vielen anderen Molekülen entstehen. Ferner sind hierzu die Doppelsalze zu rechnen, sowie Verbindungen in der Art der Salze der Platinchlorwasserstoffsäure $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$. Zur Zeit, als die Valenzchemie geschaffen wurde, kannte man nur verhältnismäßig wenige solcher Verbindungen, und man half sich, um ihre Existenz zu begründen, mit der Annahme, daß hier nicht die Affinitätskräfte der einzelnen Atome ins Spiel träten, sondern daß sich die Moleküle als ganze verbänden. Eine innere Berechtigung hatte diese Erklärung aber nicht, da sich die Molekülverbindungen in nichts von den anderen chemischen Verbindungen unterscheiden. Ihr Vorhandensein ist deshalb ein wichtiger Antrieb für die Ausbildung neuer Auffassungen geworden, um so mehr, als ihre Zahl inzwischen nahezu unübersehbar geworden ist.

Weiter war es notwendig, bessere Erklärungen für die komplexen Verbindungen zu schaffen. Hiermit bezeichnet man solche Substanzen, in denen bestimmte Atomgruppen nicht mehr ihre normalen Eigenschaften haben, sondern auf irgendeine Art verborgen scheinen. So z. B. gibt es Verbindungen des Platins und des Kobalts, in welchen Chlor enthalten ist, ohne daß es mit Silbernitrat fällbar ist. In anderen ist ein Teil des Chlors fällbar, ein anderer Teil komplex gebunden. Bekannt ist die komplexe Bindung sowohl des Eisens wie auch der Blausäure in der Ferrocyanwasserstoffsäure. Auch diese Erscheinungen galt es, in das allgemeine Bild einzuordnen.

Damit im Zusammenhang steht die Forderung, zahlreiche Isomerien zu erklären, die sich auf den verschiedensten Gebieten auch der anorganischen Chemie ergeben haben. Um nur ein Beispiel herauszugreifen, erwähnen wir,

daß es zwei Verbindungen von der Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_5$ gibt, die sich dadurch unterscheiden, daß bei der einen die NO_3 -Gruppe ionisiert ist, bei der anderen die SO_4 -Gruppe. Auch sahen wir oben bereits, daß in der anorganischen Chemie ebenfalls Stereoisomere und optisch aktive Stoffe vorkommen. Für alles dieses war innerhalb der alten Anschauungen kein Raum.

Ganz besonders aber hat bei der Ausbildung neuer Vorstellungen die Aufgabe mitgewirkt, zu einer übersichtlichen Klassifikation der anorganischen Verbindungen zu gelangen und Beziehungen zwischen den verschiedenen Substanzen zu gewinnen, die ihre natürliche Verwandtschaft stärker hervortreten lassen und künstliche Unterschiede der Betrachtung beiseite schieben. Wie wir bald sehen werden, spielen dabei die Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalze, die immer noch eine gewisse Ausnahmestellung eingenommen haben, eine Rolle.

Schließlich ist noch die eigentümliche Tatsache zu erwähnen, daß bei einer bestimmten Gruppe von Verbindungen die Zahl vier, bei einer anderen die Zahl sechs häufig wiederkehrt. So sind z. B. zahlreiche Verbindungen des Platins, des Kobalts, des Chroms, des Eisens, des Aluminiums, des Siliciums und anderer Elemente so gebildet, daß sie in direkter, nicht ionisierter Bindung mit dem Zentralatom sechs Gruppen enthalten, z. B.



Diese außerordentlich merkwürdige Erscheinung ist zu verbreitet, als daß ihr nicht eine tiefere Ursache zugrunde liegen sollte.

Die Theorie der wechselnden Valenzen und die Verbindungen erster Ordnung.

Auf Grund aller dieser Befunde hat Werner den Begriff der chemischen Affinitäten und Valenzen in neuer Weise festgestellt. Die chemischen Affinitäten sind nach ihm nicht als gerichtete Einzelkräfte anzusehen, die zur konstanten Natur eines Atoms gehören, sondern sie sind abhängig von der Art der aufeinander reagierenden Stoffe. Es gibt also keine konstante Valenz, vielmehr wechselt sie von Fall zu Fall. Darin liegt zugleich ausgesprochen, daß die Affinitäten nicht als elektrochemische Kräfte vorgestellt werden dürfen, da diese die wechselnden und individuellen Äußerungen der chemischen Kräfte nicht erklären können. Wohl können Elektronen mit den Atomen verbunden sein und dadurch elektrische Kräfte überdies eine Rolle spielen, wie bei den Elektrolyten. Die eigentlich chemische Kraft ist aber besonderer Natur und vorläufig nicht auf eine andere Kraft zurückzuführen.

Werner hat ein Modell entworfen, wie er sich die Wirkung der Affinitäten vorstellt. Da dies Modell den Gegensatz gegen die gerichteten Einzelkräfte der früheren Theorien anschaulich darstellt, so wollen wir es kurz schildern. Werner denkt sich nämlich das chemische Atom in Gestalt einer Kugel, ohne daß übrigens die Wahl dieses speziellen Körpers für das Folgende von irgendwelcher Bedeutung ist. Die chemische Affinität wirkt gleichmäßig vom Zentrum aus nach allen Seiten und durch ein anderes Atom wird ein bestimmter Betrag dieser Affinität in der Weise gebunden, daß ein Teil der Oberfläche der Kugel belegt wird. Je nachdem, ob nun ein großer oder ein kleiner Teil der Oberfläche frei bleibt, ist das Atom imstande, noch weitere Valenzen zu betätigen oder nicht. Es ist in verschiedenem Grade gesättigt. Als Hauptvalenzen sind dann jene zu bezeichnen, die genau wie früher durch die Zahl der äquivalenten Wasserstoffatome meßbar sind. Jedes Atom hat gegenüber einem anderen eine maximale Hauptvalenzzahl, ist aber imstande, auch eine geringere Zahl von Hauptvalenzen zu betätigen, wie sich z. B. bei den Chloriden des Molybdäns oder den Oxyden des Mangans zeigt:

Molybdän: MoCl_5 , MoCl_4 , MoCl_3 , MoCl_2 .

Mangan: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 .

Die so entstandenen Verbindungen sind die erster Ordnung. Zu ihnen gehören z. B. NaCl , Na_2O , CaO , CCl_4 , SO_3 , ZnS und zahlreiche andere. Wie diese wenigen Beispiele bereits zeigen, können sie, ebenso wie die Verbindungen höherer Ordnung, ionisiert sein (NaCl) oder nicht (CaO). Die Elektronenwanderung, die einer solchen Ionisierung entspricht, soll aber, wie bereits angedeutet, ein von dem chemischen verschiedenen zweiter Vorgang sein, der, je nach der Natur der sich bindenden Atome, eintreten oder unterbleiben kann. Dabei scheint es, daß die Ionisierung bereits in den festen Stoffen vorhanden ist, nicht also erst durch die Auflösung der Verbindung in einem Lösungsmittel hervorgerufen wird. Denn falls man trockne Kobaltiakverbindungen, die ionogen gebundenes Chlor enthalten, mit konz. Schwefelsäure übergießt, so tritt sofort Salzsäure aus, während andere Kobaltiake, in denen das Halogen nicht ionogen gebunden ist, keine Salzsäure entwickeln.

Die Nebenvalenzen und die Verbindungen zweiter Ordnung.

Die ganze Tragweite der neuen Theorie tritt aber erst hervor, wenn wir betrachten, in welchem Sättigungszustande sich die Atome in den Verbindungen erster Ordnung befinden.

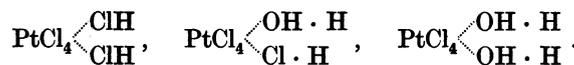
Da die Valenzen keine gerichteten Einzelkräfte sind, so werden selbst in den maximal gesättigten Verbindungen die Affinitätskräfte nicht vollständig gegeneinander ausgeglichen sein, sondern es werden mehr oder weniger große Anteile frei bleiben. Bildlich gesprochen werden Teile der Kugeloberfläche nicht bedeckt sein, und infolgedessen die Verbindungen erster Ordnung noch sehr wohl die Fähigkeit haben, gewisse, wenn auch schwächere Kräfte zu entfalten. Diese Kräfte sind die Nebenvalenzen. Auch sie wirken von Atom zu Atom, aber im Unterschied zu den Hauptvalenzen vermögen sie selbst dann noch aufzutreten, wenn nach den alten Vorstellungen die Affinitätskräfte der Atome erschöpft sind. Im Prinzip sind die Nebenvalenzen natürlich nicht von den Hauptvalenzen unterschieden, da sie ja alle Teile der einen gemeinsamen Affinität des Atoms sind, vielmehr ist das Verhältnis so zu denken, daß die Nebenvalenzen diejenigen Kräfte sind, die nach Absättigung der Hauptvalenzen übrigbleiben. Ihre Bindungsfähigkeit ist deshalb in der Regel zwar schwächer als die der Hauptvalenzen, aber die durch ihre Wirkung entstehende Mannigfaltigkeit nicht weniger groß.

Durch die Nebenvalenzen erklären sich vor allem die sog. Anlagerungsverbindungen, zu denen u. a. die alten Molekülverbindungen gehören, aber auch zahlreiche, sonst durch Hauptvalenzen, wenn auch gezwungen, erklärte Stoffe. Sowohl KCl wie auch $AuCl_3$ sind Verbindungen erster Ordnung. In KCl ist aber das Cl -Atom nicht vollkommen durch das K -Atom abgesättigt, sondern es sind noch Nebenvalenzen frei. Das gleiche gilt für Au in $AuCl_3$. Infolgedessen sind beide Moleküle imstande, trotzdem ihre Hauptvalenzen gesättigt sind, aufeinander zu reagieren und eine „Molekularverbindung“

$ClAu \dots ClK$ zu liefern. Ähnlich sind entstanden Verbindungen wie



Werner nennt sie Halogenosalze und leitet sie ab von den Halogenosäuren, in denen das Kalium durch Wasserstoff ersetzt ist, z. B. $H_2PtCl_6 =$ Platinchlorwasserstoffsäure. Hier finden wir nun bereits eine Erklärung für die Anlagerung von Wassermolekülen. Im Wassermolekül ist der Sauerstoff noch imstande, Nebenvalenzen zu entfalten. So kann eine Verbindung entstehen wie $Cl_3Au \dots O \begin{array}{l} \swarrow H \\ \searrow H \end{array}$. Ja, es kann in der Platinchlorwasserstoffsäure sukzessive der Halogenwasserstoff durch Wasser ersetzt werden, und es entstehen dadurch Verbindungen, die alle den Charakter zweibasischer Säuren haben:



Die dritte Formel entspricht der Verbindung $PtCl_4 \cdot 2H_2O$. Sie ist also ein Platinchlorid, das zwei Moleküle „Krystallwasser“ gebunden enthält. Eine analoge Entstehung wie den Halogenosäuren, deren Salze nebenbei in sehr großer Zahl bekannt sind, kommt den Sauerstoffsäuren zu. Bei der Schwefel-

säure lagern sich $O \begin{array}{c} O \\ \vdots \\ O \end{array} S \dots$ und $\dots O \begin{array}{c} H \\ \vdots \\ H \end{array}$ aneinander und bilden $O \begin{array}{c} O \\ \vdots \\ O \end{array} S \dots O \begin{array}{c} H \\ \vdots \\ H \end{array}$.

Diese primär gebildete Anlagerungsverbindung geht dann allerdings infolge der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs über in $O_2S \begin{array}{l} \swarrow OH \\ \searrow OH \end{array}$, da das eine der leicht

beweglichen Wasserstoffatome eine der Doppelbindungen der Sauerstoffatome auflöst. Worauf es uns hier aber vor allem ankommt, ist die Tatsache, daß auch die Sauerstoffsalze in ähnlicher Weise wie die Halogenosalze und wie zahlreiche andere Verbindungen entstanden sind durch die Absättigung der Nebenvalenzen von SO_3 und H_2O bzw. Na_2O , K_2O usw. Dadurch ist die besondere Stellung, die den Sauerstoffverbindungen sonst zugeschrieben wird, aufgehoben, da ganz allgemein Verbindungen erster Ordnung sich zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen können. In der Tat ist die Ähnlichkeit der Entstehung eines Halogenosalzes und eines Sauerstoffsalzes augenscheinlich:



Die Halogenosalze entstehen, indem sich zwei Halogenide, dagegen die Sauerstoffsalze, indem sich zwei Oxyde aneinander lagern.

Die Koordinationslehre.

Die Einlagerungsverbindungen. Da in den Wernerschen Formeln für die Verbindungen höherer Ordnung die durch Nebenvalenzen verbundenen Moleküle als relativ selbständige Gruppen einander gegenüberstehen, so spricht er von Koordinationsformeln und nennt seine ganze Theorie Koordinationslehre. Als Koordinationszahl definiert er diejenige Zahl, die angibt, wieviel Valenzen, Haupt- oder Nebenvalenzen, ein Atom in direkter Bindung, in der „ersten Sphäre“ an sich gekettet hat. Die maximale Koordinationszahl bezeichnet dann die Bindungsfähigkeit des Atomes in der ersten Sphäre überhaupt. Bei einigen Elementen, wie dem Kohlenstoff, ist die maximale Koordinationszahl gleich 4, bei der Mehrzahl dagegen gleich 6.

Die Koordinationsformeln werden in der Weise geschrieben, daß die in erster Sphäre gebundenen Gruppen nebst dem Zentralatom durch eine eckige Klammer von den weiter entfernten Atomen abgegrenzt werden, also, wie wir oben bereits sahen, z. B.: $\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{SCN})_4 \end{matrix} \right] \text{Na}$. Die räumliche Vorstellung der ersten und zweiten Sphäre ist dabei nicht ohne Grund gewählt. Bei der Wernerschen Auffassung von der chemischen Affinität ist es nämlich nicht möglich, daß die Regelmäßigkeit der maximalen Koordinationszahl eine Folge der chemischen Kräfte ist. Denn die Wirkung der Affinitäten ist ja vor allem abhängig von der Natur der reagierenden Stoffe und folglich großen Schwankungen unterworfen. Werner ist deshalb der Ansicht, daß die maximale Koordinationszahl bedingt ist durch geometrische Verhältnisse, und zwar entspricht der Zahl 4 oder 6 diejenige Zahl von Atomen, die aus räumlichen Gründen in der ersten Bindungssphäre eines Atomes Platz haben. Für die Zahl 4 ergäbe sich dabei das Tetraeder, für die Zahl 6 das Oktaeder als natürliches Modell des Atomes, eine Auffassung, die, wie wir sehen, mit den Erscheinungen der optischen Isomerie beim Kohlenstoff, Kobalt, Platin usw. im Einklang steht. Auch sonst entsprechen die beobachteten Isomeren anorganischer Verbindungen durchaus diesen Modellen.

Bei den koordinativ gesättigten Verbindungen, d. h. solchen, bei denen das Zentralatom die maximale Zahl von Gruppen gebunden hält, findet sich nun eine Form der Reaktion, die erheblich von den bei den Anlagerungsverbindungen besprochenen abweicht. Es ist die Reaktionsform der Einlagerungsverbindungen, der zweiten großen Gruppe, die in der Koordinationslehre

zu berücksichtigen ist. Wir gehen aus von der Verbindung $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NO}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right]$. Trotzdem hier das Kobaltatom 6 Gruppen in der ersten Sphäre enthält und koordinativ gesättigt ist, vermag es noch mehrere Moleküle NH_3 zu binden. Zunächst könnte man annehmen, daß die NH_3 -Moleküle sich an das Kobaltatom durch Nebenvalenzen anlagern, wie in den früher besprochenen Fällen und daß demnach die maximale Koordinationszahl des Kobalts höher als 6 wäre. Dem steht aber entgegen, daß mit der Addition von NH_3 in diesem Falle eine tiefgreifende Veränderung verbunden ist, die zu einer anderen Deutung zwingt. Die Verbindung $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NO}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right]$ ist nämlich nicht ionisiert. Durch Übergießen mit verdünnter Säure wird ferner kein NO_2 entwickelt, und man muß deshalb annehmen, daß alle NO_2 -Gruppen komplex gebunden sind. Wenn aber 1 Molekül NH_3 aufgenommen wird, so ist die entstehende Verbindung $\text{Co} \begin{matrix} (\text{NO}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{matrix}$ elektrisch leitend und 1 Molekül NO_2 ist mit verdünnten Säuren nachweisbar geworden. Tritt noch ein Molekül NH_3 hinzu, so geht wiederum 1 Molekül NO_2 in den ionisierten Zustand über und ebenso bei Addition eines dritten Moleküls NH_3 . Sind dann

alle NO_2 -Gruppen ionisiert, so ist damit die Additionsfähigkeit für NH_3 erschöpft.

Diese Erscheinungen, denen sich zahlreiche ähnliche hinzufügen ließen, erklärt man am besten so, daß man das NH_3 sich in die erste Sphäre des Kobaltatoms einlagern läßt. Da jetzt aber die maximale Koordinationszahl 6 überschritten wäre, so ist für eine Gruppe kein Platz mehr in direkter Bindung, und es wird deshalb 1 NO_2 -Molekül vom

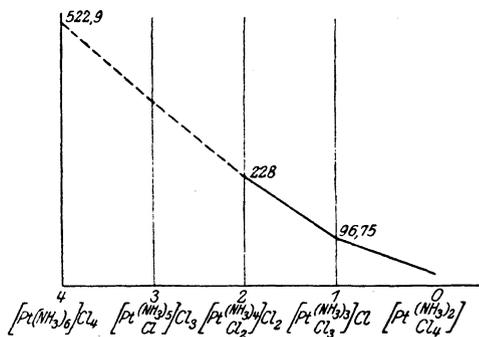
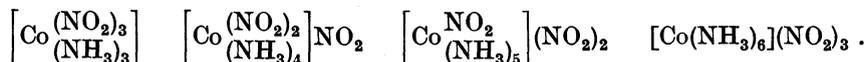


Abb. 91.

Kobaltatom fortgedrängt in die „zweite Sphäre“. Dadurch wird es ionisiert. Der gleiche Vorgang spielt sich dann weiter ab und es entstehen so vier Verbindungen, deren Koordinationsformeln folgende sind:



Das mit dem Einlagern des Ammoniaks steigende elektrische Leitvermögen zeigt die Abb. 91 bei einer Verbindungsreihe des Platins, die vom nichtleitenden $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_4$ aus bis zum $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ führt. Statt des Ammoniaks können sich auch zahlreiche andere Gruppen einlagern und dadurch in komplexe Bindung treten, so die Cyangruppe, Rhodanwasserstoff, aber auch kompliziertere Gruppen, wie Alkohole, Äther, Glycerin usw. Besonders erwähnen wollen wir noch das Wasser. Auf Grund der maximalen Koordinationszahlen 4 und 6 erklären sich ohne weiteres Hydrate mit 4 und mit 6 Molekülen Wasser. 6 Moleküle Wasser treten bei zahlreichen Verbindungen auf, z. B. bei Nickel-, Kobalt-, Zink-, Magnesium-, Calcium- und Eisensalzen. Koordinativ würde sich $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dann schreiben: $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$. Besondere Erklärungen sind allerdings für die ebenfalls sehr verbreiteten Hydrate mit 7 Molekülen Wasser erforderlich.

Das Kohlenstoffatom.

Es würde zu weit führen, näher auf die entwickelte Theorie einzugehen oder gar einige Schwierigkeiten hervorzuheben, die sich ihr noch entgegenstellen. Sicher ist, daß sie sich als brauchbare Arbeitshypothese erweist und daß sich die Entstehung der Mehrzahl der bekannten Substanzen im Sinne dieser Theorie durch Anlagerung oder Einlagerung erklären läßt, wobei sich dann im einzelnen zahlreiche interessante Parallelen ergeben.

Auch die Eigentümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen erscheinen in neuem Lichte, und wir wollen zum Schluß unserer Betrachtungen über Strukturchemie kurz darauf eingehen, da gerade die Kohlenstoffchemie in der Biologie hervorragende Bedeutung besitzt, und es deshalb von Wichtigkeit ist, sich darüber klar zu werden, welchen Eigentümlichkeiten des Kohlenstoffs die organische Chemie ihre besondere Stellung verdankt.

Beim Kohlenstoff ist die Hauptvalenzzahl und die Koordinationszahl identisch gleich 4. Daraus ergibt sich eine große Vereinfachung der möglichen Verbindungen, da mit dem Auftreten von Nebervalenzen bei den gesättigten Kohlenstoffverbindungen nicht zu rechnen ist. Nur bei ungesättigten Stoffen, wie Äthylen, Benzol, Kohlenoxyd kennt man bisher eine größere Zahl von Additionsverbindungen, z. B. Nickeltriacarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$, ferner $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH}$ und andere Acetylenverbindungen mit Metallen, die in der analytischen Chemie eine gewisse Rolle spielen.

Es kommt weiter hinzu, daß das Kohlenstoffatom in fast allen Verbindungen die vier Hauptvalenzen auch wirklich absättigt und in jenen Fällen, in denen eine geringere Zahl von Valenzen auftreten könnte, sich sofort mehrere Kohlenstoffatome gegenseitig absättigen. Die Valenz ist also konstant und zu ihrer Aufrechterhaltung bilden sich nötigenfalls Kohlenstoffketten oder Ringe. Auch beim Silicium hat man die Fähigkeit gefunden, Ketten von Atomen zu bilden. Zahlreiche den Kohlenwasserstoffen ähnliche Verbindungen, die Silicane, sind bekannt, auch ein Silicochloroform, eine Silicooxalsäure u. a. m. Bei der großen Verbreitung des Siliciums in der Natur hat man daran weitgehende Phantasien über eine mögliche organische Welt des Siliciums im Gegensatz zu der des Kohlenstoffs angeknüpft, aber mit Recht hat vor kurzem A. Stock darauf hingewiesen, daß einer solchen Rolle des Siliciums in der Natur vor allem die Nichtflüchtigkeit des Siliciumdioxids entgegensteht, während das leicht flüchtige Kohlendioxyd ohne Schwierigkeit in den Kreislauf der Organismen einzutreten vermag.

Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms und die Verkettungsfähigkeit seiner Atome erklärt die Mannigfaltigkeit der möglichen Strukturen. Nun hat aber das Kohlenstoffatom noch eine andere wichtige Eigenschaft, die den Charakter seiner Verbindungen bestimmt: Die Plastizität des Kohlenstoffatoms, um den Michaelschen Ausdruck zu gebrauchen. Dem entspricht die Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System. Er steht, wie ein Blick auf die erste Horizontalreihe des Systems (S. 293) lehrt, zwischen den positiven Elementen Li, Be, B und den negativen N, O, F. Seine Eigenschaften werden also in hohem Maße beeinflussbar sein durch die Natur der sich mit ihm verbindenden Atome oder Atomgruppen. In der Tat wissen wir ja, wie gleichsam mühelos die Kohlenstoffverbindungen durch Halogene mehr sauren, durch NH_2 -Gruppen mehr basischen Charakter annehmen und darüber hinaus die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen in der vielfältigsten Weise verändert und abgestuft werden können. Infolge dieser Plastizität nimmt die

Verbindung ohne weiteres den Charakter der sich addierenden Gruppe an, eine Eigenschaft der Kohlenstoffverbindungen, die biologisch von höchster Bedeutung ist. Dadurch ist es möglich, diese Fülle von verschiedenartigen Verbindungen zu erzeugen, wie die Organismen sie für ihre Funktionen nötig haben.

Ob mit dieser neutralen Natur des Kohlenstoffs noch eine weitere wichtige Eigenschaft ursächlich zusammenhängt, der langsame Verlauf seiner Reaktionen, läßt sich zur Zeit wohl schwer entscheiden. Zweifellos aber ist dieser träge Verlauf biologisch von hohem Werte.

Reaktionen im Gebiete der anorganischen Chemie verlaufen meistens mit erheblicher Geschwindigkeit, selbst wenn es sich nicht um praktisch mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufende Ionenreaktionen handelt. Dagegen finden wir bei organischen Reaktionen, bei denen Kohlenstoffatome neu verkettet oder verkettete voneinander gelöst werden, einen langsamen und zögernden Verlauf. Biologisch wird dadurch eine gewisse Stabilität der Organismen hervorgerufen, ohne daß jedoch ein vollständiger Stillstand der chemischen Prozesse einträte. Gleichzeitig auch wird vermieden, daß größere Energiemengen mit einem Male infolge plötzlicher Umsetzungen frei werden. In welcher Weise dann andererseits die Organismen solche Reaktionen, die allzu zögernd verlaufen, beschleunigen, werden wir später bei der Besprechung der Fermente an zahlreichen Beispielen kennenlernen.

Vorläufig wenden wir uns einem anderen Problem zu, das auf das engste mit der Strukturtheorie zusammenhängt.

3. Die Eigenschaften der Stoffe in ihrer Abhängigkeit vom Bau des Moleküls.

Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Stoffe können wir verschiedene Arten unterscheiden, in welchen sich uns die Gesetzmäßigkeiten darstellen.

Erstens können wir unser Augenmerk richten auf die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften als solchen, wie z. B. bei dem Brechungsgesetz von Snellius, nach welchem das Verhältnis $\frac{v_1}{v_2}$ der Lichtgeschwindigkeiten zweier Medien eine Konstante ist. Nachdem diese rein physikalischen Gesetze festgestellt sind, geht aber die Frage weiter auf die Erforschung der bisher schlechthin als gegeben angenommenen Konstanten. Bei universalen Konstanten, wie z. B. den Gravitationskonstanten oder der Gaskonstanten R hat es natürlich keinen Sinn, den Zahlenwert dieser Konstanten anderweitig ableiten zu wollen; bei solchen Konstanten aber, die von Stoff zu Stoff wechseln, wird es um so dringender, ihren Zahlenwert zu der Natur des Stoffes in Beziehung zu setzen. Dabei können wir dann wiederum in zweierlei Weise verfahren. Entweder wir setzen die Konstante zu irgendeiner anderen physikalischen Eigenschaft in Beziehung, wie in dem Falle, daß wir Brechungsindex und Absorptionskoeffizient in eine Gleichung bringen; oder aber, wir suchen einen Zusammenhang zwischen der Konstanten und der chemischen, durch seine Struktur charakterisierten Natur des Stoffes und erhalten dadurch ein Problem der physikalischen Chemie: Wie nämlich die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes abhängig sind von seiner chemischen Natur, wobei wir unter chemischer Natur einzig seine Strukturformel verstehen können, da uns sonst darüber nichts Exaktes bekannt ist.

Dieses Problem findet dann, je nach der vorliegenden Frage, drei voneinander verschiedene Lösungen, die von Wilh. Ostwald als kolligative, additive und konstitutive Beziehungen benannt wurden.

Eine kolligative Beziehung liegt vor, wenn die betrachtete Eigenschaft einzig abhängig ist von der Zahl der Moleküle, die in der Raumeinheit vorhanden sind, gleichgültig, wie diese Moleküle zusammengesetzt sind. Solch eine Eigenschaft ist das Molekularvolumen der idealen Gase, das stets 22,4 l beträgt. Auch der osmotische Druck einer gelösten Substanz ist eine kolligative Eigenschaft, da auch hier nur die Zahl der Moleküle die Größe des Druckes bestimmt. Erklären läßt sich das Auftreten kolligativer Eigenschaften dadurch, daß die Moleküle sich in großen Abständen voneinander befinden und infolgedessen ihre verschiedene Zusammensetzung ohne Einfluß bleibt. Für das Molekularvolumen der Gase und für den osmotischen Druck ist dies ohne weiteres einleuchtend, wenn man sich der Vorstellungen der kinetischen Gastheorie bedient. Es kommen dann nur die Schwingungen der Moleküle in Frage, nicht aber die Eigenschaften, die diese schwingenden Teilchen sonst noch besitzen mögen. Weniger einfach jedoch zu interpretieren sind andere kolligative Eigenschaften, wie die von Eötvös für die molekulare Oberflächenenergie gefundene. Stets aber sind die kolligativen Eigenschaften von der größten praktischen Bedeutung, weil sie umgekehrt, nachdem sie einmal als kolligative feststehen, benutzt werden können zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Eine andere Gruppe von Eigenschaften ist zwar nicht mehr unabhängig von der Zusammensetzung des Moleküls, aber die Abhängigkeit ist in einfachster Weise durch die Summierung der Eigenschaften der Atome zu berechnen. Man nennt solche Eigenschaften additive. Zu ihnen gehört vor allem das Molekulargewicht selbst, da es durch Addition der Atomgewichte berechenbar ist, eine Tatsache, die keineswegs selbstverständlich ist, sondern durch sorgfältige Versuche belegt wurde. Schon bei den kolligativen Eigenschaften, mehr noch bei den additiven Eigenschaften ist es aber nötig, die gesuchte Beziehung aus dem Beobachtungsmaterial durch geeignete Berechnung herauszuschälen. So ist z. B. die Dichte der idealen Gase zunächst regellos verschieden. Erst durch die Beziehung auf das Mol erkennt man ihren kolligativen Charakter. Noch verborgener ist die Sachlage bei der Dichte der Flüssigkeiten. Auch hier hat sich herausgestellt, daß das Molekularvolumen das geeignete Maß abgibt, aber gleichzeitig ist es noch erforderlich, dieses Volumen im Sinne der van der Waalsschen Theorie bei übereinstimmenden Zuständen zu messen, also gleichsam die kritischen Volumina als Maßeinheiten zu wählen. Erst dann enthüllt sich der additive Charakter der Molekularvolumina. Ähnlich werden wir auch bei anderen additiven Eigenschaften finden, daß sie zur Aufdeckung ihrer Additivität eines besonderen Maßes bedürfen, wobei sich in der Regel das Zurückgehen auf das Molekül als das Zweckmäßigste erweist.

Wenn eine Eigenschaft weder kolligativ noch additiv ist, so kann sie konstitutiv sein. Bei konstitutiven Eigenschaften sind außer den Atomen als solchen auch die Beziehungen von Einfluß, die von den Atomen gegenseitig ausgeübt werden. Im allgemeinen kann man deshalb von konstitutiven Einflüssen überall dort sprechen, wo weder kolligatives noch additives Verhalten erkennbar ist, indessen ist es vorteilhafter, den Ausdruck auf jene Fälle einzuschränken, in denen eine deutlich erkennbare Beziehung einer Eigenschaft zu der Konstitution sich nachweisen läßt. Es liegt dabei in der Natur der Sache, daß dies nur dann gelingt, wenn es sich um ausgesprochene Unterschiede handelt. Denn bei der Erörterung der Struktur-

formeln sahen wir, in wie hohem Maße diese Formeln Abstraktionsprodukte sind und eigentlich nur den Inbegriff der chemischen Eigenschaften einer Substanz darstellen. Es ist deshalb nicht zu erwarten, daß sie gleichzeitig den subtileren physikalischen Unterschieden gerecht werden, und es ist eigentlich schon ein hoher Beweis für ihre Richtigkeit, daß sie typische Formen, wie die Doppel- und dreifache Bindung, in den physikalischen Eigenschaften der Stoffe zu spiegeln vermögen.

Während die kolligativen und additiven Eigenschaften ausschließlich quantitativer Natur sind, ist man bei der Konstitution zunächst darauf angewiesen, eine qualitative Beziehung festzustellen, z. B. den Zusammenhang einer Farbe mit dem molekularen Bau. Erst wenn dies einwandfrei gelungen ist, erhebt sich das umfassendere Problem, auch in quantitativer Hinsicht die betreffende Eigenschaft zu berechnen, wie z. B. die Größe einer optischen Drehung. Indessen ist trotz zahlreicher Bemühungen eine quantitative Lösung noch in keinem Falle einwandfrei gelungen und auch in der Tat bei der Unvollkommenheit der Strukturformeln schwer durchführbar. Dagegen sind zahlreiche qualitative Beziehungen von solcher Sicherheit aufgedeckt worden, daß sie umgekehrt zur Erforschung der Strukturen verwendet werden können und in der Forschung in immer höherem Maße verwendet werden. Dies macht die Kenntnis der konstitutiven Eigenschaften so wichtig und interessant. Besonders sind es die optischen Eigenschaften, wie Drehung der Polarisationssebene, Brechung, Absorption, die hier große Dienste leisten, und bei zahlreichen Konstitutionsbestimmungen benutzt worden sind. Vor allem beweisend ist dabei die optische Aktivität, deren Vorhandensein unter allen Umständen eine asymmetrische Struktur erfordert. Aber auch die Brechung und Absorption haben schon wertvolle Aufschlüsse gegeben, zumal in solchen Fällen, in denen es notwendig ist, zwischen wenigen Formeln zu entscheiden.

Wir besprechen im folgenden zunächst die additiven Eigenschaften. Indessen ist eine strenge Trennung nicht durchführbar, da auch bei den vornehmlich additiven Eigenschaften konstitutive Einflüsse zu berücksichtigen sind.

Die Dichte und das Molekularvolumen.

Die Dichte eines Stoffes wird gemessen durch das spezifische Gewicht. Da aber die Dichte nicht ohne weiteres sich auf die Atome selbst beziehen läßt, so rechnet man mit dem reziproken Wert, dem spezifischen Volumen. Darunter versteht man das Volumen, welches 1 g Substanz einnimmt, ausgedrückt in Kubikzentimetern. Hat also eine Substanz das spezifische Gewicht d , so ist ihr spezifisches Volumen $= \frac{1}{d}$. Je größer die spezifische Dichte ist, um so kleiner ist das spezifische Volumen und umgekehrt.

Multipliziert man das spez. Volumen mit dem Atomgewicht, resp. dem Molekulargewicht, so erhält man das Atom- resp. das Molekularvolumen. Ist also z. B. das spez. Gewicht des flüssigen Chlors bei seinem Siedepunkt gleich 1,56, so erhält man als spez. Volum $\frac{1}{1,56}$ und als Atomvolumen $\frac{35,5}{1,56} = 22,7$.

Um jetzt das Molekularvolumen einer organischen Flüssigkeit zu berechnen (bei anorganischen ist es bisher nicht gelungen, eine Gesetzmäßigkeit zu finden), genügt es in vielen Fällen, die Atomvolumina zu addieren. Dadurch erhält man das Molekularvolumen und daraus weiterhin die spez. Dichte. Wichtig ist allerdings, hinzuzufügen, daß die Molekularvolumina nicht bei

gleichen Temperaturen gemessen werden dürfen, um zu brauchbaren Zahlenwerten zu gelangen, sondern daß, wie Kopp bereits 1855 gefunden hat, die Atom- und Molekularvolumina beim Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit zugrunde gelegt werden müssen. Auch sind die Atomvolumina nicht als solche empirisch bestimmt, sondern aus bekannten Molekularvolumina berechnet worden. Kopp erhielt dabei folgende Zahlen als Atomvolumina:

	Hydroxyl		Carbonyl				
C	O	O	H	Cl	Br	J	S
11	7,8	12,2	5,5	22,8	27,8	37,5	22,6 .

Beim Kohlenstoff ist eine Kontrolle dieses Atomvolumens natürlich ausgeschlossen, beim Chlor und Brom dagegen ist die Dichte bei seinem Siedepunkt gemessen worden und hat gute Übereinstimmung mit den angegebenen Zahlen ergeben. So sahen wir bereits oben, daß das Atomvolumen für Chlor sich zu 22,7 bestimmt (Kopps Zahl 22,8). Für das Brom beobachtet man 26,9 statt 27,8. Für den Sauerstoff schließlich muß ein verschiedenes Atomvolumen in Rechnung gesetzt werden, je nachdem er als Hydroxylwasserstoff einfach oder als Carbonylsauerstoff doppelt gebunden ist, was im Prinzip bereits eine Durchbrechung der Additivität bedeutet. Es wird am besten sein, zum Verständnis der von Kopp gefundenen Additivität der Molekularvolumina beim Siedepunkt die Frage von dem modernen Standpunkt der van der Waalsschen Theorie aus zu erläutern. Es handelt sich nämlich um die Frage, weshalb gerade der Siedepunkt als Vergleichstemperatur geeignet ist, obwohl dadurch bei den verschiedenen Substanzen die Volumina bei ganz verschiedenen Temperaturen gemessen werden, ja auch die addierten Atomvolumina sich auf ganz verschiedene Temperaturen beziehen. In der kinetischen Gastheorie wird das Volumen als abhängig betrachtet von dem Schwingungszustand der Moleküle, und da nun diese Schwingungen beim absoluten Nullpunkt aufgehört haben, so liegt die Annahme nahe, daß die Volumina der Moleküle bei dieser Temperatur sich additiv aus den Atomvolumina zusammensetzen. Wir sahen aber in der Theorie der übereinstimmenden Zustände (S. 99), daß zwischen dem Volum V beim absoluten Nullpunkt und dem kritischen Volum V_k eine einfache Beziehung besteht, indem nämlich das Volumen beim absoluten Nullpunkt gleich der Konstante b der van der Waalsschen Gleichung und das kritische Volumen $V_k = 3b$ ist. Aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände folgt weiter, daß bei übereinstimmendem Druck und Temperatur die Volumina zweier Stoffe gleiche Bruchteile ihrer kritischen Volumina sind oder auch gleiche Multipla ihrer Volumina beim absoluten Nullpunkt. Es habe also z. B. ein Atom A bei $T = 0$ das Volumen a , ein anderes B das Volumen b und das Volumen C der Verbindung sei gleich $a + b$. Ist dann bei übereinstimmenden Zuständen das Volumen von A gleich $V_A = na$, so muß das Volumen von B gleich $V_B = nb$ und das von C gleich $V_C = n(a + b)$ sein. Es gilt also die Gleichung $V_A + V_B = V_C$ oder in Worten, falls das Molekularvolumen sich beim absoluten Nullpunkt additiv verhält, so muß es sich bei allen übereinstimmenden Zuständen ebenfalls additiv verhalten. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die van der Waalssche Gleichung strenge Gültigkeit hat, was nach unseren früheren Darlegungen nicht vollkommen der Fall ist. Immerhin aber ist das additive Verhalten des Molekularvolumens bei zahlreichen Verbindungen deutlich zu erkennen, wenngleich Einflüsse konstitutiver Art mitspielen, die eine exakte Gültigkeit unmöglich machen.

Die experimentelle Prüfung des Verhaltens des Molekularvolumens in der Nähe des absoluten Nullpunktes oder bei den kritischen Daten ist ziem-

lich mühsam. Nun hat sich aber herausgestellt, daß die Siedepunkte nahe übereinstimmende Temperaturen darstellen. Ist dies der Fall, so müssen sie gleiche Bruchteile der kritischen Temperatur sein oder $\frac{T_s}{T_k} = \text{konst.}$, falls T_s die Siedetemperatur, T_k die kritische Temperatur bedeutet. Dies ist in der Tat für zahlreiche Körper nachgewiesen. Für Äther, Äthylacetat, Alkohol, Äthylchlorid, Benzol, Essigsäure liegt $\frac{T_s}{T_k}$ zwischen 0,63 und 0,68, und selbst wenn man Stoffe wie Chlorwasserstoff, Sauerstoff, Ammoniak, Wasser, Zinnchlorid und andere einbezieht, sind die Abweichungen von $\frac{T_s}{T_k}$ verhältnismäßig gering. Der Siedepunkt kann also ohne größeren Fehler als übereinstimmende Temperatur betrachtet werden. Und da bei Flüssigkeiten die Abhängigkeit des Volumens vom Druck nur geringfügig ist, so befinden sich die Stoffe bei ihrem Siedepunkt in übereinstimmenden Zuständen. Darin liegt die Zweckmäßigkeit des Siedepunktes als Vergleichstemperatur begründet, eine Wahl, die Kopp vor der Aufstellung der Theorie der übereinstimmenden Zustände auf Grund seiner experimentellen Befunde getroffen hat.

Wir wollen an einigen Beispielen das Verhalten des Molekularvolumens bei der Siedetemperatur näher prüfen. Für Aceton CH_3COCH_3 erhalten wir auf Grund der angegebenen Kopp'schen Zahlen für die Atomvolumina:

$$\begin{aligned} 3 \text{ C} &= 33,0 \\ 1 \text{ Carbonyl O} &= 12,2 \\ \underline{6 \text{ H}} &= \underline{33,0} \\ M_v (\text{Aceton}) &= 78,2, \end{aligned}$$

während die experimentelle Bestimmung 77,5 ergeben hat.

Ebensogut stimmt der Wert für Alkohol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Es wird:

$$\begin{aligned} 2 \text{ C} &= 22,0 \\ 1 \text{ Hydroxyl O} &= 7,8 \\ \underline{6 \text{ H}} &= \underline{33,0} \\ M_v (\text{Alkohol}) &= 62,8. \end{aligned}$$

Der gefundene Wert beträgt 62,32.

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über einige weitere Beobachtungen¹⁾.

	ber.	gef.		
Ameisensäure	42	41,3		
Essigsäure	64	63,6		
Propionsäure	86	85,6		
Buttersäure	108	107,8		
Valeriansäure } normal			130	130
Capronsäure			152	153

Nichtsdestoweniger gibt es auch eine Reihe von Fällen, in denen Abweichungen vorkommen, die größer sind als die möglichen Beobachtungsfehler. Hierzu zählen besonders die Stoffe mit doppelt und dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen. Für diese ergibt sich ein höheres Molekularvolumen als man auf Grund der Kopp'schen Zahlen berechnet, und Rob. Schiff, der neben Ramsay,

¹⁾ Vgl. Ostwald, Allgemeine Chemie I, S. 336.

Thorpe und Lossen am meisten zur weiteren Ausarbeitung dieses Gebietes beigetragen hat, findet, daß einer Doppelbindung 4 Einheiten des Molekularvolumens entsprechen. Aber trotz zahlreicher Korrektionsglieder, die von den genannten Forschern aufgestellt wurden, läßt sich eine allseitig befriedigende Formel zur Berechnung des Molekularvolumens nicht auffinden. Wenn auch die konstitutiven Einflüsse gegenüber den additiven zurücktreten, so sind sie doch häufig groß genug, um eine strenge Gültigkeit des additiven Verhaltens unmöglich zu machen. Nur innerhalb von bestimmten Gruppen analog zusammengesetzter Stoffe läßt sich das Molekularvolumen mit ausreichender Genauigkeit aus den Atomvolumina berechnen. Sobald man aber zu einer anderen Gruppe von Stoffen übergeht, müßte man mit etwas veränderten Atomvolumina rechnen, um ebenfalls wieder eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis zu erzielen.

Die Molekularrefraktion.

Stark hervortretendes additives Verhalten finden wir auch bei der Brechung des Lichtes. Nur erhebt sich hier vor allem die Schwierigkeit, ein geeignetes Maß für die Änderung des Brechungsindex n mit der Natur des Stoffes zugrunde zu legen. Einmal nämlich ist n abhängig von der Wellenlänge λ des Lichtes und dann auch wird es sich darum handeln, wie wir den wechselnden Einfluß der Dichte, der Temperatur, kurz des Zustandes der untersuchten Stoffe eliminieren können, um den Brechungsindex ausschließlich zu seiner Molekularstruktur in Beziehung zu setzen.

Im Gegensatz zu den Forschungen über das Molekularvolumen, wo die rein empirische Bearbeitung bis heute den Vorrang behauptet, hat bei der Refraktion von Anfang an die Theorie eine hervorragende Rolle gespielt, da erst sie die nötigen Formeln zur Prüfung geliefert hat. Dabei unterscheiden wir zur Zeit drei verschiedene Formeln, von denen die Newtonsche $\frac{n^2 - 1}{d}$ aus historischen Gründen Interesse verdient, die Beersche $\frac{n - 1}{d}$ im Anschluß an die Newtonsche gebildet ist, ohne theoretische Begründung, und die Lorenz-Lorentzsche $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$, die heute am meisten benutzt wird, sowohl aus der Elastizitätstheorie des Lichtes (Lorenz), wie auch aus der elektromagnetischen Lichttheorie (Lorentz) ableitbar ist. Um diese wichtigen Formeln nicht ganz ohne Begründung mitzuteilen, wollen wir einige Angaben über die Newtonsche und die Lorenz-Lorentzsche Formel hinzufügen. Eine strenge Ableitung der letzteren würde uns freilich zu tief in die elektromagnetische Theorie des Lichtes hineinführen.

Zuvor einige Worte über die Wellenlänge λ , auf welche die Messungen des Brechungsindex bezogen werden. Für die Abhängigkeit von n und λ hat Cauchy die Gleichung

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

aufgestellt, in der A , B und C Konstante sind. Falls sie den Beobachtungen wirklich entspräche, so könnte man einen von λ unabhängigen Wert von n dadurch zugrunde legen, daß man $\lambda = \infty$ einsetzen würde. Es würde dann $n = A$. Indessen erhält man aus den Messungen von n für verschiedene Wellenlängen keinen übereinstimmenden Wert der Konstanten A . Deshalb ist

man wieder davon abgekommen, $n = A$ zu setzen, und man beschränkt sich darauf, den Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge, und zwar für die Natriumlinie D , als Ausgangspunkt zu wählen. Dadurch kommt natürlich von vornherein eine gewisse Willkür in die ganzen Betrachtungen hinein, aber bisher kennt man keinen befriedigenden Weg, um dem abzuhelfen.

Es fragt sich weiter, welches Maß man zugrunde legen muß, um die Brechung auf die Substanz als solche zu beziehen. Vor allem handelt es sich darum, einen Ausdruck zu gewinnen, der unabhängig von der Dichte der Substanz ist. Denn nur durch Ausschalten der verschiedenen räumlichen Verteilung der verschiedenen Stoffe können wir ihre brechende Wirkung miteinander vergleichen, da ja ein Vergleich erst dann möglich ist, falls die Atome gleich dicht gelagert sind. $\frac{n}{d}$ ist dabei von vornherein als Maß ausgeschlossen.

Von der Emissionshypothese des Lichtes ausgehend, leitete Newton ab, daß $\frac{n^2 - 1}{d}$ einen solchen konstanten Ausdruck darstellt, der die Brechung auf die Substanz bei gleicher Raumerfüllung bezieht und unabhängig ist von ihrer Dichte bei verschiedenen Temperaturen und selbst Aggregatzuständen.

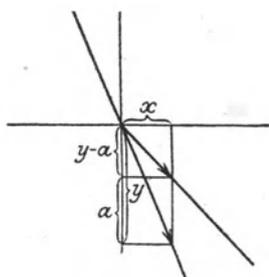


Abb. 92.

Newton geht dabei von der Vorstellung aus, daß die Teilchen des Lichtes von den Molekülen des brechenden Stoffes in ihrer Fortbewegung gehemmt oder beschleunigt werden, und zwar soll die Hemmung nur in der Richtung des Einfallslotes stattfinden (Abb. 92). Der nicht gehemmte Strahl habe die Geschwindigkeit $c^2 = x^2 + y^2$. Wird y infolge der Hemmung zu $y - a$, so wird die Geschwindigkeit des gebrochenen Strahles

$$\begin{aligned} c_1^2 &= x^2 + (y - a)^2 = x^2 + y^2 - 2ay + a^2 \\ &= c^2 - 2ay + a^2. \end{aligned}$$

Wird jetzt die Annahme gemacht, daß die Geschwindigkeit c_1 im zweiten Medium konstant ist, so muß, da c^2 ebenfalls konstant ist, auch $a^2 - 2ay$ konstant sein. Wir können deshalb $a^2 - 2ay = fc^2$ setzen, wo f nur abhängig ist von der Zahl der hemmenden Moleküle, also proportional sein wird der Dichte d . Wir setzen $f = d \cdot m$ und erhalten $c_1^2 = c^2 + mdc^2$ oder $\frac{c_1^2}{c^2} = n^2 = 1 + md$ und schließlich $m = \frac{n^2 - 1}{d}$. Hier ist m die Konstante, die charakteristisch ist für die brechende Kraft der Moleküle.

Da der Newtonsche Ausdruck sich in zahlreichen Fällen als nicht zutreffend erwiesen hat, so ist statt dessen gleichzeitig von dem holländischen Physiker Lorentz und dem dänischen Physiker Lorenz ein anderer entwickelt worden. Auf Grund der Clausius-Mossottischen Theorie der Dielektrika läßt sich folgende Vorstellung der Ableitung geben: Diese Theorie betrachtet ein Dielektrikum als bestehend aus zahlreichen leitenden Kugeln, zwischen denen sich leerer Raum befindet. Nun läßt sich berechnen, daß die Anziehungskraft W einer elektrischen Ladung E , die sich im Abstand r von einer dielektrischen Kugel mit dem Radius b befindet, gleich ist:

$$W = \frac{D - 1}{D + 2} \cdot 2b^3 \cdot \frac{E^2}{r^5}.$$

Hier ist D die Dielektrizitätskonstante der Kugel. Für eine leitende Kugel vom Radius ρ wird:

$$W_1 = 2 \rho^3 \cdot \frac{E^2}{r^5}$$

und falls wir die dielektrische Kugel durch n leitende Kugeln ersetzen, so wird:

$$W = \frac{D-1}{D+2} \cdot 2 b^3 \frac{E^2}{r^5} = 2 n \rho^3 \frac{E^2}{r^5}.$$

Mit Worten, wir erhalten eine Gleichung für die Dielektrizitätskonstante. Es wird:

$$\frac{D-1}{D+2} = \frac{n \rho^3}{b^3}.$$

Hier ist $\frac{n \rho^3}{b^3}$ nur abhängig von der Zusammendrängung der leitenden Kugeln, und zwar muß es proportional der Dichte d sein. Wir setzen deshalb $\frac{n \rho^3}{b^3} = k \cdot d$ und gelangen schließlich zu der Gleichung

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d} = k.$$

Diese Gleichung erfüllt unsere Ansprüche für die Dielektrizitätskonstante. Da aber auf Grund der Maxwell'schen Lichttheorie zwischen der Dielektrizitätskonstanten D und dem Brechungsindex n die Beziehung $D = n^2$ besteht, so wird schließlich

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = k.$$

Man nennt den Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ die spez. Refraktion eines Stoffes.

Außer auf dem mitgeteiltem Wege ist er noch ableitbar durch Untersuchung der Elektronenschwingungen innerhalb des brechenden Mediums, also auf einem gänzlich verschiedenen Wege. Multipliziert man den Ausdruck mit dem Atom resp. Molekulargewicht, so erhält man die Atom- resp. die Molekularrefraktion. Und wenn auch die Molekularrefraktion durch die Konstitution des Moleküls nicht unbeeinflusst ist, so zeigen sich trotzdem in hohem Maße additive Beziehungen. Zunächst wollen wir sehen, ob $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ in der Tat unabhängig von der Dichte des Stoffes ist. Wie exakt dies beim Wasser der Fall ist, zeigt folgende, von Pulfrich und Ketteler aufgestellte Tabelle.

Temperatur	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$
-10°	0,20656
- 1,5°	0,20637
+ 4°	0,20627
10°	0,20618
30,9°	0,20592
56,8°	0,20585
81,5°	0,20586
95,2°	0,20583

Auch den Änderungen des Aggregatzustandes paßt sich der Ausdruck an.

Bei der Berechnung der Molekularrefraktion wollen wir uns beschränken auf die Betrachtung der Kohlenwasserstoffe. Die Atomrefraktion α des Kohlen-

stoffs für die Linie H_α des Wasserstoffs ist gleich 2,366, die des Wasserstoffs β gleich 1,114 gefunden worden. Hieraus ergibt sich z. B. für das Pentan C_5H_{12} :

$$\begin{aligned} 5 \text{ C} &= 5 \cdot 2,366 = 11,830 \\ 12 \text{ H} &= 12 \cdot 1,114 = 13,356 \end{aligned}$$

Also die Molekularrefraktion = 25,180.

Die Beobachtung ergab für Pentan bei $15,7^\circ$:

$n = 1,3551$. Die Dichte $d = 0,6251$. Das Molekulargewicht ist = 72.

Also wird:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot M = 72 \cdot \frac{(1,3531)^2 - 1}{(1,3531)^2 + 2} \cdot \frac{1}{0,6251} = 25,297;$$

was ausgezeichnet mit dem berechneten Werte übereinstimmt. Da die Refraktion von $CH_2 = \alpha + 2\beta = 2,366 + 2 \cdot 1,114 = 4,594$ ist, so muß die Molekularrefraktion der nächst höheren Homologen um diesen Betrag größer sein. Wie genau dies zutrifft, zeigen die Messungen an 4 Paraffinen:

	$M \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	Differenz	$M \cdot \frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{1}{d}$	Differenz
Pentan C_5H_{12}	25,297	—	—	—
Hexan C_6H_{14}	29,704	4,407	28,62	—
Octan C_8H_{18}	38,952	2 · 4,624	38,19	2 · 4,79
Decan $C_{10}H_{22}$	48,213	2 · 4,631	47,46	2 · 4,64

Der Mittelwert für CH_2 beträgt 4,584.

Daß aber auch konstitutive Einflüsse mitspielen, ergibt sich aus dem Unterschied der beobachteten und berechneten Werte bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen für die Linie:

	$M \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ beobachtet	$M \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ berechnet	Differenz
Amylen C_5H_{10}	24,654	22,970	1,684
Hexylen C_6H_{12}	29,344	27,564	1,794
Octylen C_8H_{16}	38,546	36,752	1,780
Decylen $C_{10}H_{20}$	47,382	45,940	1,440

Es muß also für eine Doppelbindung ein annähernd konstanter Betrag addiert werden. Aus einer großen Anzahl von Bestimmungen hat Eisenlohr hierfür 1,733 berechnet. Für eine dreifache Bindung muß man für die D -Linie 2,398 hinzufügen. Diese ausgesprochenen Konstitutionseinflüsse hat man mit großem Erfolg bei der Konstitutionsforschung sich zunutze gemacht.

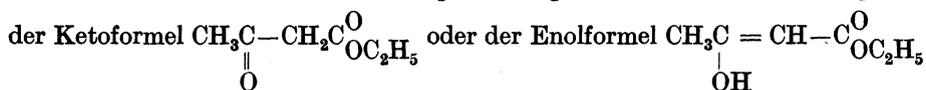
Die folgende Tabelle enthält eine Reihe der wichtigsten Atomrefraktionen:

Atomrefraktionen nach Eisenlohers Neuberechnung¹⁾:

	D -Linie	H_α	H_β	H_γ
Kohlenstoff	2,418	2,413	2,438	2,466
Wasserstoff	1,100	1,092	1,115	1,122
Carbonylsauerstoff $O=$	2,211	2,189	2,247	2,267
Hydroxylsauerstoff $O-$	1,525	1,522	1,531	1,541
Äthersauerstoff $O<$	1,643	1,639	1,649	1,662
Chlor	5,967	5,933	6,043	6,101
Brom	8,865	8,803	8,999	9,152
Äthylenbindung $\text{F}=\text{F}$	1,733	1,686	1,824	1,893
Acetylenbindung $\text{F}\equiv\text{F}$	2,398	2,328	2,506	2,538

¹⁾ Eisenlohr, Zeitschr. f. physikal. Chemie **75**, 605 (1910).

Besonders durch Brühl sowie durch Auwers und Eisenlohr ist der Zusammenhang zwischen bestimmten Bindungsformen und der dadurch hervorgerufenen Änderung des Brechungsvermögens eingehend studiert worden. Auf Grund dieser Arbeiten ist heute das optische Brechungsvermögen vorzüglich geeignet, eine Entscheidung über manche zweifelhafte Konstitution herbeizuführen. So z. B. war man lange im ungewissen, ob der Acetessigester



entspricht. Berechnet man mit den obigen Zahlen die Molekularrefraktion, so erhält man, indem man die betreffenden Doppelbindungen berücksichtigt¹⁾:

Ketoform	Enolform
6 C = 6 · 2,418 = 14,508	6 C = 6 · 2,418 = 14,508
10 H = 10 · 1,100 = 11,000	10 H = 10 · 1,100 = 11,000
2 O = 2 · 2,211 = 4,422	O = 1 · 2,211 = 2,211
O < = 1 · 1,643 = 1,643	O · = 1 · 1,525 = 1,525
$M_D = 31,573$	O < = 1 · 1,643 = 1,643
	1 = 1 · 1,733 = 1,733
	$M_D = 32,620$

Da man experimentell $M_D = 32,00$ fand, so folgt aus der optischen Bestimmung, daß der Acetessigester aus einem Gemisch beider Formen besteht, unter Überwiegen der Ketoform. Das gleiche wurde auch auf chemischem Wege durch neuere Forschungen festgestellt.

Wenn nun aber auch hier, ebenso wie beim Molekularvolumen, zahlreiche Ausnahmen von einer exakten Additivität sich vorfinden, so hat man doch bei der Molekularrefraktion eine klare Vorstellung über wenigstens eine der Ursachen dieser Abweichungen. Wir sahen schon zu Anfang unserer Betrachtungen über die brechende Kraft der Stoffe, daß der Brechungsindex n abhängig ist von der Wellenlänge λ des gebrochenen Lichtes. Je größer der Unterschied von n für verschiedene Werte von λ ist, um so größer ist die Farbdispersion des Mediums. Auch sahen wir, daß man theoretisch die hierdurch hervorgerufene Unsicherheit in der ganzen Frage der Molekularrefraktion am besten beseitigen würde, indem man mit Hilfe der Cauchyschen Formel die Werte von n für unendlich große Wellen berechnete. Leider ist dieser Weg aus den erwähnten Gründen nicht gangbar. Nun gibt es aber eine andere Möglichkeit, n für unendlich große Wellen kennenzulernen, indem man nämlich die Dielektrizitätskonstante D bestimmt und daraus mittels der Maxwell'schen Relation $D = n^2$ den Wert n berechnet. Denn die Dielektrizitätskonstante bezieht sich auf elektrische Wellen, die gegenüber den sehr viel kleineren Lichtwellen als unendlich groß betrachtet werden dürfen.

In der Tabelle S. 330 haben wir die Werte für $\frac{M D - 1}{d D + 2}$ angegeben. Aus ihnen berechnet sich nahezu ein konstanter Wert für die Differenz CH_2 . Im allgemeinen jedoch hat sich herausgestellt, daß bei der Dielektrizitätskonstante das additive Verhalten nicht entfernt so stark hervortritt wie bei den Brechungsindices des gewöhnlichen Lichtes. Die Substanzen verhalten sich also abweichend gegenüber den kurzwelligen Licht- und den langwelligen elektrischen Strahlen, und man kann deshalb aus dem Verhalten der Dielektrizitätskon-

¹⁾ Auwers, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. **43**, 3530 (1911).

stante D keine Schlüsse ziehen auf das Verhalten von n . Insbesondere ist also auch nichts darüber entschieden, inwieweit die Abweichungen der Molekularrefractionen durch die willkürliche Wahl von λ bedingt sind. Wahrscheinlich ist, daß ebenso wie bei der Doppelbindung von Kohlen- und Sauerstoff, so auch in anderen Fällen konstitutive Einflüsse von Bedeutung sind. Aber daß auch die Wahl von λ mitspielt, dürfte daraus hervorgehen; daß Abweichungen vom additiven Verhalten besonders groß sind bei solchen Stoffen, die ein hohes Farbenzerstreuungsvermögen besitzen. Es handelt sich eben bei der Molekularrefraction um eine Erscheinung, die von zahlreichen Faktoren beeinflußt wird. Zwar ist als oberstes Gesetz das additive Verhalten anzusehen, aber Nebeneinflüsse, die wir bisher noch nicht auszuschalten oder in Rechnung zu setzen vermögen, bedingen mehr oder weniger große Schwankungen.

Die spezifische Wärme.

Auch für andere Eigenschaften hat man additives Verhalten feststellen können, z. B. für die magnetische Drehung der Polarisations ebene des Lichtes. Dagegen ist es nicht gelungen, für den Siedepunkt ein übergreifendes Gesetz zu finden. Wohl gibt es innerhalb bestimmter Gruppen eine annähernde Additivität und ebenso ist es möglich, zahlreiche Siedepunktregelmäßigkeiten aufzustellen, aber diese Regelmäßigkeiten erleiden doch zuviel erhebliche Ausnahmen und sind überdies auf zu kleine Gebiete beschränkt, als daß man ihnen den Charakter von Gesetzen zusprechen könnte.

Eine Eigenschaft aber läßt merkwürdigerweise noch deutlich ausgesprochene additive Beziehungen erkennen: Die spez. Wärme fester Stoffe. Beim Molekularvolumen und bei der Molekularrefraction hatten wir vornehmlich flüssige und gasförmige Stoffe ins Auge gefaßt, da für feste Körper die betreffenden Gesetzmäßigkeiten nicht mehr gültig sind. Auch hatten wir uns auf organische Stoffe beschränkt. Bei der spez. Wärme sind wir dieser Beschränkung auf Kohlenstoffverbindungen nicht mehr unterworfen. Und was den Aggregatzustand angeht, so hat sich herausgestellt, daß gerade für den festen Zustand sich auf Grund des Gesetzes von F. Neumann (1831) die Molekularwärme additiv aus den Atomwärmern berechnen läßt, während für den flüssigen Zustand eine ähnlich einfache Beziehung nicht besteht.

Bei der Besprechung der Atomgewichtsbestimmungen hatten wir bereits das Dulong - Petitsche Gesetz kennengelernt. Wir fanden, daß für die Mehrzahl der Elemente von einem 35 überschreitenden Atomgewicht das Produkt aus spez. Wärme und Atomgewicht konstant gleich etwa 6,4 ist und daß auch für die Elemente mit niederem Atomgewicht sich aus den Molekularwärmern konstante, wenngleich geringere Werte für die Atomwärme ableiten lassen. Auch sahen wir schon, daß die Molekularwärme additiv aus den Atomwärmern sich zusammensetzt, ein Gesetz, das als das Neumannsche bezeichnet wird und zu dessen Bestätigung vor allem Regnault und Kopp beigetragen haben. Es ist höchst eigentümlich, daß die Atomwärme eines Elementes nahezu unverändert in die festen Verbindungen übergeht. Dies ist von Kopp an einem überaus reichen Material bestätigt worden. Und es muß auf den ersten Blick überraschen, daß diese Gesetzmäßigkeit gerade für die sonst der physikalisch-chemischen Betrachtung so schwer zugänglichen festen Körper gilt, während sie bei den Flüssigkeiten sich nicht bestätigt findet.

Diese ausschließliche Gültigkeit für den festen Zustand ist aber trotzdem keineswegs so überraschend, wie es zunächst den Anschein hat. Im Gegensatz zu

den früher untersuchten Eigenschaften schließt sich nämlich die spez. Wärme viel enger an die anergischen Verhältnisse der Stoffe an, da sie den Zuwachs an Energie für 1° Temperaturerhöhung darstellt, vermehrt um die äußere Arbeit, die aber bei Flüssigkeiten und festen Stoffen wegen der geringen Volumvermehrung zu vernachlässigen ist. Es kommen also nur die erhöhte Wärmeschwingung der Moleküle sowie die innere Ausdehnungsarbeit in Frage. Über die Größe speziell dieser inneren Arbeit wissen wir mit Sicherheit nichts. Boltzmann hat zwar berechnet, daß sie etwa die Hälfte der gesamten spez. Wärme beträgt und in Übereinstimmung damit steht die Bemerkung Rehn's, daß für das einatomige gasförmige Quecksilber die Ausdehnungswärme bei konstantem Volum gerade die Hälfte, nämlich 3 beträgt, demnach für die innere Ausdehnungsarbeit, die beim einatomigen Quecksilberdampf fortfällt, etwa der gleiche Betrag $6,4 - 3 = 3,4$ sich berechnet; aber nach anderen Autoren müßte ein erheblich geringerer Betrag dafür angesetzt werden. Wie dem auch sei, es läßt sich wohl verstehen, daß diese innere Arbeit bei den festen Stoffen Gleichmäßigkeit aufweist, dagegen bei den Flüssigkeiten in hohem Maße variabel ist und infolgedessen die spez. Wärme der Flüssigkeiten sich jeder Berechnung entzogen hat.

Jedenfalls ist das Neumannsche Gesetz die Bestätigung für diese Gleichmäßigkeit der inneren Ausdehnungsarbeit der festen Stoffe, wie man auch immer das Gesetz in Zukunft ableiten mag. Daß in den festen Stoffen die einzelnen Atome eine große Selbständigkeit bewahren, hatten wir von gänzlich verschiedenem Gesichtspunkt aus schon bei den krystallographischen Betrachtungen angenommen (S. 129). Diese stark hypothetischen Auffassungen erhalten zweifellos durch das Neumannsche Gesetz eine erwünschte Bestätigung.

Die Drehung der Polarisationssebene.

Wenn wir jetzt dazu übergehen, ausgesprochen konstitutive Eigenschaften zu besprechen, so kommen hier vor allen Dingen optische Eigenschaften, wie Drehung der Polarisationssebene, Farbe und Fluorescenz in Betracht, und zwar einmal deshalb, weil gerade diese Eigenschaften am genauesten den konstitutiven Aufbau des Moleküls wiedergeben, weiter aber auch, weil hier die theoretische Forschung unmittelbar von Bedeutung für die Praxis geworden ist und insbesondere die Kenntnis der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution fördernd gewirkt hat auf die synthetische Darstellung organischer Farben. In theoretischer Hinsicht aber lehrt uns das genauere Studium der Drehung der Polarisationssebene und der Farben der Stoffe, daß die chemischen Formeln, die wir zur Symbolisierung der Molekularstruktur benutzen, nach mancherlei Richtungen hin nicht ausreichend sind, um den wirklichen Erscheinungen gerecht zu werden.

Wir betrachten zuerst die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in ihrer Beziehung zu der Natur der Stoffe. Die qualitative Seite dieser Frage ist, wie wir sahen, vollständig durch die van 't Hoff - Le Belsche Theorie gelöst. Um so weniger aber ist dies in quantitativer Hinsicht gelungen, nämlich die Größe der Drehung aus der Natur der Substanz zu berechnen.

Als Maß der Drehung verwendet man die spez. Drehung. Da die Größe der Drehung von der Länge der durchstrahlten Schicht abhängt, so nimmt man als Einheit die Schicht von 1 dm. Ferner ist von Einfluß die Temperatur und die Wellenlänge des Lichtes. Es bedarf also stets einer genauen Angabe über diese beiden Faktoren. Beträgt die Temperatur z. B. 18° und ist als Licht die D-Linie des Natriums verwendet worden, so schreibt man $[\alpha]_D^{18}$ für die

spez. Drehung. Will man aber schließlich noch die Drehung auf die Substanz als solche beziehen, so muß man berücksichtigen, daß mit größerer Dichte mehr Substanz in der durchstrahlten Schicht vorhanden ist als bei geringerer Dichte. Man erhält also, falls α der Drehungswinkel, d die Dichte der Substanz und l die durchstrahlte Schicht in dm ist:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}.$$

Hat man für eine Lösung a g eines optisch aktiven Körpers zu b g Lösung aufgelöst, so ist $\frac{a}{b}$ der prozentuale Gehalt der Lösung. Dann definiert man, da die Drehung α um so kleiner wird, je geringer $\frac{a}{b}$ ist, die spez. Drehung durch die Gleichung:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot \frac{a}{b}} = \frac{100 \cdot \alpha \cdot b}{l \cdot a}.$$

Multipliziert man die spez. Drehung mit dem Molekulargewicht M , so erhält man das molekulare Drehungsvermögen:

$$[m] = M \cdot [\alpha].$$

Unter Zugrundelegen dieser Maße hat man nun versucht, die Gesetze der optischen Drehung aufzufinden, aber man ist dabei auf so große Schwierigkeiten gestoßen, daß bisher von einem durchgreifenden Erfolg noch nicht die Rede sein kann.

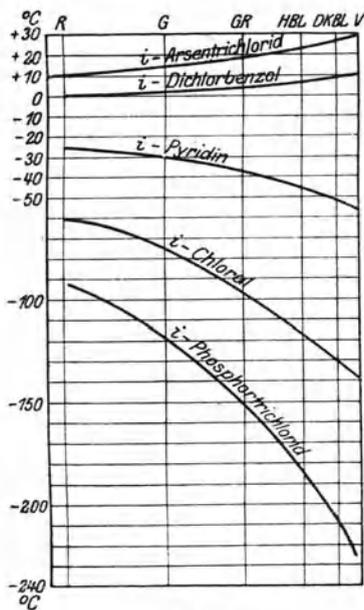


Abb. 93.

den die Wellenlänge auf die Beobachtungen ausübt (es wird dadurch die gleiche Unsicherheit in der Beziehung zwischen Drehung und Struktur hervorgerufen, wie oben bei der Refraktion), ergibt sich vor allem, daß die spez. Drehung eines Stoffes abhängig ist von der Konzentration der Lösung und in besonders hohem Grade von der Natur des Lösungsmittels. Häufig wechselt sogar der Sinn der Drehung, so z. B. bei der Äpfelsäure. In verdünnter wässriger Lösung dreht die natürliche Säure nach links, bei 34% ist sie scheinbar inaktiv und bei höherer Konzentration dreht sie nach rechts. Man hat hier also nicht einmal einen geeigneten Ausgangspunkt für konstitutive Betrachtungen, da die erhaltene spez. Drehung sich in keiner Weise auf die Äpfelsäure allein beziehen läßt, sondern stets die Rolle des Lösungsmittels mit berücksichtigt werden muß. Wie sehr die Drehungen mit

der Natur des Lösungsmittels und mit der verwendeten Wellenlänge schwanken, ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen, in welcher 5 proz. Lösungen von äpfelsaurem Dimethyl in den verschiedensten organischen und anorganischen Lösungsmitteln untersucht wurden¹⁾.

¹⁾ H. Großmann u. B. Landau, Zeitschr. f. physikal. Chemie **75**, 214 (1911).

Wohl hat sich auf Grund dieser und ähnlicher Untersuchungen herausgestellt, daß chemisch gleichwertige Lösungsmittel auch qualitativ gleichen Einfluß auf die Richtung und Größe der Drehung ausüben. Auch hat man innerhalb einzelner Gruppen eine ganze Reihe empirischer Beziehungen gesammelt, so z. B. die Erhöhung des Drehungsvermögens durch Phenylgruppen oder durch Doppelbindungen, und zwar in dem Maße, als sie näher an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom sich befinden; aber mehr läßt sich zur Zeit nicht darüber sagen. Das ganze Gebiet ist aber deshalb so überaus interessant, weil es die Möglichkeit bietet, etwas über die Assoziationen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel zu erfahren. Denn es ist sehr wahrscheinlich, daß die Drehungsänderungen bei verschiedenen Konzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln mit Reaktionen zusammenhängen, die sich innerhalb der Lösung abspielen.

Nur in rein formaler Hinsicht ist von G_uye eine gewisse Klarheit über die Berechnung der optischen Drehung geschaffen worden. Wie nämlich auch der mathematische Ausdruck für die Molekulardrehung beschaffen sein mag, er muß gleich Null werden, falls zwei Substituenten am Kohlenstoffatom gleich werden, und er muß ferner den gleichen, aber entgegengesetzten Wert annehmen, falls man zwei Substituenten miteinander vertauscht. Bezeichnet man also mit e_1, e_2, e_3 und e_4 diejenigen Werte, die den einzelnen, am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Gruppen als charakteristische Größen für die Berechnung von $[m]$ zukommen, so wird ein Ausdruck wie der folgende diesen Bedingungen formal genügen:

$$[m] = (e_1 - e_2)(e_1 - e_3)(e_1 - e_4)(e_2 - e_3)(e_2 - e_4)(e_3 - e_4).$$

G_uye selbst hat dabei den Versuch gemacht, den Wert von e durch eine Hypothese zu bestimmen. Er nahm an, daß die Richtung und Größe der Drehung abhängig ist von der Entfernung des Schwerpunktes des Moleküls von seinen Symmetrieebenen. Deshalb setzt er e gleich der Masse des Radikals. Indessen hat diese Hypothese einer genaueren Prüfung nicht standgehalten, und man muß sich vorläufig damit begnügen, das ganze hochinteressante Gebiet von Fall zu Fall zu untersuchen und zu sehen, welche Rückschlüsse auf die Konstitution sowie auf Assoziationen zwischen gelösten Stoffen und Lösungsmitteln sich auf Grund der optischen Drehungen machen lassen. Für die Aufstellung grundlegender Gesetze scheint das Gebiet vorläufig noch zu verwickelt zu sein.

Die Farbe.

Auch hier haben wir ein ähnliches Bild: Zahlreiche Beziehungen qualitativer Natur, die geeignet sind, vielseitige Aufklärung über Konstitutionsfragen zu geben, aber bisher sich noch nicht bis zu quantitativen Gesetzen erweitern lassen.

Was kann nun aber bei den Farben als quantitativ bezeichnet werden? Ein näheres Eingehen auf das Zustandekommen der Farben wird uns zeigen, wie eine quantitative Deutung und Messung möglich ist.

Bekanntlich besteht das gewöhnliche Licht aus einem Gemisch aller Spektralfarben, die sich in Paare komplementärer Farben ordnen lassen. Findet nun bei dem Durchgang solchen Lichtes Absorption irgendeiner Farbe statt, so wird das durchtretende Licht in der komplementären Farbe erscheinen. Ein Körper also, der Rot absorbiert, erscheint grün, und ein Körper, der Violett absorbiert, gelb. Wir brauchen demnach nur das Absorptionsspektrum eines

Stoffes messend zu verfolgen, um ein genaues Maß zu haben für seine Farben.

Es sei J die Intensität eines Strahles von der Wellenlänge λ vor der Absorption. Dann ist die Änderung dJ der Intensität proportional ihrer augenblicklichen Größe und ferner proportional der Dicke der durchlaufenen Schicht g . Es wird demnach:

$$dJ = -J \cdot k \cdot dg \quad \text{oder} \quad \frac{dJ}{J} = -k \cdot dg,$$

k ist hier eine für die Absorption charakteristische Konstante. Durch Integration erhalten wir:

$$\ln J = -kg + C \quad \text{oder} \quad J = c e^{-kg}.$$

Für $g = 0$ wird $J_0 = c$. Also wird schließlich:

$$J = J_0 \cdot e^{-kg}. \quad (2)$$

Der Verlauf der Absorption ist demnach vollkommen bestimmt, wenn k bekannt ist. Es ist für jede einzelne Wellenlänge mit Hilfe des Spektralphotometers leicht zu messen. Seine physikalische Bedeutung erkennen wir nach Bunsen und Roscoe am besten, wenn wir Gleichung 2 wieder logarithmieren. Es wird:

$$\ln \frac{J}{J_0} = -kg \quad \text{oder} \quad \log \frac{J}{J_0} = -Kg.$$

Setzen wir jetzt $\frac{J}{J_0} = \frac{1}{10}$, so wird $\log J = 0$ und $\log J_0 = -1$. Folglich

$-1 = -Kg$ und $K = \frac{1}{g}$, d. h. der Extinktionskoeffizient K ist als

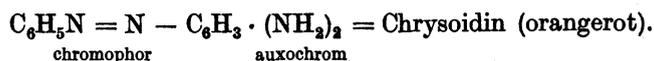
reziproker Wert derjenigen Schichtlänge definiert, welche nötig ist, damit die Intensität des durchgehenden Lichtes auf ein Zehntel des ursprünglichen Betrages vermindert ist.

Es hat sich nun sehr bald ergeben, daß die Farbe eines Körpers von ganz bestimmten chemischen Gruppen abhängig ist. O. N. Witt hat sie chromophore genannt. Als solche kommen besonders ungesättigte Gruppen in Frage, so bei den Diazofarbstoffen die Gruppe $N=N$, ferner Gruppen wie NO_2 , $=C=S$, $=C=N-$ und chinoide Gruppen =. Wenn durch Reduktion diese ungesättigten Gruppen in gesättigte übergeführt werden, so verschwindet die Farbe, und es entsteht ein sog. Leukokörper. Durch Oxydation aber ist daraus wieder der Farbstoff herzustellen, Vorgänge wie sie besonders bekannt sind bei den Farbstoffen der Indigogruppe. Sehr deutlich tritt der ungesättigte Charakter der chromophoren Gruppen hervor bei den farbigen Kohlenwasser-

stoffen wie Fulven $\begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$. Die genannten chromophoren Gruppen

genügen, um einem Stoffe ein farbiges Aussehen zu verleihen. Nicht jedoch sind sie hinreichend, damit er als wirklicher Farbstoff zu verwenden ist. Dazu ist noch nötig, daß er die Fähigkeit besitzt, eine pflanzliche oder tierische Faser zu färben. Diese Eigenschaft, die in einer chemischen Verwandtschaft zu der Faser besteht (wobei unter Umständen auch reine Adsorption in Frage kommt), wird hervorgerufen durch die auxochromen Gruppen. Zu ihnen gehören

Amino- und Hydroxylgruppen, so daß ein vollkommener Farbstoff beispielsweise folgendermaßen gebaut ist:



Die auxochromen Gruppen wirken gleichzeitig noch in anderer Weise auf die Farbstoffe ein: sie sind imstande, die Farbe zu vertiefen, also die Farbe von der roten Seite des Spektrums nach der violetten zu verschieben. Man spricht deshalb auch von bathochromen Gruppen (*βαθός* tief) und nennt im Gegensatz dazu hypsochrome Gruppen (*ὕψος* hoch) solche, die aufhellend auf den Farbenton einwirken.

Die Einführung dieses Begriffs der bathochromen Gruppen gibt nun aber eine überaus große Aufklärung für das vorliegende Problem, wenn wir uns nicht auf das sichtbare Spektrum beschränken, sondern im Zusammenhang mit unseren obigen Betrachtungen die Eigenschaft eines Körpers, farbig zu sein, auch auf Absorptionen im Ultraviolett und im Infrarot beziehen. Dadurch wird die zufällige Beschaffenheit unseres Auges, nur bestimmte Wellenlängen zwischen $\lambda = 400-760 \mu\mu$ wahrnehmen zu können, ausgeschaltet und eine viel größere Übersicht über die vorliegenden Beziehungen ermöglicht.

Hartley, der zuerst diese Betrachtungen durchführte, fand dabei, daß eine Reihe von farblosen Stoffen, unter ihnen das Benzol, starke Absorption im Ultraviolett zeigen. Werden aber bathochrome Gruppen in das Benzol eingeführt, so verschieben sich die Absorptionsstreifen, und sobald sie in den sichtbaren Teil des Spektrums einrücken, muß aus dem vorher farblosen Körper plötzlich ein farbiger werden. Damit erklärt sich nach Schütze die Regel, daß die einfachsten Farben gelben, dann mit der Einführung neuer bathochromer Gruppen roten, violetten, blauen und schließlich grünen Ton annehmen, entsprechend der immer weiter nach dem roten Teil des Spektrums verschobenen Absorption. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß mit der Einführung neuer bathochromer Gruppen auch neue Linien in den sichtbaren Teil des Spektrums eintreten können und dadurch Farbmischungen entstehen, welche die uneingeschränkte Gültigkeit der genannten Regel beeinträchtigen.

Von zahlreichen Forschern wird heute über das Problem der Farbe gearbeitet, nicht nur weil es an sich von Interesse ist, über die farbbedingenden Eigenschaften der Moleküle etwas zu erfahren, sondern ebenfalls auch, weil man dabei auf ganz eigentümliche, zur Zeit schwer erklärbare Isomerien gestoßen ist. Besonders Hantzsch hat sich hier sehr verdient gemacht und gezeigt, daß die zahlreichen Farbunterschiede, die z. B. bei den Silber- und Kalium-

salzen der α -Oximidoketone $\begin{array}{c} \text{---C} = \text{O} \\ | \\ \text{---C} = \text{NOMe} \end{array}$ auftreten, durch strukturelle Unter-

schiede bedingt sind, denen gegenüber die gewöhnlichen Strukturformeln versagen. Hantzsch und mit ihm auch andere Forscher neigen der Ansicht zu, diese Unterschiede der Farben mit Hilfe der Wernerschen Nebenvalenzen zu erklären, eine Auffassung, die besonders dadurch eine starke Stütze erhält, daß häufig durch Anlagern farbloser und schwach gefärbter Verbindungen intensiv farbige Verbindungen entstehen. So entstehen aus Hydrochinonen und Chinonen die stark gefärbten Chinhydrone und auf anorganischem Gebiet wird z. B. die Farbe des Chromichlorids in hohem Maße beeinflusst durch die Absättigung der Nebenvalenzen. Wasserfreies Chromichlorid ist rotviolett;

mit 6 Mol Ammoniak entsteht eine gelbe, mit 5 Mol NH_3 und 1 Mol H_2O eine gelborange, mit 2 Mol H_2O und 4 Mol NH_3 eine ziegelrote, mit 3 Mol NH_3 und 3 Mol H_2O eine rote, mit 2 Mol $\cdot \text{NH}_3$ und 4 Mol H_2O eine blaurote und schließlich mit 6 Mol $\cdot \text{H}_2\text{O}$ eine tiefblaue Verbindung¹⁾. Es werden also nahezu alle Farben des Spektrums durch die Absättigung der Nebenvalenzen durchlaufen. Fügen wir noch hinzu, daß nach Willstätter im Chlorophyll das Magnesium durch Nebenvalenzen an die Stickstoffatome der Pyrrolgruppen gebunden ist, so können wir ermesen, wie wichtig auch vom biologischen Standpunkt die hier vorliegenden Erscheinungen sind, da sie nicht nur die synthetisch dargestellten Laboratoriumsfarben betreffen, sondern ebenso auch die Pflanzen- und Tierfarben, deren Erforschung gerade vor kurzem durch Willstätter in eine neue Phase eingetreten ist.

Konstitution und physiologische Wirkung.

Schließlich sei von den zahlreichen Eigenschaften, die man in Beziehung zur Konstitution setzen konnte, noch eine Gruppe von hohem biologischem Interesse herausgegriffen: Die physiologische Wirkung. Hierzu gehören wieder eine große Zahl von Untergruppen, je nachdem welche physiologische Eigenschaft in Frage kommt, ob der Geruch, der Geschmack, eine narkotische, anästhesierende oder sonst eine der zahlreichen physiologischen Wirkungen. Dabei hat sich dann auch ein ausgesprochener Einfluß der Konfiguration herausgestellt, eine Tatsache, die ja weiter nicht erstaunlich ist, wenn man bedenkt, daß die biologische Wirkung eines Stoffes auf seiner Reaktion mit den Stoffen des Körpers beruht und daß diese Stoffe in ihrer Mehrzahl selbst asymmetrisch gebaut sind. Auch spielt hierbei mit die asymmetrische Natur der Fermente.

Ähnlich wie bei der Theorie der Farbstoffe haben sich die Begriffe in der Theorie der physiologischen Wirkungen entwickelt. Unterschied man dort zwischen chromophoren und auxochromen Gruppen, so trennt man hier die eigentliche wirkende toxophore von den „haptophoren“ Gruppen, worunter man solche versteht, welche die betreffende Substanz mit den Gewebestoffen des Körpers verbinden, sie verankern. In der Immunitätstheorie Ehrlichs hat zu dieser Unterscheidung u. a. die Tatsache geführt, daß auch solche Giftstoffe, deren toxophore Gruppen geschwächt oder unwirksam gemacht wurden, noch imstande sind, Antikörper zu erzeugen, eben dadurch, daß die haptophore Gruppe sich genau wie früher mit den Körperzellen verankert und sie zur Produktion der Antikörper anregt. Ganz allgemein unterscheidet man aber zwei solche verschieden funktionierende Gruppen, weil zahlreiche Tatsachen über die Wirkungsweise der Arzneistoffe dies wahrscheinlich machen²⁾.

Zunächst bedarf es nämlich der Erklärung, weshalb manche Stoffe in geringsten Dosen bereits physiologische Wirkungen auszuüben vermögen. Es findet dabei offenbar eine Selektion durch ein bestimmtes Gewebe statt, hervorgerufen dadurch, daß zwischen dem Gewebe und einer Gruppe der Substanz eine Bindung eintritt. Falls die verankernde Gruppe besetzt und dadurch unwirksam gemacht wird, so ist natürlich eine Reaktion mit dem Gewebe ausgeschlossen und der Stoff ist physiologisch unwirksam geworden, obwohl

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen usw., S. 244.

²⁾ Vgl. hierzu Sigmund Fränkel, Ergebnisse d. Physiol. 3, 1. Abt., S. 290. — Ferner Sigmund Fränkel, Arzneimittelsynthese auf Grundlage der Beziehung zwischen Konstitution und Wirkung. Julius Springer, Berlin.

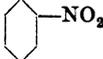
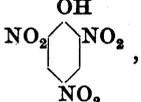
seine wirkende Gruppe noch erhalten ist. Ja, durch bestimmte Veränderungen ist es sogar möglich, nur den Angriffspunkt eines Stoffes im Organismus zu verschieben und dadurch mehr oder weniger große Abweichungen der Wirkung zu erzielen. Am deutlichsten zeigen sich diese Verhältnisse beim Morphin. Es enthält ein Phenolhydroxyl. Solange diese Gruppe nun frei ist, wirkt das Morphin schlafferregend und beeinflusst außer dem Großhirn noch Zentren im Rückenmark und das Atmungszentrum. Wird aber die OH-Gruppe in der Weise gebunden, daß sie im Organismus wieder frei wird, z. B. durch eine Methylgruppe, wobei das Methymorphin oder Kodein entsteht, so ist die schlafferregende Wirkung des Morphins verlorengegangen, dagegen die Einwirkung auf das Rückenmark unverändert geblieben oder sogar verstärkt. Der Angriffspunkt ist also nicht mehr im Großhirn, sondern ausschließlich im Rückenmark und in der Medulla oblongata. Und wird schließlich die Phenolgruppe so gebunden, daß keine Aufspaltung im Organismus mehr erfolgen kann, wie bei der Morphinschwefelsäure oder beim sog. Pseudomorphin, so ist die erhaltene Substanz ohne physiologische Wirkung. Im Sinne der entwickelten Theorie ist die Substanz ihrer haptophoren Gruppe beraubt. Daß auf der andern Seite auch die eigentliche Wirkung sich auf bestimmte chemische Gruppen zurückführen läßt, steht außer Zweifel. Aus zahlreichen Beispielen seien einige herausgegriffen. So haben die Ester der salpetrigen Säure und der Salpetersäure eine gefäßerweiternde Wirkung. Hierzu gehören Amylnitrit



$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ und Nitroglycerin $\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$. Ist dagegen die Gruppe NO_2

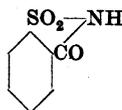


nicht durch Sauerstoff, sondern durch Stickstoff an das Kohlenstoffatom ge-

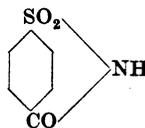
bunden, wie im Nitrobenzol  oder in der Pikrinsäure 

so wirken die betreffenden Stoffe als Blutgifte. Die Nitrile von der Formel $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ bewirken Koma. Ihre Giftwirkung ist gering. Sehr erheblich ist sie dagegen bei den isomeren Isonitrilen RNC , die lähmend auf das Atemzentrum wirken.

Wie außerordentlich die physiologische Wirkung durch geringe Veränderungen im Molekül beeinflusst werden kann, zeigt sich an dem Geschmack des o- und p-Benzoesäuresulfimids.



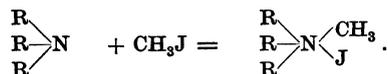
o-Benzoesäuresulfimid.



p-Benzoesäuresulfimid.

Die o-Verbindung ist das intensiv süße Saccharin, während die p-Verbindung geschmacklos ist. Einen ähnlichen Unterschied im Geschmack finden wir bei manchen stereoisomeren Stoffen, z. B. beim Alanin, dessen drehende Komponente süß schmeckt im Gegensatz zu dem geschmacklosen optischen Antipoden. Besonders augenfällig sind die Unterschiede der Stereoisomeren jedoch bei den verschiedenen Alkaloiden. d-Cocain wirkt schneller und heftiger als l-Cocain. l-Adrenalin hat starken Einfluß auf die Erweiterung der Pupillen,

d-Adrenalin keinen. Überaus merkwürdig sind auch die Ergebnisse, die Crum, Brown und Fraser über die Wirkung der Anlagerungsprodukte von Methyljodid an Alkaloide erhalten haben. Wie auch der ursprüngliche Charakter der Alkaloide beschaffen sein mag, sobald Methyljodid angelagert ist, haben sie überdies noch einen lähmenden Einfluß auf die motorischen Nerven gleich dem Curare. Ja, das Curare selbst läßt sich durch Anlagern von Methyljodid außerordentlich in seiner Wirkung verstärken. Chemisch ist dabei stets ein dreiwertiges Stickstoffatom in ein fünfwertiges übergegangen:



Und da auch die quaternären Ammoniumbasen eine curarisierende Wirkung ausüben, so scheint diese in der Tat ganz allgemein hervorgerufen zu werden durch den fünfwertigen Stickstoff. Indessen betont Fränkel, daß nicht der Stickstoff als solcher hierbei von Bedeutung ist, sondern ausschließlich die beiden durch die Anlagerung neu entfalteten Valenzen. Denn ebenso wie quaternäre Ammoniumbasen, wirken curarisierend Arsonium-, Stibonium- und Phosphoniumbasen, bei denen also das Arsen, das Wismut oder der Phosphor im Zentrum des Moleküls stehen. Und das gleiche gilt auch für $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$ mit vierwertigem Schwefel und die Jodoniumverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{Cl}$. Bei allen diesen Verbindungen aber werden zwei Valenzen mehr als gewöhnlich entfaltet.

Es zeigt sich hier sehr deutlich die Abhängigkeit der physiologischen Wirkung von der Struktur. Und es ist begreiflich, daß die gewonnenen Erkenntnisse in reichstem Maße nutzbar gemacht werden bei der praktischen Arzneimittelsynthese. Ja, die gesamte moderne Immunitätslehre wird seit Ehrlich beherrscht durch die Vorstellung, daß Konstitution und physiologische Wirkung in engem Zusammenhang stehen. Und wenn auch gerade auf diesem Gebiet die toxophoren und haptophoren Gruppen nicht in der Weise chemisch zu definieren sind, wie oben in dem Beispiel des Morphins und seiner Derivate, so lehrt doch der Erfolg dieser Richtung, daß es sich zum wenigsten um eine brauchbare Hilfshypothese handelt. Für eine exaktere Entwicklung wäre es freilich notwendig, die betreffenden Toxine und Antitoxine in ihrer chemischen Natur klar zu erkennen, ein Ziel, das vorläufig noch in weiter Ferne liegt.

III. Die Kinetik der chemischen Reaktionen.

Auf S. 166 haben wir bereits die Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes, sowie als Ergebnis das chemische Massenwirkungsgesetz erörtert; bei der gleichen Gelegenheit lernten wir auch die Begriffe des Systems und der Phase kennen.

Im Gegensatz zu den vorigen Kapiteln, in welchen wir die Materie als diskontinuierlich behandelt und erkannt haben, sehen wir hier, bei der Kinetik chemischer Reaktionen, von einer solchen Beschaffenheit der Stoffe und ihrer Lösungen ab, indem wir uns ausschließlich an die Begriffe der Phase und des Systems halten und die Änderungen betrachten, welche das ganze System oder seine Phasen in ihrer Gesamtheit betreffen. Danach haben wir zwischen homogenen und heterogenen Systemen zu unterscheiden. Bei ersteren befinden sich alle reagierenden Stoffe in einer gleichmäßig zusammengesetzten Phase, während sich das zweite System durch das Auftreten freier Oberflächen zwischen mehreren Phasen kennzeichnen läßt. Makroheterogen nennen wir ein System, wenn sich seine einzelnen Phasen bereits mit dem bloßen Auge erkennen lassen, wie dies z. B. bei einer Emulsion der Fall ist; mikroheterogen heißt es dagegen in jenem Falle, wenn die Phasen nur mittels feinerer Hilfsmittel, z. B. nur ultramikroskopisch (d. h. bei Dunkelfeldbeleuchtung) unterscheidbar sind. Zu ihnen gehören die uns hier bereits wohlbekannten kolloiden Lösungen.

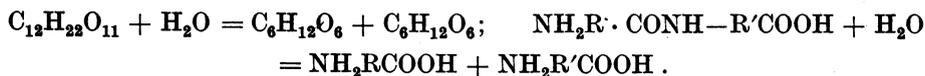
Während wir oben bei der Besprechung des Gleichgewichtes bloß den Einfluß der Konzentration der reagierenden Stoffe auf zwei entgegengesetzte Reaktionen betrachtet haben, die dann zum Stillstand kommen, wenn die beiden entgegengesetzt gerichteten Reaktionsgeschwindigkeiten gleich werden, wollen wir hier die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. des Umsatzes eines Stoffes in einen oder mehrere andere in der Zeit, von der Konzentration berücksichtigen. Dabei möchten wir zunächst Gleichgewichtsvorgänge außer Betracht lassen und bloß solche heranziehen, die praktisch vollständig verlaufen, also irreversible Reaktionen. Ferner ist es begreiflich, daß wir nur solche chemische Vorgänge zum Gegenstande unserer Studien machen können, deren Geschwindigkeit praktisch gut meßbar ist, somit nicht die mit unendlich großer Geschwindigkeit verlaufenden Ionenreaktionen.

1. Reaktionen im homogenen System.

Die Reaktion erster Ordnung.

Wird eine einzige Molekülgattung in eine oder mehrere andere Molekülarten umgewandelt, so ist die Reaktion eine solche erster Ordnung oder monomolekular. Zu ihnen rechnet man aber auch die in verdünnten wässrigen Lösungen verlaufenden hydrolytischen Zersetzungen, z. B. jene des Rohr-

zuckers in zwei Moleküle Monose, eines Dipeptids in zwei Mol. Aminosäure usw., z. B.:



Obgleich diese Reaktionen ein bimolekulares Äußeres besitzen, so kann man sie dennoch als monomolekulare auffassen und behandeln, weil sich die Konzentration des Wassers in der verdünnten Lösung trotz seiner Anlagerung praktisch nicht ändert und nach wie vor im Vergleich zur Konzentration der gelösten Moleküle unendlich groß bleibt.

Nennen wir die zur Zeit 0 vorhandene Konzentration des sich zersetzenden Moleküls, d. h. seine Anfangskonzentration a , den zur Zeit t umgesetzten Anteil der Konzentration x , so ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur infolge des Massenwirkungsgesetzes die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

wo k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei der betreffenden Temperatur ist. Sie ist das praktische Maß der Reaktionsgeschwindigkeit, ihr zahlenmäßiger Ausdruck. Man kann die Konstante berechnen, wenn man die Differentialgleichung löst, was mittels Integration erfolgt. Danach erhalten wir:

$$k \cdot dt = \frac{dx}{a - x}, \\ t = \frac{1}{k} \int \frac{dx}{a - x} + C,$$

und da zur Zeit $t = 0$ auch $x = 0$ ist:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (1)$$

t	Drehungswinkel	$\log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k$
0	46,75	—	—
15	43,75	0,0204	0,001360
30	41,00	0,0399	0,001360
45	38,25	0,0605	0,001344
60	35,75	0,0799	0,001332
75	33,25	0,1003	0,001337
90	30,75	0,1217	0,001352
105	28,25	0,1441	0,001371
120	26,00	0,1655	0,001359
150	22,00	0,1981	0,001321
180	18,25	0,2480	0,001378
210	15,00	0,2880	0,001371
240	11,50	0,3358	0,001399
270	8,25	0,3851	0,001425
330	2,75	0,4843	0,001465
390	— 1,75	0,5842	0,001499
450	— 4,50	0,6611	0,001471
510	— 7,00	0,7447	0,001463
570	— 8,75	0,8142	0,001431
630	— 10,80	0,8735	0,001386
∞	— 18,70	—	—

Die genauere Betrachtung dieser Gleichung (1) belehrt uns darüber, daß die Beziehung zwischen der Zeit t und der umgesetzten Menge x eine logarithmische

ist $\left(t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{(a-x)}\right)$. Wenn wir somit die Zeiten als Abszissenwerte, die umgesetzten Mengen aber als Ordinaten auftragen, so erhalten wir eine logarithmische Linie. Als Beispiel diene die Rohrzuckerinversion von Wilhelmy, der (1850) zum ersten Male festgestellt hat, daß die in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen keineswegs gleich sind. Es ist klar, daß sie sich wie die Logarithmen verhalten.

Noch eine weitere Eigentümlichkeit hat die Gleichung (1) aufzuweisen, nämlich daß die Konstante k von der Anfangskonzentration a unabhängig ist.

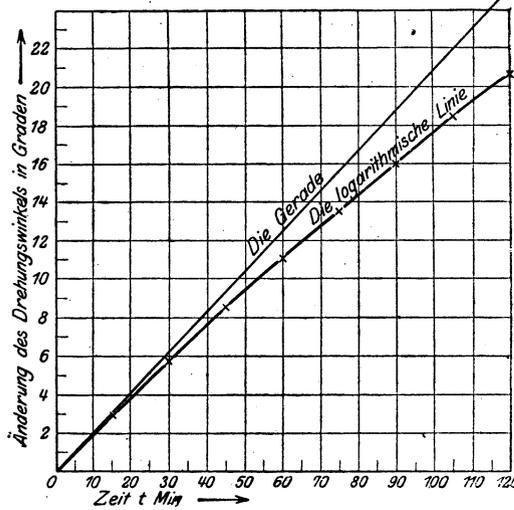


Abb. 94.

Die biologische Bedeutung dieser Reaktion erster Ordnung ist deshalb besonders groß, weil, wie wir schon vernommen haben, die hydrolytischen Spaltungen, somit auch viele Fermentreaktionen, nach diesem Reaktionstypus verlaufen.

Die Reaktion zweiter Ordnung.

Reagieren zwei verschiedene Molekülgattungen miteinander, deren beide ihre Konzentration im Verlaufe des Vorganges merklich ändern, so kommt für diesen Fall nach dem Gesetz der Massenwirkung die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

in Anwendung. Hier bedeutet a die Anfangskonzentration des einen, b die des zweiten Stoffes, während x der miteinander in Reaktion getretene Konzentrationsanteil beider Stoffe ist, welcher selbstverständlich für beide Molekülarten gleich sein muß.

Die Integration dieser Gleichung führt zu einer ziemlich komplizierten Gleichung für k ; wir wollen den Fall etwas vereinfachen und $a = b$ setzen. Dann wird:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

und

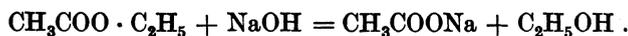
$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{(a-x)} \tag{2}$$

bzw.

$$ka = k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)} \tag{2a}$$

Die Beziehung zwischen der Zeit t und x ist hier keine logarithmische mehr, sondern eine algebraische Funktion, deren Kurvenbild eine Parabel sein wird.

Als Beispiel diene die Verseifung eines Esters, z. B. des Äthylacetates mit Alkalilauge, welche Reaktion im Gegensatz zur Verseifung mit Wasser eine irreversible ist, weil die entstehende Säure durch die Lauge neutralisiert wird:

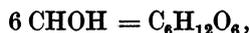


Die gegebenen Gleichungen setzen uns in die Lage, die Ordnung einer Reaktion zu bestimmen, wie denn überhaupt in den inneren Mechanismus einen Einblick zu tun. Darin besteht aber die Hauptleistung der Kinetik, deren interessantestes Anwendungsgebiet für den Biologen bei den Fermenten liegt. Hier ist der Kinetik in der Tat die Aufklärung mancher Frage bereits gelungen.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung prüfen wir mit Hilfe einer geeigneten analytischen Bestimmungsmethode, welche Menge eines in eine bestimmte Reaktion getretenen Stoffes nach bestimmten Zeiten umgesetzt worden ist. Bei der Kenntnis der Anfangskonzentration ist sodann die weitere Rechnung an Hand der Gleichung (1) und (2) sehr leicht, und man prüft, ob die monomolekularen oder die bimolekularen Konstanten untereinander übereinstimmen. Bei Unkenntnis der Anfangskonzentration verwendet man im Falle des monomolekularen Zeitgesetzes die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}.$$

Auf Reaktionen höherer Ordnung möchten wir hier nicht weiter eingehen, da sie selten vorkommen und für den Biologen kein weiteres Interesse besitzen. Erwähnt werde bloß, daß eine Reaktion, die beispielsweise nach der Gleichung:



(d. h. die Aldolkondensation des Formaldehyds zum Traubenzucker) verläuft, nicht etwa als Reaktion sechster Ordnung anzusehen ist. Dergleichen Vorgänge bilden vielmehr eine große Anzahl von Zwischenphasen, so daß solche Gleichungen bloß das summarische Hauptergebnis dieser Teilvorgänge darstellen.

Die Gleichgewichtsreaktion erster Ordnung.

Bisher haben wir ausschließlich vollständig verlaufende Reaktionen berücksichtigt und wollen jetzt den Fall ins Auge fassen, daß der Vorgang umkehrbar ist und die gebildeten Stoffe wieder in die Ausgangskörper zurückverwandelt werden, sobald die Gleichgewichtskonzentrationen in einem gegebenen System überschritten werden.

Will man die Reaktionsgeschwindigkeit eines solchen Vorganges berechnen, so muß man die Gegenreaktion in Rechnung ziehen, weil diese einen hemmenden Einfluß ausübt, der um so größer ist, je mehr Entstehungsprodukte sich ansammeln (vgl. S. 168), d. h. je länger die erste Reaktion im Gang ist. Die Berücksichtigung der Gegenreaktion erfolgt nun in der Weise, daß man sie als neben der ersten verlaufend annimmt, so daß beide Vorgänge koexistieren (Ostwald), ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Beide haben verschiedene Geschwindigkeitskonstanten: k_1 und k_2 . Die Anfangskonzentration sei zur Zeit $t = 0$ von der ursprünglichen Substanz a_1 , von der entstehenden aber a_2 .

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen sind also:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_1 - x) \quad \text{und} \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a_2 - x).$$

Gleichgewicht herrscht bekanntlich, sobald beide Geschwindigkeiten gleich sind. Die resultierende Geschwindigkeit ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_1 - x) - k_2(a_2 - x).$$

Jedes umgesetzte x -Quantum wirkt somit hemmend auf den weiteren Umsatz. Die Gleichung läßt sich auch wie folgt aufschreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a_1 - k_2 a_2 - (k_1 + k_2)x = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a_1 - k_2 a_2}{k_1 + k_2} - x \right).$$

Setzen wir statt des letzten Bruches die Konstante C , so gelangen wir zur Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(C - x);$$

diese Gleichung hat dieselbe Form wie die Gleichung erster Ordnung (S. 342), nur daß hier statt der Konstanten k die Summe zweier Konstanten, also wiederum eine Konstante erscheint, ferner stellt der komplizierte Ausdruck C die scheinbare Anfangskonzentration vor. Integrieren wir diese Gleichung, so kommen wie analog wir (1) (S. 342) zum Ausdruck:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C - x}. \quad (3)$$

Nun müssen wir C berechnen, welche Größe $= \frac{k_1 a_1 - k_2 a_2}{k_1 + k_2}$ ist. Wir bringen diesen Bruch durch Division von Zähler und Nenner durch k_2 auf die Form:

$$C = \frac{\frac{k_1}{k_2} a_1 - a_2}{\frac{k_1}{k_2} + 1} = \frac{\alpha a_1 - a_2}{\alpha + 1}. \quad (4)$$

Wir müssen jetzt $\frac{k_1}{k_2} = \alpha$ ermitteln und erinnern uns (S. 168), daß das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtskonstante gleich ist, gleiche Temperatur vorausgesetzt.

Die Gleichgewichtsbedingung aber ist $\frac{dx}{dt} = 0$, folglich:

$$k_1(a_1 - x) - k_2(a_2 - x) = 0,$$

oder

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} = \frac{a_2 - x}{a_1 - x}, \quad (5)$$

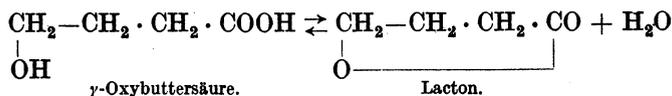
wo x die im Gleichgewichtsstadium umgesetzte Menge bedeutet.

Bei der praktischen Prüfung geht man also in der Weise vor, daß man aus (5) $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$ ermittelt, indem man die im Gleichgewichtszustande umgesetzte

Menge x analytisch-chemisch bestimmt. Durch Einsetzen von α in (4) kann man C berechnen und durch Substitution des nunmehr bekannten C in (3) muß man für die verschiedenen zu den Zeiten t ermittelten x -Werte eine konstante Zahl erhalten, weil ja

$$k_1 + k_2 = k' = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{(C-x)}. \quad (6)$$

Zu dieser Art von reversiblen Vorgängen gehört beispielsweise die Umwandlung von γ -Oxybuttersäure in γ -Oxybuttersäurelacton¹⁾:



t in Minuten	x	$k_1 + k_2$
21	2,41	0,0355
36	3,73	0,0358
50	4,96	0,0374
65	6,10	0,0382
80	7,08	0,0386
100	8,11	0,0384
120	8,90	0,0377
160	10,35	0,0382
220	11,55	0,0370
∞	13,28	—

Die Konstanz von $k_1 + k_2$ ist befriedigend.

Die Gleichgewichtsreaktion zweiter Ordnung.

Werden aus zwei Molekulgattungen in reversibler Weise zwei neue Molekulgattungen gebildet, so ergibt sich, falls von den Entstehungsprodukten zur Zeit $t = 0$ nichts vorhanden ist, bei den Anfangskonzentrationen A bzw. B der beiden Ausgangsstoffe die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A-x)(B-x) - k_2x^2. \quad (7)$$

Die Integration dieser Gleichung ist rechnerisch etwas mühsam. Sehr übersichtlich wird jedoch die Lösung auf folgende, von Guldberg und Waage herrührende Weise:

Man setzt

$$(A-x)(B-x) - \frac{k_2}{k_1}x^2 = 0.$$

Diese Gleichung ist 2. Grades und hat 2 Wurzeln r_1 und r_2 . Es wird also (vgl. S. 26):

$$(A-x)(B-x) - \frac{k_2}{k_1}x^2 = (r_1-x)(r_2-x) = 0.$$

Demnach ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(r_1-x)(r_2-x).$$

¹⁾ P. Henry, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 115 (1892).

Dies ist aber die Form der vollständigen bimolekularen Reaktion, deren Integration ergibt:

$$\frac{1}{r_2 - r_1} \ln \frac{r_1(r_2 - x)}{r_2(r_1 - x)} = k_1 t. \quad (1)$$

Es sind noch r_1 und r_2 , die „scheinbaren Mengen“, zu berechnen, durch Auflösen der Gleichung:

$$(A - x)(B - x) - \alpha x^2 = 0, \text{ wo } \alpha = \frac{k_2}{k_1} \text{ gesetzt ist.}$$

Es wird:

$$AB - Bx - Ax + x^2 - \alpha x^2 = 0.$$

$$x^2 - \frac{A+B}{1-\alpha} x = -\frac{AB}{1-\alpha}.$$

$$x - \frac{A+B}{2(1-\alpha)} = \pm \sqrt{\frac{(A+B)^2}{[2(1-\alpha)]^2} - \frac{AB}{1-\alpha}}.$$

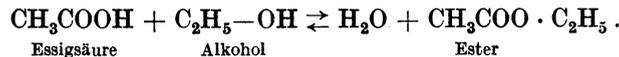
$$x = \frac{A+B}{2(1-\alpha)} \pm \sqrt{\left[\frac{A+B}{2(1-\alpha)}\right]^2 - \frac{AB}{1-\alpha}}.$$

Diese Ausdrücke für r_1 und r_2 in Gleichung (1) eingesetzt, ergeben eine experimentell prüfbare Form für die unvollständige Reaktion zweiter Ordnung.

$$\frac{k_2}{k_1} = \alpha \text{ bestimmt man wieder aus } \frac{dx}{dt} = 0. \text{ Es wird } \frac{k_2}{k_1} = \frac{(A-x)(B-x)}{x^2},$$

wo x den umgesetzten Wert im Zustand des Gleichgewichts bedeutet.

Als Beispiel für diesen Vorgang dürfen wir die bereits auf S. 170 benützte Bildung von Essigsäureäthylester aus Alkohol und Essigsäure, d. h.:



hinstellen, eine von Guldberg und Waage studierte Reaktion. Die Rechnung wird für $A = B$, d. h. für äquivalente Anfangskonzentrationen von Säure und Alkohol wesentlich vereinfacht. (Weiteres über die Lage des Gleichgewichtes lese man S. 170 nach.)

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur.

In der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion haben wir das Maß erkannt, mit dessen Hilfe wir uns vom Werte der Geschwindigkeit ein zahlenmäßiges Bild machen können. Hier interessiert uns die Frage, wie sich die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes, bzw. sein Maß k , bei einer Erhöhung der Temperatur ändert. Jedermann weiß aus der Erfahrung, daß die chemischen Vorgänge bei einer Temperatursteigerung schneller verlaufen. Die folgende, von van 't Hoff¹⁾ herrührende Tabelle zeigt uns die k -Werte bei verschiedenen Temperaturen, und zwar bei der Umwandlung der Dibromessigsäure in wässriger Lösung nach der Gleichung:



¹⁾ van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1901, I, S. 223.

Temperatur	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$
15,0°	0,0967
40,0°	0,863
50,0°	2,490
60,2°	6,540
70,1°	16,9
80,0°	46,0
89,4°	156,0
101,0°	318,0

Wir ersehen aus der Tabelle, daß bei einer Erhöhung der Temperatur um 10° die Konstante k zwei- bis dreimal so groß wird, was also so viel bedeutet, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bis verdreifacht. Dies gilt nun für chemische Reaktionen in homogenen Systemen ganz allgemein, und wir dürfen daher behaupten, daß der Temperaturkoeffizient chemischer Vorgänge

$$\frac{k_{t+10}}{k} = 2 \text{ bis } 3$$

ist. Die nächste Tabelle liefert uns einige Belege für diese Tatsache.

Reaktion	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Temperaturintervall in Grad
Essigsäureäthylester + NaOH	1,89	9,4—44,94
CH ₃ · CHO · CH ₂ Cl + KOH	2,68	24,5— 43,6
(CH ₃) ₂ C(OH) · CH ₂ Cl + KOH	2,66	24,5— 43,6
(CH ₃) ₂ C(OH) · CH(Cl) (CH ₃) + KOH	2,7	24,5— 43,6
Rohrzuckerinversion	3,63	25,0— 55,0
2 AsH ₃ = 2 As + 3 H ₂	1,23	256,0—367,0
usw.		

In der Gleichung von Guldberg und Waage (S. 171):

$$K = \frac{(A_1)^{n_1} \cdot (A_2)^{n_2} \cdot (A_3)^{n_3} \dots}{(B_1)^{m_1} \cdot (B_2)^{m_2} \cdot (B_3)^{m_3} \dots}$$

haben wir die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen den miteinander reagierenden Massen (bzw. Konzentrationen) der Molekulgattungen $A_1, A_2, A_3 \dots$ und $B_1, B_2, B_3 \dots$ bei konstant gehaltener Temperatur kennengelernt. Diese allgemeinste Form des Massenwirkungsgesetzes wird daher von Nernst als Reaktionsisotherme bezeichnet.

Ein Gegenstück zu dieser Reaktionsisotherme bildet die ebenfalls nach Nernst so benannte Reaktionsisochore, nämlich die im Abschnitt über Thermodynamik (S. 438) abzuleitende Gleichung van 't Hoff's:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{q}{RT^2},$$

die uns die Änderung der Gleichgewichtskonstante K mit der absoluten Temperatur T zum Ausdruck bringt, wo q die Wärmetönung der Reaktion und R die Gaskonstante bedeutet. q ist innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles als konstant anzusehen.

Mit Hilfe dieser auf Grund thermodynamischer Gedankengänge erhaltenen Gleichung können wir eine Funktion für die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten eines Vorganges mit der Temperatur ableiten, die sich in

der Praxis recht gut bewährt. Wir müssen uns nämlich zurückerinnern, daß die Gleichgewichtskonstante den Quotienten zweier Geschwindigkeitskonstanten vorstellt, daß also:

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Ist somit die Wärmetönung einer Reaktion $q = 0$, so ist auch $\frac{d \ln K}{dT} = 0$, d. h. das Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig. In diesem Falle werden k_1 und k_2 von der letzteren in gleicher Weise abhängig sein, d. h. die gleiche Temperaturfunktion $f(T)$ darstellen, so daß sich die beiden Gegenreaktionen mit der Temperatur in gleichem Maße verändern. Dieser Fall ($q = 0$) liegt bei fast allen hydrolytischen Spaltungen vor, so daß z. B. die Esterbildung die gleiche Temperaturbeschleunigung erfahren muß wie die Esterverseifung (Alkohol + Säure \rightleftharpoons Ester + H_2O), da im entgegengesetzten Fall K von der Temperatur unmöglich unabhängig sein könnte.

Substituieren wir in der van 't Hoff'schen Gleichung statt K den Quotienten $\frac{k_1}{k_2}$, so ergibt dies:

$$\frac{d}{dT} \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{-q}{RT^2},$$

oder

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{q}{RT^2},$$

bzw.

$$\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \quad (8)$$

Die Funktion der Geschwindigkeitskonstanten muß also so beschaffen sein, daß durch Subtraktion der Differentialquotienten ihrer Logarithmen nach der Temperatur T sich die Differenz $\frac{q}{RT^2}$ ergibt. Es gibt eine Menge Funktionen, welche diese Forderung erfüllen. Wir bringen hier bloß eine, nämlich die Lösung von Arrhenius, die sich im Versuch recht gut bewährt hat. Wir setzen nach van 't Hoff:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{T^2} + B$$

und

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{T^2} + B.$$

Man sieht, daß die Gleichung (8) in zwei Teile zerlegt wird, indem statt $\frac{q}{R} = A_2 - A_1$ die Differenz zweier Konstanten gesetzt wurde. B ist eine beliebige Funktion der Temperatur, $f(T)$, die bei der Subtraktion der oberen von der unteren Gleichung wieder herausfällt, so daß man zu (8) gelangt. $f(T)$ ist in den meisten Fällen $= 0$, so daß die Gleichung übrigbleibt, die Arrhenius vorschlug, nämlich:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}. \quad (9)$$

Integriert gibt (9):

$$\ln k = -\frac{A}{T} + C,$$

und wenn wir die Integrationskonstante durch Einsetzen der Anfangsbedingungen eliminieren, so erhalten wir:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

oder

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = A \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}; \quad (10)$$

auch

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{A \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}}, \quad (11)$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Nun bedarf es noch einer logischen Interpretation der Zerlegung von (8) in zwei Teile, d. h. einer Erklärung für die Berechtigung, daß wir für $q = A_2 - A_1$ gesetzt haben. Der Grundgedanke von Arrhenius ist der, daß die zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit von einer Zunahme der Dissoziation der beteiligten Moleküle, also von einer Erhöhung des Dispersitätsgrades herrührt. Nimmt man an, daß sich nur die aktiven, d. h. dissoziierten Moleküle an der Reaktion beteiligen, dann ist $A =$ der Wärmetönung dieser, μ , dividiert durch R , d. h.:

$$A = \frac{\mu}{R}.$$

Die endgültige Form der integrierten Funktion ist somit:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{\mu}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}}. \quad (12)$$

Sind daher k_2 und k_1 die beiden Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion erster Ordnung für zwei Temperaturen T_2 und T_1 bekannt, so läßt sich an Hand der Formel (12) μ berechnen und mit Hilfe von μ die konstanten $k_3, k_4 \dots k_n$, die zu Temperaturen $T_3, T_4 \dots T_n$ gehören. Wie gesagt, ist die Formel von Arrhenius in der Praxis recht gut brauchbar. Die folgende Tabelle enthält einige biologisch wichtigere μ -Werte.

Verseifung von Äthylacetat durch NaOH	$\mu = 11\ 150$ (Warder)
Hydrolyse „ Rohrzucker „ Säuren	25 600 (Spohr)
Verdauung „ Caseinat „ Trypsin	29 500
„ „ Gelatine „ Pepsin	10 750
„ „ „ „ Trypsin	10 570
„ „ „ Hühnereiweiß „ Pepsin	15 570
Freiwillige Zersetzung von Dibrombernsteinsäure	22 250 (van 't Hoff)

Katalysatoren und Fermente.

Allgemeines. Es gibt eine große Menge von chemischen Vorgängen, die sehr langsam, ja sogar unmerklich verlaufen, welche aber auf Zusatz gewisser Stoffe sehr stark beschleunigt werden. Man nennt die Stoffe, die in dieser Weise wirken, seit Berzelius Katalysatoren, den Vorgang der Beschleunigung

selbst Katalyse. Das Wesentliche dabei ist, daß der Katalysator an der Reaktion, die er stimuliert, gar keinen erkennbaren Anteil nimmt und nach Beendigung derselben im gleichen Zustande und in gleicher Menge vorhanden ist, wie zu Beginn. So fand der Apotheker Kirchoff im ersten Drittel des 19. Jahrhunderts, daß verdünnte Schwefelsäure Dextrin in großen Mengen verzuckern kann, ohne selbst verbraucht zu werden, Thénard machte die Beobachtung, daß das von ihm zum ersten Male dargestellte Wasserstoffsperoxyd auf Zugabe von Platinschwamm, Braunstein oder Blutfibrin beinahe explosionsartig Sauerstoff abgibt, ohne daß die genannten Katalysatoren im geringsten Grade verändert werden. Ähnlich fand Mitscherlich, daß eine bestimmte Menge konzentrierter Schwefelsäure imstande ist, unbegrenzte Mengen von Alkohol in Äther überzuführen usw. Dieser Forscher bezeichnete solche Substanzen, die einfach durch ihre Anwesenheit Reaktionen bewirken können, als Kontaksubstanzen. Der Scharfsinn des großen schwedischen Chemikers Berzelius erkannte bald darauf das Wesen dieser Art Substanzen und führte zum ersten Male für sie den Namen Katalysatoren ein. Er definierte die katalytische Kraft als diejenige, die Substanzen zu eigen sind, welche durch ihre Anwesenheit allein chemische Vorgänge auslösen können, ohne zu den reagierenden Stoffen irgendeine chemische Affinität zu besitzen. Die Vorgänge wären demnach auch ohne Katalysatoren möglich, und einzig und allein die Trägheit der Materie verhindert die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes, eine Trägheit, die durch den Katalysator überwunden werden kann. Berzelius sprach von „schlummernden Verwandtschaften“. Diese Deutung der Erscheinungen fand jedoch von anderer Seite einen mächtigen Angriff. Der Vertreter desselben war Liebig. Er verwarf den von Berzelius eingeführten Begriff der katalytischen Vorgänge und erklärte statt dessen die letzteren mit der Hypothese von den molekularen Stößen, eine Idee, die sich in der Folgezeit, wie wir sehen werden, nicht halten konnte. Woher schöpfte nun Liebig diese Ansicht? Die Beantwortung dieser Frage verspinnt gleichzeitig die geschichtlichen Fäden der Katalyse und der Fermentwirkungen zum ersten Male. Ungefähr am Anfang des vorigen Jahrhunderts fing man an darüber nachzudenken, welche Vorgänge sich bei den sog. Fermentationsprozessen abspielten? Unter den letzteren verstand man Gärungsprozesse sowie auch Fäulnisvorgänge, die man alle unter einem Gesichtspunkte zu behandeln gewohnt war. Der altbekannteste unter allen diesen Prozessen war die Vergärbarkeit des Zuckers zu Alkohol und Kohlensäure unter der Einwirkung der Hefe. Nun sprach Pasteur seinerzeit eine Lehre aus, die noch heute unangetastet bestehen kann, die aber damals gleichfalls Liebig's Gegenmeinung heraufbeschworen hatte. Pasteur sagte nämlich, daß die lebende Hefezelle den Zucker als Atmungsstoff gebrauche („Leben ohne Sauerstoff“), und daß die Gärprodukte, also der Alkohol und die Kohlensäure, die normalen Atmungsprodukte der organisierten Hefezellen seien. Liebig dagegen hielt die organisierte Natur der Hefezellen für ein nur unwesentliches Moment und meinte, daß die sich zersetzenden organischen Substanzen der Hefe ihre Molekularbewegungen auf den Zucker übertragen. Berzelius seinerseits faßte die Hefewirkung als einen katalytischen Vorgang auf, indem er auf die große Wahrscheinlichkeit hinwies, daß im lebenden Organismus Katalysatoren überall weit verbreitet vorkommen müssen. Es liegt nun in der Eigenart jeder wissenschaftlichen Forschung, daß die Zusammengehörigkeit ursprünglich als wesensverschieden geltender Erscheinungen erst von späteren Generationen erkannt wird. So erging es auch den Fermentwirkungen. Pasteur, dem der Beweis dessen glückte, daß zur

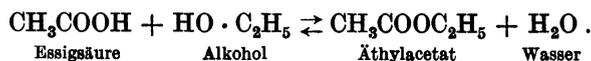
Ausführung von Gärungs- und Fäulnisprozessen die Tätigkeit lebender Wesen unumgänglich notwendig sei, identifizierte somit die Fermentwirkungen mit der Lebenstätigkeit und schuf den Begriff der geformten Fermente. In demselben wurde die Untrennbarkeit der Fermentwirkung vom „Leben“ zum Ausdruck gebracht und hierdurch ein Gegensatz zu gewissen anderen Substanzen geschaffen, nämlich zu den ungeformten Fermenten oder (nach Kühne) Enzymen. Als Vertreter der letzteren galten katalytische Substanzen, die aus dem lebenden Organismus der Pflanzen oder Tiere extrahiert werden konnten und ihre Wirksamkeit auch im Reagensglase auszuüben vermochten. Die stärkeverzuckernde Diastase, die aus der keimenden Gerste gewonnen wurde, das Emulsin der bitteren Mandeln, das Pepsin des Magensaftes wurden dazumal bzw. in der späteren Periode als ungeformte Fermente angesprochen. Seit der Entdeckung Ed. Buchners (1897) der zellfreien alkoholischen Gärung wissen wir, daß jedes Ferment extrahierbar ist und seine Wirkung außerhalb der lebenden Zelle entfalten kann. Eine Zweiteilung in Enzym und Ferment erübrigt sich mithin, und wir wollen dem Vorschlage E. Abderhaldens gemäß ausschließlich von Fermenten sprechen, die wir als Biokatalysatoren auffassen.

In den meisten Fällen erweckt der Katalyt den Anschein, als würde er die Reaktion eigentlich erst auslösen. In diesem Sinne definierte auch Berzelius (s. oben) die Katalysatoren, eine Definition, die heute bereits als überholt gelten darf. Lange Zeit hat es nämlich gedauert, ehe man darüber ins klare kommen konnte, ob bei der Katalyse bloß die Geschwindigkeit, mit welcher der Vorgang seiner Gleichgewichtslage zustrebt, erhöht, die letztere aber nicht berührt wird, oder ob der Katalysator auch auf die Lage des Gleichgewichtes einen Einfluß ausübt und dieses verschiebt. In diesem Falle müßte ein Vorgang, der beispielsweise ohne einen Katalyten bis zu einem Umsatz von 50% erfolgt, in Gegenwart desselben bis 80% verlaufen, oder gar vollständig, d. h. bis 100%. Wäre letzteres möglich, so müßte der Katalysator auch die Wärmetönung des betreffenden Vorganges verändern, da wir aus der Reaktionsisochore van't Hoff's wissen, daß die Gleichgewichtskonstante eine Funktion der Wärmetönung ist (S. 348).

Man hat hingegen niemals einen Fall einwandfrei hinstellen können, in welchem es möglich gewesen wäre, eine Verschiebung des Gleichgewichtes seitens des Katalysators festzustellen. Wohl hat man einen Vorgang gefunden, der unter dem Einfluß eines Katalysators ein anderes Gleichgewicht zeigt als ohne ihn, doch gehört dieser Katalysator in die Klasse der Fermente. Diese neigen infolge ihrer Labilität nämlich mitunter zur Bildung sog. falscher Gleichgewichte (Tammann), auf die wir unten zu sprechen kommen. (So fand z. B. Rosenthaler, daß die Synthese des Benzaldehyds mit Blausäure zum Cyanhydrin ohne Emulsin bis 60%, mit diesem Ferment aber bis 80% erfolgt.) Wir dürfen heute die Katalysatoren ohne Bedenken nach Wilh. Ostwald definieren und sie als Stoffe bezeichnen, welche die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erhöhen oder auch erniedrigen (negative Katalyse), ohne das Gleichgewicht des Vorganges zu beeinflussen. Man kann sie nach dieser Definition mit Schmierölen einer Maschine vergleichen, die ihrerseits auch nur die Reibung der einzelnen Maschinenbestandteile zueinander aufheben, ohne die energetische Leistung der Maschine direkt zu verändern.

An einen Katalysator können wir aber auf Grund dieser Definition mit einer weiteren Forderung herantreten. Betrachten wir einen Vorgang, wie ihn

die Esterbildung bietet, näher, und wählen wir als Beispiel die Bildung von Äthylacetat aus Essigsäure und Alkohol. Die Reaktion wird durch folgende chemische Formel ausgedrückt:

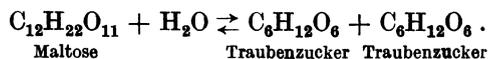


Diese Reaktionen verlaufen, wie wir wissen, nie vollständig, sondern nur bis zu einem Gleichgewichtsstadium. Ob wir nun von der Essigsäure und vom Alkohol oder ob wir umgekehrt vom Acetat und Wasser ausgehen, gelangen wir zum gleichen Gemisch der vier Substanzen. Gleichen Mengenverhältnissen (Konzentrationen) und gleichen Temperaturen entsprechen gleiche Gleichgewichtszustände. Spielt sich nun eine Esterbildung oder der umgekehrte Vorgang, die Esterhydrolyse (Verseifung), unter dem Einfluß eines Katalysators ab, so wird nun letzterer, da er ja in die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems keine Einsprache hat, beide Vorgänge beschleunigen müssen und das Erreichen des gleichen Gleichgewichtszustandes von beiden Seiten aus zu befördern haben.

In der Tat ist eine allgemein bekannte und angewandte Erscheinung, daß Säuren sowohl die Esterbildung als auch die Verseifung der gleichen Ester katalytisch beschleunigen können. Die Forschungen der letzten Jahre ergaben das befriedigende Resultat, daß auch die Fermente keine Ausnahme von den gewöhnlichen Katalysatoren bilden und in einer Anzahl von untersuchten Fällen nicht nur die Spaltung, sondern auch die Synthese der Spaltprodukte zu befördern imstande sind.

Wir dürfen demnach heute von fermentativen Synthesen mit Bestimmtheit reden, Vorgänge, die vor etwa 20—25 Jahren bloß als möglich erachtet worden waren (Tammann). Dieser Gegenstand ist von so weittragender biologischer Bedeutung, daß wir uns hier für eine kurze Zeit aufhalten wollen.

Das erste Beispiel einer Synthese durch ein Ferment lieferte Croft Hill¹⁾. Er fand, daß die Maltase der Hefe, ein Ferment, welches das α -Glucosid Maltose in 2 Moleküle Traubenzucker spaltet, aus letzterem wieder ein Disaccharid zu bilden vermag. Danach wäre der sich abspielende reversible Vorgang:



Doch wurde durch Emmerling, Armstrong und Bayliss festgestellt, daß dieses durch Synthese entstandene Disaccharid nicht die Maltose sei, wie man es erwartet hätte, sondern größtenteils ein β -Glucosid, die Isomaltose Fischers, ein Disaccharid, das durch Maltase nicht gespalten wird, nur durch das Emulsin, welches auf β -Glucoside eingestellt ist. Ob nebenbei auch Maltose mitentsteht, wie es Hill zu finden schien, blieb unentschieden. Eine ähnliche Reversion beobachteten Fischer und Armstrong²⁾, sie fanden, daß das β -Ferment Lactase, das den Milchzucker in α -Galaktose und Traubenzucker zu spalten befähigt ist, aus diesen Spaltprodukten Isolactose synthetisiert. Armstrong gab fernerhin an, aus Traubenzucker durch Emulsin Maltose synthetisiert zu haben, einen durch Emulsin nicht spaltbaren Zucker. Diese Ergebnisse führten den letztgenannten Forscher zur Ansicht, daß die Fermente die Synthese von jenen Stoffen bewirken, die sie nicht zu spalten vermögen.

¹⁾ Croft Hill, Journ. Chem. Soc. **73**, 634 (1898).

²⁾ E. Fischer u. E. F. Armstrong, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. **35**, 3144 (1902).

Nun war aber Bayliss¹⁾ durchaus anderer Meinung und sagte, daß jenes Ferment ausschließlich bei jenen Reaktionen synthetisierend wirkt, bei welchen es auch spaltend wirken kann. Diese Ansicht wurde durch diesen Autor durch schöne Versuche bekräftigt. Er prüfte die Bildung und die Hydrolyse des Glycerin- β -glucosides durch Emulsin, eine bereits von Van 't Hoff in Angriff genommene Untersuchung, die durch folgende Formulierung verständlich gemacht werden kann:



Diese Reaktion erwies sich nun als eine typisch katalytische: Das Emulsin befördert die Bildung des Glucosides aus den beiden Komponenten bis zum gleichen Gleichgewichtszustand, den es bei der Hydrolyse des Glyceringlucosides zu erreichen hilft. Die anwesende Menge des Fermentes ist ohne Einfluß auf diesen Zustand. Naturgemäß wird die Bildung des Glucosides vorzüglich in konzentrierter Lösung eintreten, die Spaltung hingegen vorzüglich in verdünnter.

Bourquelot und seine Mitarbeiter²⁾ zeigten ferner, daß die Glucosidase der untergärigen Bierhefen α -Glucoside nicht nur spalten, sondern auch synthetisieren kann. Mit einem Worte, es scheinen die neuesten Untersuchungen, die man mit möglichst einheitlichen Fermentpräparaten anstellt, darauf hinzuweisen, daß ausschließlich jene Fermente synthetisch zu wirken befähigt sind, die dann andererseits auch die Hydrolyse des Produktes ihrer Synthese bewirken können. Jedenfalls gibt es fermentative Synthesen, denn wenn auch manche Autoren, wie Rosenthaler, die oben angeführte Armstrongsche Ansicht abgelehnt haben, so sind sie immerhin zur Annahme geneigt gewesen, daß besondere synthetisierende Fermente existieren, oder zum mindesten, daß das „Fermentmolekül“ mit einer synthetisierend und einer hydrolysierend reagierenden Gruppe ausgerüstet ist.

Katalytische Reaktionen im homogenen System.

Von der großen Fülle von im homogenen System verlaufenden katalytischen Vorgängen seien hier nur die biologisch wichtigsten genannt, nämlich die Spaltungen der Kohlenhydrate, Polypeptide und Peptone, sowie der wasserlöslichen Ester durch Wasserstoffionen, d. h. mit verdünnten Säuren. Da der Katalysator am Gleichgewicht keinen Anteil nimmt, so wird die Ordnung der betreffenden Reaktion nicht verändert. Die monomolekulare Reaktion bleibt also monomolekular usw.

Als Beispiel können wir die Tabelle der Rohrzuckerinversion nach Wilhelmmy (S. 342) anführen, den klassischen Fall der Reaktion erster Ordnung.

Von großer Bedeutung für die Geschwindigkeit des katalytischen Vorganges ist die Menge des zugesetzten Katalysators. Man kann hier als allgemeines Gesetz aufstellen, daß die Geschwindigkeitskonstante k der Menge des zugesetzten Katalysators streng proportional ist. Die Gültigkeit dieses Gesetzes im homogenen System geht so weit, daß man die anwesende Menge von (H)-ionen an Hand der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker messen kann, wie dies auf S. 197 näher ausgeführt wurde.

¹⁾ Bayliss, Journ. of Physiol. **46**, 236 (1913).

²⁾ Bourquelot, Hérissé y u. Bridel, Verdon u. Coirre, Bull. de la Soc. chim. de France (4) **13**, 1 (1913).

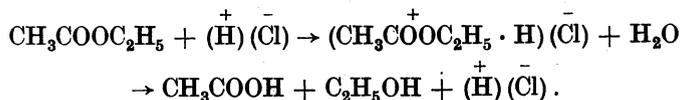
Nicht überall kommt jedoch dieses Gesetz zu seinem vollen Recht, was sich vornehmlich auf heterogene Systeme, sowie insbesondere auf Fermente bezieht. Hier spielen nämlich Oberflächenerscheinungen und Adsorptionsvorgänge eine wesentliche Rolle, und wir wissen schon von S. 216 her, daß diese letzteren wenigstens gewöhnlich einem Exponentialgesetz Folge leisten, wovon bei den Fermenten noch ausführlicher die Rede sein wird.

Bezüglich der absoluten Mengen der Katalysatoren, die anwesend sein müssen, um eine Wirkung zustande zu bringen, ist zu erwähnen, daß diese Mengen oftmals staunenswert gering zu sein brauchen. Von Kupferionen, die Oxydationsvorgänge im hohen Grade katalytisch beschleunigen, genügten schon Milliontel Gramme, um die Oxydation des Natronsulfits zu Natronsulfat zu katalysieren. Ferner ist es bekannt, daß absolut trockene Stoffe miteinander sehr schwer reagieren, daß aber solche Reaktionen durch Spuren von Wasser stark beschleunigt werden. Dies gilt insbesondere von den Lebensvorgängen, z. B. der Keimung, welche durch Wasserspuren so beschleunigt wird, daß man geradezu eine Auslösung vermuten könnte.

Es kommen im wesentlichen zwei Gesichtspunkte zur Erklärung der Katalyse in Frage. Der eine derselben bezieht sich vornehmlich auf die durch Platin beschleunigten Gasreaktionen, bei welchen eine feste Lösung der reagierenden Gase in Metalle angenommen wird. Diese Erklärungsweise stützt sich somit auf eine Oberflächenwirkung des Katalysators. Mit einer solchen Theorie kommen wir jedoch im allgemeinen nicht aus. Es muß eine zweite Möglichkeit zu Hilfe kommen, die schon im Jahre 1806 von Clément und Désormes erwogen wurde und neustens noch von Bredig vertreten wird. Dieselbe bezieht sich auf die Bildung von Zwischenprodukten, die aus dem Katalysator und der reagierenden Substanz entstehen und die dann weiterhin in das Reaktionsprodukt und in den Katalysator wieder zerfallen sollen. Die eigentliche Reaktion, d. h. die Umwandlung des Ausgangsproduktes, erfolgt demnach an der Verbindung des letzteren mit dem Katalysator. Diese Theorie setzt naturgemäß voraus, daß die Reaktion über das Zwischenprodukt rascher erfolgt als der direkte Umsatz.

Insbesondere die Wirkungsweise der Fermente zwingt uns nun zur Annahme von solchen Zwischenprodukten, entstanden aus Ferment und Substrat. Die schwerwiegendste Begründung hierfür liegt in der mehr oder weniger strengen Spezifität ihrer Wirkungen (siehe unten).

Ein weiterer Gesichtspunkt von v. Euler¹⁾ wäre hinzuzufügen. Wie wir bereits betont haben, verlaufen Ionenreaktionen mit einer unmeßbar großen Geschwindigkeit, wogegen die nicht ionisierten organischen Verbindungen viel langsamer vor sich gehen. Euler führt aber diese, wenn auch nicht in allen, so doch in recht zahlreichen Fällen ebenfalls auf die Bildung von Ionen zurück, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach Maßgabe der gebildeten Ionen wächst. Stoffe, die imstande sind, die Vermehrung dieser Ionen auf irgendeine Weise zu bewirken, würden den Charakter von Katalysatoren besitzen. Auf diese Weise läßt sich auch die durch Salzsäure katalysierte Esterspaltung im Sinne folgender Gleichung erklären:



¹⁾ H. v. Euler, Grundlagen u. Ergebnisse der Pflanzenchemie, Braunschweig 1909, II. u. III. S. 50.

Durch eine Vermehrung der reagierenden Ionengattung ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{H}^+$) wirkt HCl katalytisch. Der Einwand, wonach organische Stoffe, wie die Ester keine Ionen abgeben, läßt sich mit dem Argument zurückweisen, daß eine untere Grenze der Ionenbildung nicht existiert, doch besitzt diese Theorie trotzdem nur einen auf bestimmte Fälle anwendbaren Charakter.

Wie in diesem Falle, so kommt auch in den meisten anderen Fällen die Zwischenproduktstheorie in Betracht und wir werden u. a. sehen, daß man bei den Fermenten die Oberflächentheorie mit der ersteren zu vereinigen trachtet.

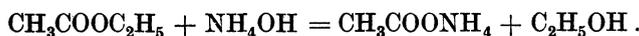
Autokatalyse. Negative Katalyse.

Entsteht bei einem Vorgange unter den Reaktionsprodukten ein Stoff, welcher den Vorgang katalytisch beschleunigt, so tritt der Fall der Autokatalyse auf. So beginnt die Spaltung vom Äthylacetat zu Essigsäure und Alkohol sehr langsam; sobald sich aber etwas Essigsäure entwickelt hat, wird sie immer rascher, weil diese Säure infolge der Abspaltung von Wasserstoffionen die Verseifung beeinflußt. Die Form einer autokatalytischen Zeitkurve ist somit hyperbolisch und weicht als solche von den sonst auftretenden logarithmischen und parabolischen Gestalten wesentlich ab.

Eine negative Katalyse ergibt sich, wenn beispielsweise eine Substanz zum System hinzugefügt wird, welche imstande ist, die Abdissoziation der auf einen Vorgang katalytisch beschleunigend einwirkenden Wasserstoffionen zu unterdrücken. Wenn wir zu einer durch Säure beschleunigten Zuckerinversionslösung Natriumacetat hinzufügen, so wird die Dissoziation der katalytischen Säure herabgesetzt (vgl. S. 189), ohne daß die Acetationen bei der Inversion irgendwie verbraucht würden. Wir sind somit berechtigt, in diesem Falle von einer katalytischen Verzögerung oder von einer negativen Katalyse zu sprechen.

Eine negative Autokatalyse wird dann eintreffen, wenn eines der Entstehungsprodukte die Reaktion hemmt, ohne daran anscheinend teilzunehmen, d. h. verbraucht zu werden.

Ein typischer Fall der negativen Autokatalyse ist die von Arrhenius¹⁾ studierte Spaltung von Äthylacetat durch Ammoniak, nach der Gleichung:



Da hier die entstehende Essigsäure das Ammoniak und folglich die (OH^-) -Ionen bindet, so wird die katalytische Substanz allmählich mehr und mehr vermindert und die Reaktion muß die parabelförmige Zeitkurve der negativen Autokatalyse aufweisen. Dieser Fall ist aus dem Grunde sehr interessant, weil er bei der Pepsinverdauung von Eiweiß als Modell gedient hat und zur Erklärung der sog. Schützchen Regel ins Feld geführt wurde.

Infolge der Reaktion nimmt die Zahl der wirksamen Hydroxylionen dauernd ab, und es fragt sich zunächst, wie groß ihre Anzahl zur Zeit t ist, wenn die Anfangskonzentration des Ammoniaks a war.

Zur Zeit t haben sich x Mole Äthylacetat umgesetzt in x Mole Ammoniumacetat. Es sind also noch $a - x$ Mole Ammoniak vorhanden. Diese $a - x$ Mole Ammoniak sind dissoziiert in NH_4^- - und OH^- -Ionen. Zur Berechnung der Hydroxylionen ergibt sich also folgende Dissoziationsgleichung:

Konzentration der OH^- -Ionen \times Konzentration der NH_4^- -Ionen = $K \times$ Konzentration der NH_4OH -Moleküle. K ist hier die Dissoziationskonstante des Ammoniaks. Die Konzentration der OH^- -Ionen wird gesucht und sei $=q$.

¹⁾ Arrhenius, Medd. Nobel Inst. 1, No. 1 (1908).

Die Konzentration der NH_4 -Ionen ist angenähert gleich der Konzentration des Ammoniumacetats. Dieses Salz nämlich ist nahezu vollständig in seine Ionen dissoziiert, so daß bei der geringen Dissoziation, die Ammoniak zeigt, die Zahl der dorthier stammenden NH_4 -Ionen vernachlässigt werden kann. Nur ganz zu Anfang der Reaktion, wenn noch kein Ammoniak vorhanden ist, gilt dies nicht. In späteren Stadien jedoch ist die Konzentration der NH_4 -Ionen gleich der des Ammonsalzes, d. h. gleich x .

Schließlich ist die Konzentration der NH_4OH -Moleküle zur Zeit $t = a - x$.

Also nimmt die obige Gleichung folgende Form an: $q \cdot x = K \cdot (a - x)$.
Demnach:

$$q = K \frac{a - x}{x}$$

Die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats ist natürlich ebenfalls abhängig von der Konzentration des Äthylacetats selbst. Wir nehmen an, daß der Ester in solchem Überschuß vorhanden ist, daß seine Konzentration sich praktisch nicht ändert und als konstant = P angesehen werden kann. Es ist dann die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot P \cdot q = k \cdot P \cdot K \cdot \frac{a - x}{x} = \kappa \cdot P \cdot \frac{a - x}{x}$$

Hier ist k die Konstante für die Reaktionsgeschwindigkeit. Da $k \cdot K$ konstant ist, haben wir es = κ gesetzt.

Wir integrieren die Gleichung und erhalten schließlich:

$$a \ln \frac{a}{a - x} - x = \kappa P \cdot t$$

Es muß also $\kappa P = \frac{1}{t} \left[a \cdot \ln \frac{a}{a - x} - x \right]$ konstant sein.

Dies wird durch die folgende, von Arrhenius stammende Tabelle vollkommen bestätigt. Die Konzentration des Äthylacetats war 0.66 — normal.

t	Umgesetztes Ammoniak in Prozenten beob. (Mittel)	ber.	κP
1	17,5	19,4	17,4
2	25,5	25,2	22,0
3	30,7	30,6	21,2
5	38,5	38,5	20,9
10	51,2	51,3	20,9
15	59,6	59,7	20,9
22	67,5	68,0	20,6
30	74,5	74,7	21,2
50	84,8	85,0	20,8
70	91,1	90,7	21,6
100	95,3	95,3	21,1

2. Reaktionen im heterogenen System.

Katalytische Vorgänge in heterogenen Systemen.

Eine große Anzahl von katalytischen Reaktionen gehen aus dem Grunde in heterogenen Systemen vor, weil der Katalysator entweder unlöslich ist und sich nur in grob verteiltem Zustande befindet (Suspension, Emulsion) oder aber

kolloid gelöst ist. Es ist von vorneherein klar, daß hier die kinetischen Verhältnisse der Reaktion, d. h. das Zeitgesetz, nicht bloß in bezug auf die Größenordnung der Reaktionskonstanten verändert wird, wie bei Katalysen in homogenen Systemen, sondern daß wir hier auch eine Beeinflussung der Form der Zeitkurve, d. h. der funktionellen Beziehungen, zu gewärtigen haben. Denn bei der heterogenen Beschaffenheit des Katalysators kommt ja in erster Linie seine aktive Oberfläche, an welcher sich der Prozeß abwickelt, in Wirksamkeit und damit auch Oberflächenphänomene, die Adsorption, ferner die Bildung fester Lösungen usw.

Eine der ältestbekannten Reaktionen auf diesem Gebiete ist die Katalyse der Verbrennung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser unter der Kontaktwirkung von Platinschwamm. Man erklärt sich diesen Fall der Katalyse so, daß man eine feste Lösung oder Adsorption der Gase, insbesondere des Wasserstoffs an der Platinoberfläche annimmt und daß die hierdurch hervorgerufene Konzentrationserhöhung die gewaltige Beschleunigung bewirkt. Daß man heute bei Adsorptionen allgemein an gewisse „Adsorptionsverbindungen“ denkt, die den chemischen Verbindungen vielleicht nicht so fernstehen; ist uns nach dem über diesen Gegenstand Gesagten (S. 223) nicht mehr fremd. Danach hätten wir es hier mit einer Kombination der Oberflächen- und Zwischenproduktskatalyse zu tun.

Beim zeitlichen Verlauf solcher Vorgänge, bei welchen die katalytische Wirkung mittels der Adsorption seitens des heterogen beschaffenen Katalysators zu erklären ist, wird selbstverständlich das Adsorptionsgesetz maßgebend sein, mit welchem wir uns S. 216 befaßt haben. Die Adsorptionsverteilung aber hängt, wie wir sahen, in erster Linie von der Konzentration des Adsorbendum in der Lösung ab und der Adsorptionsexponent variiert ebenfalls mit ihr. Da nun in verdünnter Lösung relativ mehr adsorbiert wird, als in weniger verdünnten, so wird schon aus diesem Grunde in der Regel eine Beschleunigung der Reaktion gegenüber der logarithmisch verlaufenden monomolekularen zu erwarten sein. Angenommen also, alle Bedingungen für den monomolekularen Verlauf wären im übrigen erfüllt, würde die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt lauten:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{\frac{1}{n}}.$$

Welches sind nun in einem heterogenen System die Bedingungen, unter welchen eine Reaktion logarithmisch verlaufen würde, falls der Exponent = 1 wäre, d. h., wenn statt des eigentlichen Exponentialgesetzes bloß die Verteilung vorherrschte? Offenbar wäre die Hauptbedingung die, daß die Reaktion an der aktiven Oberfläche mit unendlich großer Geschwindigkeit verlaufe, so daß diese Reaktionsphase gar nicht in Rechnung gezogen werden müßte, daß hingegen die Diffusion der gelösten Substanz nach der Oberfläche eine endliche Geschwindigkeit besitze und somit bei der Berechnung allein in Betracht komme. Da für die Diffusionsgeschwindigkeit nur das Konzentrationsgefälle ausschlaggebend ist, so wird erstere bei der gleichen Diffusionskonstante um so größer sein, je größer die Rührgeschwindigkeit der Teilchen der heterogenen Phase ist, die man bekanntlich durch Schütteln oder mechanische Rührung des Reaktionssystems erreicht. Bei kolloiden Lösungen würde eine mechanische Rührung nicht von Bedeutung sein, da die Verteilung von sich aus eine recht große ist. Hier besorgen die Teilchen die Rührung selbst, mit Hilfe ihrer Brownschen Bewegung und alle Faktoren, welche zur Vergrößerung

ihrer Amplitude beitragen, werden auch für die Diffusionsgeschwindigkeit erhöhend wirken.

Die nächstfolgenden Fälle zeigen uns die Anwendung dieser Betrachtungen auf wirkliche Versuchsmodelle.

Das makroheterogene System von Nernst-Brunner¹⁾.

Dieser Fall möge uns den Beweis liefern, daß, falls keine Adsorption vorliegt, ferner die Diffusionsgeschwindigkeit endlich ist, die Reaktion in der Tat monomolekular verlaufen kann. Der Vorgang ist kein katalytischer, sondern es tritt die feste Phase, die aber wegen ihres großen Überschusses als konstant angesehen werden kann, unmittelbar in Reaktion, d. h. wird verbraucht. Sie besteht aus Magnesiumhydroxyd, indes die flüssige eine wässrige Lösung von Benzoesäure ist. Die Oberfläche des ersteren wird konstant erhalten, und das ganze Reaktionssystem wird stetig und schnell geführt. Der Zweck der intensiven Rührung ist somit, die an der Magnesiaoberfläche entstehende Schicht des Magnesiumbenzoates möglichst dünn zu erhalten, denn durch diese müssen die frischen Benzoesäuremengen hindurchdiffundieren, um an die Magnesiaoberfläche zu gelangen, woselbst die in der Salzbildung bestehende Reaktion (die Herstellung des chemischen Gleichgewichts) mit unendlich großer Geschwindigkeit vollzogen wird. Es ist einleuchtend, daß in einem solchen Falle die Reaktionsgeschwindigkeit einzig und allein von der Diffusionsgeschwindigkeit der Benzoesäure an die wirksame Diffusionsoberfläche bestimmt wird.

Es sei:

- w die konstant erhaltene Oberfläche,
- D der Diffusionskoeffizient der Benzoesäure,
- ∂ die Schichtdicke,
- v das Volumen des gelösten Stoffes (der Benzoesäure),
- a seine Anfangskonzentration,
- x die zur Zeit t umgesetzte Menge.

Die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{w \cdot D}{\partial \cdot v} \cdot (a - x).$$

Die Oberfläche w ist gemäß der Voraussetzung konstant, D ist für eine bestimmte Substanz gleichfalls recht konstant; ∂ wird durch die innige Rührung konstant erhalten. Man kann also den gebrochenen Faktor der obigen Gleichung $= k$ setzen und die letztere auf die Form:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

bringen. Wir sehen, daß diese Gleichung äußerlich identisch ist mit jener einer Reaktion erster Ordnung. Der Temperaturkoeffizient entspricht einem Diffusionsvorgang und ist hier bedeutend geringer als bei einem chemischen Prozeß. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier der Diffusionsgeschwindigkeit proportional, die ihrerseits wiederum durch das Diffusionsgefälle $(a - x)$ bestimmt wird.

Diesem System, das durch eine im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit sich unendlich rasch vollziehende chemische Umsetzung charakterisiert werden

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie 47, 47 (1904).

kann, entgegengesetzt ist ein solches, in welchem umgekehrt die Diffusion im Vergleich zur chemischen Reaktion sehr rasch oder wenigstens bedeutend rascher als jene ist. H. Goldschmidt¹⁾ hat ein Modell für ein System dieser Art mitgeteilt, das in folgendem besteht: man schüttelt eine im Überschuß angewandte Menge eines in Wasser schwer löslichen Esters mit verdünnter Salzsäure. Wir haben also ein zweiphasiges System, nämlich flüssig-flüssig vor uns, d. h. eine Emulsion. Jener Anteil des Esters wird hydrolytisch gespalten, der in der wässrig-salzsäuren Phase aufgelöst wird, in die der Ester hineindiffundieren muß. Da hier die Diffusionswege sehr klein sind, so vollzieht sich die Diffusion äußerst schnell, viel eher als die Hydrolyse vollendet ist. Infolgedessen wird hier die Anfangskonzentration a in der wässrigen Phase stets regeneriert, so daß die monomolekulare Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

übergeht in

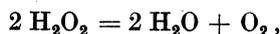
$$\frac{dx}{dt} = k' a,$$

weil ja $(a - x) = \text{konstant}$ bleibt. Die wässrige Phase, in der die chemische Reaktion verläuft, ist an Ester stets gesättigt, ein Zustand, der besonders durch kräftige mechanische Rührung erhalten wird.

Ähnliche „stationäre“ Zustände dürften im lebenden Organismus eine erhebliche Rolle spielen, sobald der Eintritt irgendeines Substrates durch die Grenzfläche (z. B. Membrane) ins Innere einer Phase (z. B. Zelle) stets neu erfolgen kann und zugleich für den kontinuierlichen Austritt der Reaktionsprodukte durch die gleichen Wege gesorgt wird.

Die Katalyse der Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Platin im makroheterogenen und mikroheterogenen System.

Eingehend wurden Systeme dieser Art an einem relativ einfachen und darum übersichtlichen Beispiel von Bredig und Müller v. Berneck²⁾, ferner Teletow³⁾ verfolgt, und zwar vorzüglich an der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd,



an Platinoberflächen.

Zunächst wurde diese Zersetzung im makroheterogenen System geprüft, indem man massives Platinmohr anwandte und die Mischung in mechanische Rührung brachte. Es zeigte sich, daß in diesem Falle die Reaktion unabhängig von der $[\text{H}^+]$ einer solchen erster Ordnung entspricht, so wie es die Theorie von Nernst - Brunner erfordert. Die Reaktionskonstante k ist nicht der ersten Potenz der Rührgeschwindigkeit, sondern ihrer $2/3$ -Potenz proportional; sie ist dagegen der ersten Potenz der Oberfläche des Platinmohrs direkt und dem Flüssigkeitsvolumen umgekehrt proportional. So wie bei Nernst - Brunner wird also die Reaktionsgeschwindigkeit von der Diffusion beherrscht,

¹⁾ H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, 235 (1899).

²⁾ G. Bredig u. Müller v. Berneck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, 258 (1899).

³⁾ Bredig u. Teletow, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 581 (1906). — Bredig, Anorganische Fermente (1901).

verläuft dagegen an der Platinoberfläche mit sehr großer Geschwindigkeit; was wir durch Messung verfolgen, ist die Diffusion. Die Grenzschicht, die diese überwinden muß, beträgt 10–50 μ Dicke.

Im mikroheterogenen Systeme, d. h. bei Anwendung von Platinsol erweisen sich die Verhältnisse bedeutend verwickelter. Ist die Reaktion neutral oder schwachsauer, so geht die Zersetzung in der Regel nach einer Reaktion erster Ordnung vor sich, z. B.:

0,0227 mol \cdot H_2O_2 -Lösung + 0,0318 Milliatome Pt im Liter

(Min.)	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^3$
10	51
20	51
30	51
35	48

In manchen Fällen dagegen, insbesondere bei sehr aktiven Solen, steigen die Konstanten erster Ordnung an, z. B.:

0,0103 Milliatome Pt im Liter

(Min.)	$a - x$	$K \cdot 10^3$
0,00	$a = 0,0972$	—
6,03	0,0685	580
11,42	0,0475	629
15,85	0,0337	670
21,18	0,0219	705
26,70	0,0139	728
32,10	0,0079	758

Die Ursache dieser Beschleunigung der monomolekularen Reaktion ist in der Adsorption des Peroxyds an der Grenzfläche zu suchen; hier kommt also das Adsorptionsgesetz (Exponentialgesetz) zum Durchbruch.

Ferner besteht noch in anderer Hinsicht ein großer Unterschied zwischen diesem und dem makroheterogenen Systeme (mit Platinmohr). Die Geschwindigkeit nimmt hier nicht im Verhältnisse der wirksamen Oberfläche, somit des gelösten Platins, zu, sondern etwas schneller. Durch die Steigerung der Platinmenge wird nämlich nicht bloß die Grenzfläche flüssig-fest vergrößert, sondern mit dieser gleichzeitig die Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung, also die natürliche Rührung. Während, wie oben erörtert wurde, im makroheterogenen Schwammsystem die Katalysé des H_2O_2 -Zerfalls in alkalischer Lösung gegenüber anderen $[H^-]$ -Konzentrationen keine Unterschiede ergab, ist im Solsystem bei alkalischer Reaktion eine bedeutende Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit nachweisbar. Hierbei ergibt sich für eine bestimmte $[H^-]$ ein Maximum der Geschwindigkeit, mit anderen Worten, ein Optimum.

Die optimalen Verhältnisse gelangen weiter unten bei den Fermentreaktionen zur Besprechung. Hier sei nur betont, daß in alkalischen Medien die Reaktion erster Ordnung nicht mehr durchgehend gültig ist. Bei kleinen Alkalitäten verläuft diese unabhängig von der vorhandenen H_2O_2 -Konzentration, d. h. linear (Reaktion nullter Ordnung); bei größeren erhält

man Kurven, die zwischen einer Geraden und der logarithmischen Kurve liegen, z. B.:

0,0033 Milliatome *Pt* im Liter

<i>t</i> (Min.)	die H ₂ O ₂ -Lösung verbraucht ccm <i>K</i> MnO ₄	$K = \frac{dx}{dt}$
0	23,90	—
6	21,15	0,47
15	16,90	0,47
25	11,90	0,48
40	5,70	0,47

Wie wir sogleich vernehmen werden, kommt das Platinsolystem Bredigs den Fermentsystemen so nahe, daß man mit vollem Recht von anorganischen Fermenten reden kann. Wir können die bezeichnenden Merkmale dieser Systeme in dem Folgenden zusammenfassen: Abhängigkeit des Zeitgesetzes von der Diffusionsgeschwindigkeit und logarithmische Zeitkurve unter günstigen Bedingungen; Durchbruch des Exponentialgesetzes der Adsorption unter gewissen Umständen; Bedeutung der Brownschen Bewegung für die Diffusionsgeschwindigkeit; Einstellung von optimalen Wasserstoffionenkonzentrationen.

3. Die Fermentvorgänge.

Die Bredigschen Reaktionssysteme führen uns in unmittelbarster Weise zu den Fermentproblemen. Da wir aber bis jetzt von den Fermenten nur im allgemeinen Sinne gesprochen haben, müssen wir hier zuerst in aller Kürze das Wesen der Fermente erörtern.

Sollen wir mit einer Definition des Fermentbegriffes beginnen, so möchten wir dem Gebrauche des Chemikers folgen und neben allen übrigen Eigenschaften auch die stoffliche Natur dieser Substanzen erörtern. Leider sind wir bei diesem Vorhaben in großer Verlegenheit. Über die chemische Beschaffenheit, Konstitution bzw. das Molekulargefüge der einzelnen Fermente können wir nämlich so gut wie gar nichts aussagen. Die alte, von jeher unbewiesene Lehre, wonach alle Fermente Eiweißkörper sein müssen, kann heute keinen Anspruch auf Anerkennung erheben. Ein Ersatz für diese verlassene Anschauung ist uns jedoch nicht zuteil geworden. Und so kommt es, daß wir über diese Substanzen, die uns heute in den tiefsten Klüften von physiologischen und pathologischen Vorgängen in der lebenden Welt als Wegweiser dienen, im Finstern schweben und daß uns dieses Schicksal mit dem Physiker verbindet, der ja seinerseits ebenfalls mit elektrischen und magnetischen Kräften beschreibend und auch rechnerisch umzugehen versteht, ohne jedoch über das letzte Wesen derselben im klaren zu sein. Trotz vielfacher Bestrebungen ist es noch niemals geglückt, ein Ferment in Substanz zu fassen und seine chemische Natur genau zu erforschen. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, daß wir die Fermente, die wir stets aus tierischen oder pflanzlichen Zellen extrahieren, von den übrigen Zellbestandteilen nicht trennen können. Unsere heutigen Trennungsmethoden sind unzulänglich. So wird denn das Ferment, dessen Masse den anderen Zellstoffen gegenüber beträchtlich unterlegen ist, von den letzteren zurückgehalten und unsere heute verwendeten Fermentpräparate stellen im Grunde genommen nur die mit dem Ferment angereicherten Eiweißstoffe, Kohlenhydrate, Nuclein-substanzen usw. vor, je nach der Zellart, die das Ferment als Ursprungsort besitzt.

Spezifität der Fermentwirkungen.

Emil Fischer sprach den berühmt gewordenen Satz aus, daß das Ferment zu seinem Substrat passen muß, wie ein Schlüssel zum Schloß¹⁾.

Wir können zunächst als Spezifität ansprechen, wenn die Wirkung eines Fermentes sich auf nur einzelne Glieder einer größeren Körperklasse erstreckt. So wissen wir, daß nur Zucker mit 3, 6 und 9 Kohlenstoffatomen, nicht aber Pentosen usw. durch Hefe vergoren werden.

Desgleichen wissen wir aus den Untersuchungen von Fischer und Abderhalden, daß nicht alle niederen Polypeptide von Pankreassaft zu Aminosäuren hydrolysiert werden, oder wenigstens, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei einer Anzahl unter ihnen wesentlich geringer ist als bei den übrigen²⁾.

Ähnliche Verhältnisse herrschen, wie uns die Untersuchungen von Kastle und Loevenhart lehren, auch bei der esterspaltenden Wirkung des Pankreasauszuges, also bei den Lipasen, die lange nicht alle Ester und Fette gleichmäßig spalten.

Am auffallendsten ist aber die spezifische Wirkung der Fermente auf die optischen Antipoden, also auf die beiden stereoisomeren Formen eines asymmetrischen Moleküls, die die Ebene des polarisierten Lichtes nach zwei entgegengesetzten Richtungen drehen. So ist es bekannt, daß die Fermente streng auf jene Antipoden eingestellt sind, die in der Natur vorkommen. Lassen wir beispielsweise Hefe oder andere niedere Lebewesen auf ein racemisches Gemisch einer Aminosäure einwirken, d. h. auf ein Gemisch beider optisch aktiven Formen, so wird einzig und allein der in der Natur vorkommende Antipode gespalten, der andere aber unberührt zurückgelassen. Auf diese Weise sind wir imstande, die beiden Komponenten des Racemgemisches voneinander zu trennen, eine Methode, die schon Pasteur³⁾ beim Racemgemisch der Weinsäure mit Erfolg angewendet hat. Ebenso steht es um die Spaltung der Polypeptide, denn auch hier erliegen bloß jene der Einwirkung von Fermenten, die aus in der Natur vorkommenden Aminosäuren aufgebaut sind. So wird z. B. bei Glycyl-d, l-alanin bloß Glycyl-d-alanin gespalten, der Antipode Glycyl-l-alanin aber unverändert gelassen.

Abderhalden und seine Mitarbeiter⁴⁾ stellten fernerhin fest, daß bei höheren Polypeptiden, bei denen eine Spaltungsmöglichkeit an mehreren Stellen im Molekül zugleich geboten wird, die verschiedenen proteolytischen Fermente ihre Stellen der Spaltung individuell auswählen bzw. bevorzugen. So wird, um einen einfachen Fall ins Auge zu fassen, das Molekül des Tripeptides Glycyl-alanyl-leucin, in welchem eine derartige Spaltung entweder zwischen dem Glycyl- und Alanylrest, oder aber zwischen dem Alanyl- und Leucylrest erfolgen kann, von den Hefefermenten an der ersteren Stelle rascher gespalten, von den Pankreasfermenten aber an der zweiten Bindungsstelle. Die sich ergebenden Geschwindigkeitsdifferenzen sind ganz bedeutend.

Das klassische Beispiel des Einflusses der Konfiguration auf die Fermentwirkung zeigte jedoch E. Fischer an Substanzen, die, obgleich keine optischen Antipoden, doch stereochemisch verschieden, analytisch jedoch gleichmäßig

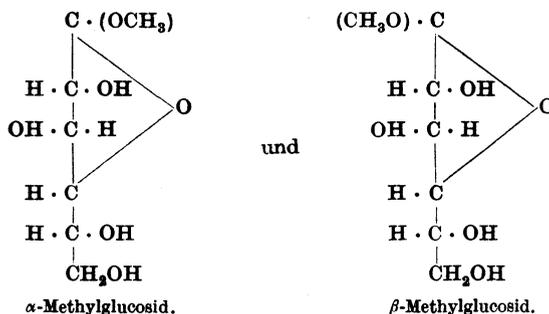
¹⁾ E. Fischer, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **26**, 60 (1898/99).

²⁾ E. Fischer u. E. Abderhalden, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **46**, 52 (1905); **50**, 264 (1907).

³⁾ Pasteur, *Compt. rend. de l'Acad. Français* **51**, 298 (1860).

⁴⁾ Abderhalden u. Brahm, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **57**, 342 (1908). — Abderhalden, Caemmerer u. Pinkussohn, ebenda **59**, 293 (1909). — Abderhalden u. Fodor, ebenda **81**, 1 (1912). — Abderhalden u. Gigon, ebenda **53**, 251 (1907).

beschaffen sind. Es bezieht sich auf ätherartige Derivate des Traubenzuckers (d-Glucose), die man als Glucoside bezeichnet. Bringt man Traubenzucker mit Methylalkohol in der gewohnten Weise des Chemikers zur Reaktion, so entstehen nebeneinander zwei Methyl-d-glucoside, die analytisch gleich zusammengesetzt sind, sich jedoch in ihrem räumlichen Aufbau stark unterscheiden. Nach Fischer formulieren wir diese beiden stereomeren Formen in folgender Weise:



Nehmen wir statt des Methylalkohols andere, höhere Alkohole oder gar Zuckerarten, so erhalten wir die Glucoside der letzteren. Dabei gelangen wir zu allgemein bekannten Disacchariden. So gehört der Malzzucker, die Maltose, in die Gruppe der α -Glucoside und ist als eine α -d-Glucosido-d-glucose zu betrachten; sein Antipode, die Iso maltose hingegen ist eine β -Glucosido-glucose. Nun hat E. Fischer festgestellt, daß die Hefe, die das Ferment Maltase enthält, ganz allgemein α -Glucoside zu hydrolysieren vermag, β -Glucoside hingegen nicht. Dieses letztere Vermögen ist dem Emulsin zu eigen, das seinerseits wieder den α -Glucosiden gegenüber wirkungslos ist.

Wegen des spez. Verhaltens der Fermente müssen wir sie notgedrungen zu den Zwischenproduktkatalysatoren rechnen; die Ansicht, daß zwischen Ferment und Substrat eine vorübergehende Bindung eintritt, stammt ebenfalls von E. Fischer. Nach seiner Vorstellung sind die Fermente optisch aktive, d. h. asymmetrisch gebaute Stoffe. Wie wir es auf S. 309 näher auseinandergesetzt haben, liefern zwei optische Antipoden, also eine l-Form und eine d-Form mit einem dritten optisch aktiven Körper, in diesem Falle mit dem Ferment, zwei diastereomere Körper, deren analytisch-chemische Zusammensetzung zwar gleich ist, die aber hinsichtlich ihrer physikalischen und physikochemischen Eigenschaften ein ganz verschiedenes Verhalten aufzuweisen pflegen. So kann ihre Bildungsgeschwindigkeit und Zerfallsgeschwindigkeit ganz verschieden sein, was gerade für den Fall sehr wichtig ist, in welchem die beiden diastereomeren Formen vom optisch aktiven Ferment und dem racemischen Substrate gebildet werden. Es kann die Verbindung zwischen dem einen Antipoden des Racemgemisches und dem Ferment eine sehr große, der andere aber eine unmerkbar geringe Bildungsgeschwindigkeit haben, in welchem Falle nur die erstere Verbindung eine nachweisbare fermentative Umwandlung erfährt. Es kann aber auch die Bildungsgeschwindigkeit beider nachweisbar sein, indes nur die eine diastereomere Verbindung eine bemerkbare Zerfallsgeschwindigkeit aufweist. Auch in diesem Falle wird nur der eine Antipode, dessen Fermentverbindung nämlich in nennenswertem Maße zerfällt, eine nachweisbare fermentative Änderung (Spaltung, Vergärung usw.) erfahren, indem wir hierbei stets voraussetzen, daß alle diese Änderungen in Verbindung mit dem Ferment stattfinden.

Für die Erklärung der Spezifität der Fermentwirkung, die besonders bei optischen Antipoden so scharf hervortritt, ziehen wir also die Diastereomerie heran. Es ergibt sich aber die Frage, welcher Art diese Verbindung zwischen Ferment und Substrat wohl sein kann. Wir werden in dem folgenden den Nachweis liefern, daß es sich hier wieder um eine „Adsorptionsverbindung“ handeln muß, da die Fermente einerseits in die Klasse der Kolloide gehören und andererseits ihre Substrate nachweislich adsorbieren.

Die Kolloidnatur der Fermente.

Da wir Fermente als solche noch niemals isolieren konnten, so waren wir auch nicht in der Lage, ihre Kolloidnatur direkt nachzuweisen. Wenn wir aber den Wirkungsgrad der Präparate bzw. Fermentauszüge ermitteln, dazu noch die kinetischen Beziehungen, so gelangen wir zu Erscheinungen, die wir uns nur durch die Annahme erklären können, daß die Fermente kolloide Lösungen bilden, somit als Sole vorliegen.

Eine dieser Erscheinungen ist, daß die Aktivität, d. h. der Wirkungsgrad eines Auszuges (welchen wir in beliebigen Einheiten ausdrücken können) nicht konstant ist. Die Änderungen, die hier herrschen, bestehen aber nicht bloß in Verringerungen der Aktivität, die wir uns noch leicht erklären könnten, sondern auch in Zunahmen des Wirkungsgrades. So stellten Abderhalden und Fodor¹⁾ fest, daß die polypeptidspaltende Kraft der wässrigen Hefeauszüge, wenigstens bei Verwendung gewisser Hefen, in der ersten Zeit nach der Extraktion gering ist, bald aber ganz erheblich zunimmt, d. h. doppelt bis dreifach so groß wird. Nach einiger Zeit verlieren jedoch die Hefeextrakte ihre hohe Wirksamkeit und werden allmählich immer schwächer, bis die Aktivität kaum mehr nachzuweisen ist.

Zur Erklärung dieses Wechsels im Wirkungsgrad könnte man verschiedene Annahmen heranziehen. So könnten wir auf den Gedanken kommen, daß die Aktivitätszunahme daher kommt, weil im frischen Saft noch „Hemmungstoffe“ irgendwelcher Art vorhanden sind, z. B. ein Eiweißkörper, welcher sodann durch den im Hefesaft vorhandenen autolytischen Prozeß zerstört wird, so daß die Fermentwirkung sich frei entfalten kann. Diese Annahme hält jedoch den experimentellen Befunden nicht stand. Da uns aber kinetische Messungen darüber unterrichten, daß man bei der Fermentwirkung auf Polypeptide durch Hefesäfte eine Adsorption des Substrates durch die wirksame Phase, d. h. das Ferment, unbedingt annehmen muß, so liegt es auch recht nahe, den Wechsel im Wirkungsgrad auf Zustandsänderungen zurückzuführen, die mit Änderungen im Adsorptionsvermögen zusammenhängen. Als Modell dürfen wir uns hierbei an das Platinsolsystem von Bredig und seiner Schule halten, wo die Wirksamkeit von der Brownschen Bewegung der Teilchen, d. h. ihrer natürlichen Rührung abhängig war. Die in kolloiden Lösungen so leicht eintretenden Zustandsänderungen bedingen mit der Änderung der Teilchengröße gleichzeitig eine Änderung der Amplitude der Brownschen Bewegung, damit aber auch der Adsorptionsgeschwindigkeit und endlich der resultierenden Aktivität.

Was nun die zweite Art der Änderung, nämlich die Verringerung der Aktivität mit dem Alter des Saftes anbelangt, so stehen wir hier vor einer längst bekannten und studierten Erscheinung. Arrhenius²⁾, Tammann³⁾, ferner Madsen²⁾ verfolgten den Verlauf dieser Selbstinaktivierung des

¹⁾ Abderhalden u. Fodor, Fermentforschung **1**, 533 (1916).

²⁾ Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907.

³⁾ Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **18**, 426 (1895).

Fermentes und kamen zur Schlußfolgerung, daß sie in jeder Fermentlösung, und zwar ständig vor sich geht, mit der Temperatur aber ansteigt. Man spricht daher von einer Temperaturzerstörung, die, soviel man weiß, irreversibler Art ist. Wie die oben genannten Autoren fanden, besitzt diese Zerstörung bei einer bestimmten konstanten Temperatur einen monomolekularen, d. h. (logarithmischen) Verlauf. Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Ferment der Selbstzerstörung unterliegt, ist also mathematisch definierbar. War die ursprüngliche Fermentkonzentration E , so ist die Zersetzungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dy}{dt} = k_e(E - y) \quad \text{und} \quad k_e = \frac{1}{t} \ln \frac{E}{E - y}.$$

k_e nennt v. Euler die Inaktivierungskonstante des betreffenden Fermentes. Sie ist bei Invertin im Temperaturintervall $0^\circ - 30^\circ$ nahezu = 0 und selbst noch bei 50° sehr gering, vorausgesetzt, daß die Lösung keine freien Hydroxylionen enthält, gegen welche dieses Ferment, wie auch die übrigen kohlehydratspaltenden Fermente, außergewöhnlich empfindlich ist.

Bestimmt man k_e , die Inaktivierungskonstante für verschiedene Temperaturen, so gewinnt man einen Einblick in die Temperaturempfindlichkeit des Fermentes. Berechnen wir außerdem aus der auf S. 350 gebrachten Reaktionsisochore von van 't Hoff - Arrhenius die Zahl μ , so haben wir in dieser zugleich einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Temperaturempfindlichkeit. Die folgende kleine Tabelle enthält einige μ -Werte; der zur Inversion mit Säure gehörige μ -Wert ist bloß vergleichshalber angegeben.

Rohrzuckerinversion (mit Säure)	μ = 25 600
Zersetzung von trockenem Emulsin	26 300
„ „ Emulsin in 0,5 proz. Lösung	45 000
„ „ Trypsin „ 2 „ „	62 000
„ „ Pepsin „ 2 „ „	75 000
„ „ Lab „ 2 „ „	90 000
„ „ Ricinuslipase „ 2 „ „	26 000

Lab ist also das empfindlichste unter den aufgezählten Fermenten.

Hinzuzufügen ist noch, daß man den in der obigen Gleichung vorkommenden Wert für k_e nach Euler und af Ugglas¹⁾ so ermittelt, daß man die Geschwindigkeitskonstante des vom betreffenden Ferment katalysierten Vorganges einmal bei der Temperatur t_1° ermittelt; es sei diese = k_1 . Jetzt wird der fermenthaltige Auszug z. B. während genau 30 Minuten auf T° erwärmt und nach dieser Zeit wiederum die Geschwindigkeitskonstante bei t_1° bestimmt, und zwar unter genau gleichen Bedingungen wie vor dem Erwärmen. Man erhält den geringeren Wert k_2 . Macht man nunmehr die Annahme, die jedoch nicht in jedem Falle statthaft ist, daß die Geschwindigkeit des katalysierten Vorganges, z. B. der Inversion, mit der vorhandenen Fermentmenge genau proportional ist, so dürfen wir statt der Gleichung:

$$k_e = \frac{1}{30} \ln \frac{E}{E - y} \quad \text{schreiben:} \quad k_e = \frac{1}{30} \ln \frac{k_1}{k_2},$$

so daß sich aus diesem letzten Ausdruck k_e leicht berechnen läßt, da k_1 und k_2 experimentelle Daten vorstellen. k_e ist sodann die Inaktivierungskonstante für T° .

Weil nun einerseits die Steigerung der Temperatur auf die Veränderung des Substrates befördernd wirkt, andererseits aber sich insbesondere bei höheren

¹⁾ H. Euler u. B. af Ugglas, Zeitschr. f. physiol. Chemie 65, 174 (1910).

Temperaturen eine bedeutende Temperaturzerstörung des Fermentes irreversibler Art geltend macht, so haben wir hier zwei antagonistische Vorgänge, die zu einem Optimum der Temperatur führen müssen. Denn die Temperaturkurve (Abszisse = Temperatur, Ordinate = Wirkungsgrad in beliebiger Form ausgedrückt) wird zuerst einen aufsteigenden Ast besitzen; allein bei einer genügend hohen Temperatur — je nach der Empfindlichkeit des Fermentes — wird seine Zerstörung dermaßen vorwalten, daß sie die katalytische Wirkung niederringt und einen absteigenden Kurvenast bedingt. Den dem Kulminationspunkt der Kurve entsprechenden Wert der Temperatur nennt man die optimale Temperatur. In der Regel befindet sie sich in der Umgebung von 50° , indes die Zerstörung zwischen 50° und 60° bereits überhandnimmt. Bei 70° hört die Fermentwirkung im allgemeinen auf. Es ist beinahe selbstverständlich, daß sich das Optimum stets auf eine bestimmte Einwirkungszeit beziehen muß, ferner, wie wir noch vernehmen werden, auf die ganz genau festgestellte Wasserstoffionenkonzentration. Die gegen Säure empfindlicheren Fermente unterliegen in saurer Lösung rascher der Selbstzerstörung, als die in diesem Medium beständigeren usw.

Wird das Ferment zerstört, bevor noch der betreffende von ihm beschleunigte Vorgang seine eigentliche Gleichgewichtslage erreichen konnte, so bleibt die Reaktion bei den von Tamman als „falsche Gleichgewichte“ bezeichneten scheinbaren Gleichgewichtslagen stehen. Daß es sich um solche handelt, kann man durch Zugabe von frischen Fermentmengen nachweisen, denn sie bringen die Reaktion zum weiteren Fortgang, was nicht eintreten könnte, wenn das Substrat durch die frühere Fermentmenge in stöchiometrischer Weise gebunden worden wäre.

Suchen wir sowohl für die Aktivitätszunahme, die sich in hohem Grade in der Regel nur bei frisch hergestellten Auszügen geltend macht, als auch für die Inaktivierung beim Lagern eine Erklärung, so müssen wir an die Möglichkeit von kolloiden Zustandsänderungen denken. Faktoren, die auf den Dispersitätsgrad erhöhend wirken, bedingen die Entstehung einer lebhafteren Bewegung der Teilchen bzw. eine erhöhte Rührgeschwindigkeit und damit in letzter Linie eine intensivere Adsorptionsgeschwindigkeit. Umgekehrt wirkt eine zu hohe Temperatur, der Zusatz von gewissen Agenzien, wie Hemmungsstoffen, eine ungünstige Acidität bzw. Alkalität usw.

Neuerdings teilt I. T. Groll¹⁾ den Befund mit, daß Urease, Lipase und Ptyalin einen periodischen Wechsel ihrer Aktivität aufweisen, so daß die Aufbewahrungskurven (Abszisse: Zeit der Aufbewahrung, Ordinate: Aktivität) geradezu wellenförmig beschaffen sind. Daneben besitzt die Wellenlinie eine vorwaltende Gestalt, wie die folgende Kurve (Abb. 95) zeigt, die, wie man sieht, einer annähernd logarithmischen Abnahme der Wirksamkeit entspricht. Diese gilt aber nur dann genau, wenn wir von den kleinen Undulationen absehen und sie etwa als Versuchsfehler betrachten, wie dies auch früher geschehen ist. Erst die genauere Einsicht eröffnet uns dieses Kurvenbild und damit auch die Tatsache, daß wir es hier mit einer sog. rhythmischen Reaktion

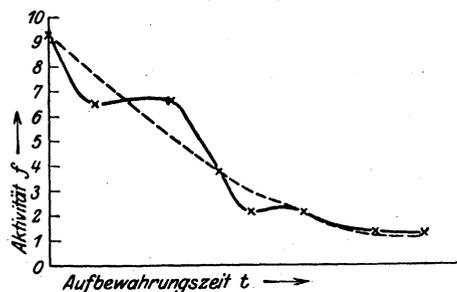


Abb. 95.

¹⁾ I. T. Groll, Kolloidzeitschr. 21, 138 (1917).

zu tun haben (S. 401), wie sie vorher durch Wilh. Ostwald¹⁾ bei der Auflösung des Chroms in Säure, oder von der Bredigschen Schule²⁾ bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Quecksilber beobachtet wurde.

Groll fand nun auch bei der Peroxydzersetzung durch kolloides Platin oder Gold innerhalb weniger Stunden ganz deutliche Aktivitätswellen. Plötzliche Zunahmen der Aktivität während des Versuches, verbunden mit einem Adsorptionsstoß, teilten schon früher Abderhalden und Fodor³⁾ bei den Polypeptidasen mit und sprachen sie als Dispersitätsänderungen an, so wie dies auch von Groll getan wird. Bei den eindeutigen Metallsolen können wir eine andere Erklärung kaum heranziehen, weil hier anderweitige chemische Umsetzungen ausgeschlossen sind.

Die Kinetik der Fermentwirkung.

Wie früher gesagt wurde, beeinflußt der Katalysator die Ordnung der Reaktion in Wirklichkeit nicht, was auch von den Fermenten zu gelten hat, sollen

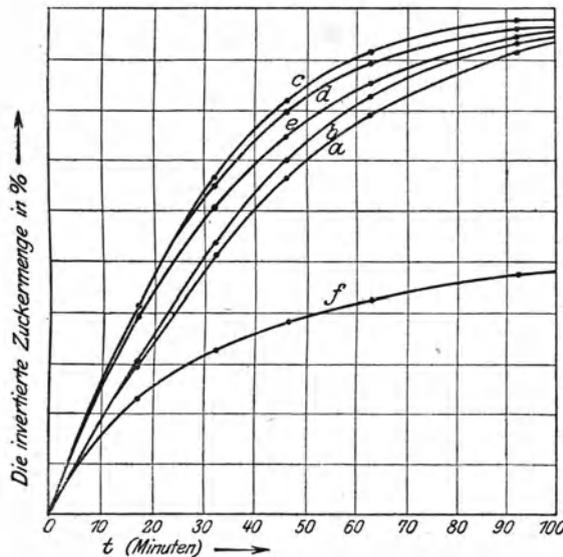


Abb. 96.

wir sie zu diesen Stoffen zählen. In der Tat zeigte es sich, daß viele Vorgänge, die ihrem Wesen nach monomolekular verlaufen müssen, auch in Gegenwart des Fermentes das Verhalten einer Reaktion erster Ordnung zeigen. Doch gehorchen lange nicht alle Fälle der Theorie, und wir sehen aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial, daß die Konstanten bald ansteigen, bald sinken, daß sich also die logarithmische Kurve im ersteren Falle einer Geraden, im letzteren hingegen einer Parabel nähert. Die großen Widersprüche in den Befunden der verschiedenen Autoren fanden ihre Erklärung vorzüglich darin, daß sie

die Wasserstoffionenkonzentration ihrer Lösungen, in welchen die Fermentvorgänge verliefen, nicht berücksichtigt haben. Da aber, wie uns neuere Untersuchungen darüber aufklären, die $[H^+]$ auf die Gestalt der Zeitkurven von großem Einfluß ist, konnten auch die Autoren unmöglich übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Die neuen Fermentstudien werden daher auf die Anregung von Sørensen³⁾ hin ohne Ausnahme bei konstanten Aciditäten, d. h. am besten in Gegenwart von Puffern (S. 190), vorgenommen.

Bei der Ausführung kinetischer Messungen müssen wir Bedingungen wählen, unter denen das Ferment während seiner Wirkung nicht zerstört wird,

¹⁾ Wilh. Ostwald, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **35**, 33 u. 204 (1900). — G. Bredig u. Weinmayr, ebenda **42**, 601 (1903). — G. Bredig u. Wilke, *Biochem. Zeitschr.* **11**, 67 (1908).

²⁾ loc. cit.

³⁾ Sørensen, *Biochem. Zeitschr.* **21**, 279 (1909); **22**, 352 (1909).

(Hierzu Kurventafel der Abb. 96.)

p_H	α	A	Die nach Zugabe der Fermentlösung verfllossene Zeit t in Minuten	Die nach Ablauf der Zeit t beobachtete Drehungsänderung in Graden x	$\frac{x}{A}$	$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{A - x_1}{A - x_2}$ (4343 $\times K$) ¹⁾	Regulator
6,68	+ 6,41	8,416	2	0,25	0,0297	91	Phosphatmischungen
			17	2,45	0,2911	103	
			32	4,24	0,5038	111	
			47	5,57	0,6618	127	
			62	6,58	0,7818	147	
			92	7,75	0,9208	230	
			122	8,28	0,9838		
6,30	6,44	8,456	2	0,30	0,0355	94	Phosphatmischungen
			17	2,57	0,3039	115	
			32	4,50	0,5322	130	
			47	5,93	0,7013	148	
			62	6,94	0,8208	148	
			92	7,91	0,9355	128	
			122	8,23	0,9733		
4,80	6,43	8,442	2	0,41	0,0486	133	Citratmischungen
			17	3,37	0,3992	165	
			32	5,57	0,6598	191	
			47	6,96	0,8244	185	
			62	7,66	0,9073	219	
			92	8,27	0,9796	125	
			122	8,37	0,9914		
4,40	6,66	8,744	2	0,55	0,0629	131	Citratmischungen
			17	3,54	0,4048	155	
			32	5,70	0,6518	168	
			47	7,04	0,8051	180	
			62	7,83	0,8954	133	
			92	8,38	0,9583	36	
			122	8,46	0,9675		
3,92	6,62	8,692	2	0,54	0,0621	127	Citrat- und Glykokollmischungen
			17	3,44	0,3958	127	
			32	5,30	0,6098	132	
			47	6,54	0,7524	135	
			62	7,34	0,8445	149	
			92	8,21	0,9445	126	
			122	8,49	0,9768		
3,68	6,66	8,744	2	(0,58)	(0,0663)	53,6	Glykokollmischungen
			17	1,96	0,2241	39,3	
			32	2,82	0,3225	26,1	
			47	3,33	0,3808	18,2	
			62	3,66	0,4186	15,3	
			92	4,17	0,4769	11,2	
			122	4,51	0,5158	4,8	
			182	4,78	0,5466		

da man die Geschwindigkeit einer katalytisch beschleunigten Reaktion, bei welcher die Menge der Katalyten immer geringer wird, nicht messen kann, ohne diese ständige Abnahme in Rechnung zu ziehen, was auch durch Tammann²⁾

¹⁾ D. h. die Konstanten sind mit dem Modulus der natürlichen Logarithmen 0,4343, ferner mit 10^4 multipliziert, wodurch man die Umrechnung der Briggschen Logarithmen in natürliche umgeht.

²⁾ Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie 18, 426 (1895).

erfolgt ist. Dieser Forscher zog nämlich die Temperaturzerstörung des Emulsins während seiner Wirkung in Betracht; analog können wir auch die Zerstörung eines Fermentes durch die Wasserstoffionen bzw. Hydroxylionen der Lösung berücksichtigen, sofern wir die mathematische Abhängigkeit der Aktivitätsabnahme von der Acidität kennen.

Sollen wir aber komplizierte Gleichungen vermeiden, so müssen wir bei solchen Temperaturen, Aciditäten usw. arbeiten, daß eine praktisch nachweisbare Fermentzerstörung ausgeschlossen sei. Diese Bedingungen sind für die einzelnen Fermente recht verschieden, da, wie man aus der Erfahrung weiß, ihre Temperatur-, Säure- bzw. Alkaliempfindlichkeiten recht abweichend sind. So sind die Kohlehydrate spaltenden Fermente außerordentlich alkaliempfindlich, ebenso das Pepsin, welches nur in Gegenwart von freien Wasserstoffionen Eiweiß verdaut. Weniger empfindlich gegen Alkali und mehr säureempfindlich sind die Polypeptidasen, Trypsin, die nur in sehr schwach alkalischer Lösung energisch wirken, von größeren Alkalimengen gehemmt, wiewohl noch nicht gleich irreversibel zerstört werden. Ebenso variiert die Temperaturempfindlichkeit.

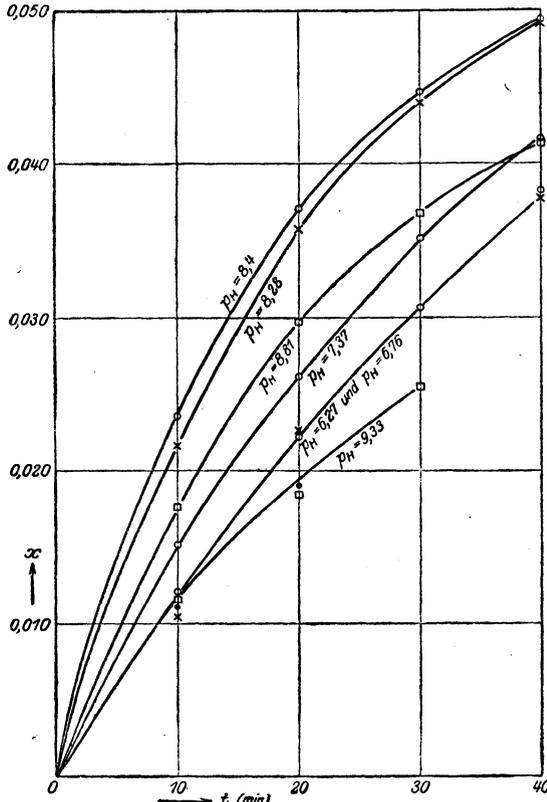


Abb. 97.

p_H ausgedrückt (vgl. S. 184) rühren von Sørensen her. Die folgende Tabelle und die Kurventafel geben uns ein Bild über das Verhalten dieses Fermentes bei der Rohrzuckerspaltung. Wir bemerken, daß die Kurve *c* das Optimum der Geschwindigkeit darstellt und daß sich diese in einem ziemlich sauren Medium ($p_H = 4,80$) einstellt. Noch größere Wasserstoffionenkonzentrationen bedingen sodann einen rapiden Abfall der Umsatzgeschwindigkeiten, wie wir aus der Kurve *f* entnehmen. Allerdings war hier die Temperatur recht hoch (52°), so daß neben der Säurezerstörung noch eine bedeutende Temperaturschädigung in Frage kam.

Was die Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung betrifft, so sehen wir bei ihnen bei niedrigeren Aciditäten ($p_H = 6,68 - 4,40$) einen ansteigenden Gang. Die Reaktion verläuft also rascher, als es einer

temperatur-, Säure- bzw. Alkaliempfindlichkeiten recht abweichend sind. So sind die Kohlehydrate spaltenden Fermente außerordentlich alkaliempfindlich, ebenso das Pepsin, welches nur in Gegenwart von freien Wasserstoffionen Eiweiß verdaut. Weniger empfindlich gegen Alkali und mehr säureempfindlich sind die Polypeptidasen, Trypsin, die nur in sehr schwach alkalischer Lösung energisch wirken, von größeren Alkalimengen gehemmt, wiewohl noch nicht gleich irreversibel zerstört werden. Ebenso variiert die Temperaturempfindlichkeit.

Wir möchten in dem Folgenden hauptsächlich die Kinetik einiger neu studierten Fermentreaktionen darstellen, ohne im entferntesten erschöpfend zu werden.

Invertin. Neue Untersuchungen unter Anwendung von Regulatoren zur Erhaltung einer konstanten Acidität (durch den Ionenexponenten

Spaltung von Glycyl-l-leucin. (Hierzu Kurventafel der Abb. 97.)

 $a = 0,0625$ g (bezogen auf 5 cm^3 des Reaktionsgemisches).

Nr.	t (Min.)	cm ³ n/10- NaOH	x g	a-x g	$\ln \frac{a}{a-x}$	$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$	$K_2 = \frac{x}{t} \cdot 10^4$	$K_3 = \frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^4$	$K_4 = \frac{1}{t} \cdot (\sqrt{a} - \sqrt{a-x})$	$-\log [H^+] = p_H; [H^+]$
1	0									6,27; 5,4 · 10 ⁻⁷
	10	0,56	0,0105	0,0520	0,18393	183,9	10,5		0,22	
	20	1,19	224	401	0,44379	(221,9)	(11,2)	—	0,25	
	30	1,59	299	326	0,65083	216,9	9,9		0,23	
	40	2,02	380	245	0,93648	234,2	9,5		0,21	
2	0									6,76; 2,2 · 10 ⁻⁷
	10	0,65	122	503	0,21715	217,1	12,2	20,6	0,26	
	20	1,17	220	405	0,43385	216,9	11,0	26,1	0,25	
	30	1,62	305	320	0,66950	223,2	10,2	29,6	0,24	
	40	2,04	384	241	0,95295	238,2	9,8	32,2	0,24	
3	0									7,37; 4,3 · 10 ⁻⁸
	10	0,81	152	473	0,27865	278,6	15,2	25,6	0,32	
	20	1,37	258	367	0,53235	266,1	12,9	30,6	0,29	
	30	1,87	352	273	0,82824	276,1	11,7	34,1	0,28	
	40	2,21	416	209	1,09360	273,4	10,4	34,9	0,27	
4	0									8,28; 5,25 · 10 ⁻⁹
	10	1,15	216	409	0,42391	423,9	21,6	36,4	—	
	20	1,90	357	268	0,84667	423,3	17,8	42,5	—	
	30	2,34	440	185	1,21737	405,8	14,7	42,7	—	
	40	2,62	493	132	1,55495	388,7	12,6	41,3	—	
5	0									8,41; 3,9 · 10 ⁻⁹
	10	1,25	235	390	0,47161	471,6	—	39,5	—	
	20	1,98	372	253	0,80424	401,1	—	44,3	—	
	30	2,36	445	180	1,24480	414,9	—	43,2	—	
	40	2,62	493	132	1,55495	388,7	—	41,2	—	
6	0									8,81; 1,55 · 10 ⁻⁹
	10	0,94	177	448	0,33295	332,9	—	29,7	—	
	20	1,58	297	328	0,64472	322,4	—	35,2	—	
	30	1,96	368	257	0,88858	296,2	—	35,7	—	
	40	2,20	414	211	1,08589	274,4	—	34,7	—	
7	0									9,33; 2,1 · 10 ⁻¹⁰
	10	0,62	116	509	0,20530	205,3	—	36,7	—	
	20	0,98	184	441	0,34862	174,3	—	41,2	—	
	30	1,35	254	371	0,52154	173,8	—	24,6	—	
	40	—	—	—	—	—	—	—	—	

solchen erster Ordnung entspricht! Erst in Versuch *e* zeigt sich eine wirkliche Konstanz, in *f* hingegen ein steiler Abfall der monomolekularen K -Werte. Wir treffen hier drei Arten des Reaktionsverlaufs an: einen logarithmischen, einen dem logarithmischen gegenüber beschleunigten und endlich einen verzögerten Verlauf.

Polypeptidasen. Von den zahlreichen von Abderhalden und Fodor¹⁾ studierten Abbauvorgängen wollen wir die Spaltung des Glycyl-l-leucins durch Hefemacerationssaft betrachten. Die Tabelle, sowie die dazugehörige Kurventafel sagen uns das Weitere. In der ersteren finden wir vier Arten von Reaktionskonstanten verzeichnet: die monomolekulare K_1 ; wir sehen, daß ihr Gültigkeits-

1) loc. cit.

bereich an die Acidität von etwa $p_H = \text{ca. } 7,37$ gebunden ist. Da ca. 10^{-7} der Neutralität entspricht, so wäre dies eine sehr schwach alkalische Reaktion. In einem deutlich sauren Medium ($p_H = 6,27-6,76$) gilt, wie man sieht, die Konstante K_4 , etwas weniger stimmen die K_2 -Werte, indes die monomolekularen Konstanten hier stark ansteigen. Wiederum finden wir also die Beschleunigung der Reaktion gegenüber dem logarithmischen Verlauf in bestimmten Aciditätsintervallen vor. Bei höheren Alkalitäten ($p_H = 8,28$ über 9) sinken diese Konstanten und die K_3 -Werte stimmen annähernd überein.

Nunmehr ergibt sich die Frage: Was hat die Beschleunigung bzw. Verzögerung zu bedeuten und wie sind die Konstanten K_2 , K_3 und K_4 ermittelt worden? Der einzig begreifbare Verlauf ist sowohl bei der Inversion, als auch bei der Spaltung eines Dipeptids der logarithmische und trotzdem finden wir Aciditätsintervalle vor, in welchen die logarithmische Kurve infolge einer Beschleunigung beinahe in eine gerade Linie gestreckt wird oder aber wegen eines verzögernden Momentes eine Krümmung in eine parabelförmige Kurve erleidet.

Die Beschleunigung. Zunächst könnte man an eine autokatalytische Wirkung als Ursache der gegenüber der monomolekularen beschleunigten Reaktion denken. Wenn z. B. eines der Reaktionsprodukte das Ferment aus irgendeinem Grunde stimulieren würde, so müßte der Erfolg in einem Steigen der Konstanten im Laufe des Vorganges sich bemerkbar machen. Dieser Fall ist aber bei der Invertinwirkung und bei der Peptidspaltung ausgeschlossen. Im letzteren Falle hemmen die Reaktionsprodukte nachgewiesenermaßen und bedingen in größerer Konzentration sogar einen Abfall der Konstanten. Es kommt überhaupt kaum vor, daß eine Peptidspaltung vollständig, d. h. bis zu 100% Umsatz monomolekular verläuft, höchstens bis 50–60%, weil von hier ab die Ansammlung der Aminosäuren eine Hemmung hervorruft, auf die wir gleich zurückkommen werden.

Wie die Tabelle zeigt, ist diese Beschleunigung oftmals so groß, daß der Umsatz x von der noch vorhandenen Substratmenge scheinbar unabhängig ist, so daß in gleichen Zeiten gleiche Mengen umgesetzt werden. Dividieren wir die nach bestimmten Zeiten umgesetzten Mengen x durch die zugehörigen Zeiten t , so finden wir, daß die Quotienten $\frac{x}{t}$ nahezu konstant sind. Die Gleichung $\frac{x}{t} = K_2$ aber entspricht einer Geraden. In der Tat zeigt uns die Kurventafel, daß die Kurven, welche dem sauren Medium entsprechen, nahezu gerade Linien sind, die mit abnehmender Acidität allmählich in die logarithmische Linie übergehen und diese bei etwa $p_H = 7,3$ erreichen.

Selbstverständlich ist diese Unabhängigkeit von der Substratmenge bloß eine scheinbare. Wir sahen eine Beschleunigung bereits im mikroheterogenen Platinsolssystem von Bredig und seinen Mitarbeitern auftreten, die wir auf das Adsorptionsgesetz zurückgeführt haben. Herrscht dieses, so wird mit zunehmendem Umsatz des Substrates die Lösung an letzterem stets verdünnter, so daß in der Folge relativ stets mehr und mehr gespalten wird, weil ja auch mehr adsorbiert wird. Ist somit die in bestimmten Zeiten umgesetzte Menge nicht mehr der vorhandenen Substratmenge, sondern dem Adsorptionsgesetz zufolge ihrer $\frac{1}{n}$ -ten Potenz proportional, so gelangen wir zur Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^{\frac{1}{n}}.$$

Die Größe der Konstante K hängt hier von der Geschwindigkeit ab, mit welcher sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt, daher der Kolloidtheorie zufolge bei sonst gleichen Außenbedingungen von der Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung und der dadurch bedingten Rührung. Bei der Integration vermeiden wir eine allgemeine Lösung und ziehen es vor, für $\frac{1}{n}$ bestimmte, von vorneherein wahrscheinliche Werte einzusetzen. Da wir wissen, daß sich diese Werte stets zwischen den Grenzen $\frac{1}{2}$ und 1 bewegen, so ziehen wir diese in Betracht. Bei $\frac{1}{n} = \frac{1}{2}$ gelangen wir zur Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} (\sqrt{a} - \sqrt{a-x}).$$

Diese K -Werte sind in der Tabelle in der Tat berechnet (Konstanten K_4) und wie man sieht, findet man in jenen Intervallen der (H'), wo eine Beschleunigung vorhanden ist, eine recht befriedigende Übereinstimmung vor. Diese verschwindet sodann allmählich, je näher man dem logarithmischen Verlauf kommt.

Bei $\frac{1}{n} = 1$ geht die obige Gleichung für $\frac{dx}{dt}$ in die gewöhnliche monomolekulare über. Daß der Adsorptionsexponent den Wert 1 in der Tat annehmen kann, haben wir bei der Adsorption der Aminosäuren und Polypeptide durch Tierkohle gesehen (S. 219).

Wir dürfen also den Schluß ziehen, daß die Beschleunigung dem Vorhandensein eines Exponenten zuzuschreiben ist, welcher < 1 . Zwischen diesem und 1 werden mit der Änderung der (H') alle möglichen Zwischenwerte von $\frac{1}{n}$ kontinuierlich angenommen.

Mit der soeben auseinandergesetzten Adsorptionstheorie für die Fermentwirkung läßt sich auch eine Reihe von weiteren Befunden erklären. So hätte man nach der Katalysatorentheorie zu erwarten, daß der Umsatz (d. h. die in gewissen Zeiten umgesetzten Mengen) der Anfangskonzentration des Substrates proportional sei. Dies ist jedoch nur in beschränktem Maße der Fall, indem eine solche Proportionalität in der Regel nur bei größeren Verdünnungen gilt. Später nimmt der Umsatz langsamer zu, als in verdünnterer Lösung. Die Antwort gibt uns das Adsorptionsgesetz: In verdünnterer Lösung wird eben relativ mehr adsorbiert, als in konzentrierter.

Ebenso erfordert die Theorie der Katalysatoren, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Anfangskonzentration a des Substrates der Menge des zugesetzten Fermentes proportional sei. Auch dies trifft nicht ohne weiteres zu. Im allgemeinen nimmt auch hier die Geschwindigkeit langsamer zu, als dies die Theorie erwünscht. Wir wissen ja, daß der Zustand, d. h. der Dispersitätsgrad und damit die Teilchenbewegung usw. kolloider Phasen von der Konzentration sehr stark abhängig ist. Die zuvor erwähnte Proportionalität kann also nur so lange gelten, bis die aktive Oberfläche beispielsweise bei einer Verdoppelung der Fermentmenge ebenfalls verdoppelt wird, was in der Regel nur bei sehr großen Verdünnungen gelten wird. Jede Vergrößerung der Teilchengröße wird aber auch die relative Aktivität herabsetzen.

Die Verzögerung. Bei höheren Alkalitäten sehen wir, wie schon erörtert wurde, in unserer Tabelle einen sinkenden Gang der Konstanten erster Ordnung bei der Spaltung von Glycyl-l-leucin. Am besten stimmen noch die Konstanten K_3 in diesem (H')-Intervalle. Wie kann man diese herleiten?

Die Gleichung $\frac{x}{\sqrt{t}} = K_3$ sagt offenbar, daß sich die Umsätze so verhalten, wie die Quadratwurzeln aus den zu ihnen gehörigen Zeiten. Diese Regel ist schon lange unter dem Namen „Schütz'sche Regel“ bekannt und wurde zum ersten Male von E. und I. Schütz¹⁾ bei der Verdauung von Eiweiß durch Pepsin-Salzsäure beobachtet, wo sie etwa bis zu einem Umsatz von 50% Gültigkeit besitzt. Dieser Gesetzmäßigkeit entspricht offenbar eine parabelförmige Zeitkurve, wie das folgende Beispiel (nach Sjöquist) zeigt (Abb. 98). Die theoretische Begründung dieses Gesetzes erfolgte durch Arrhenius, und zwar von der Voraussetzung ausgehend, daß der Prozeß einer negativen Autokatalyse entspricht, indem die Produkte der Eiweißverdauung, nämlich die Albumosen,

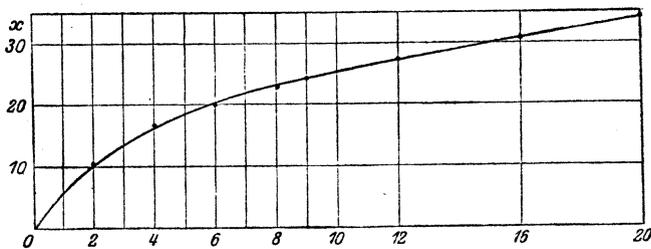


Abb. 98.

das Ferment binden und dadurch seine Wirkung immer mehr und mehr herabsetzen. Als Modell einer solchen negativen Autokatalyse bediente er sich der von uns auf S. 356 gebrachten Spaltung von Äthylacetat durch Ammoniak, wo letzteres durch die entstehende Essigsäure gebunden und allmählich unwirksam gemacht wird. Wir gelangten dort zur Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \kappa \frac{(a-x)}{x}.$$

Machen wir nunmehr die Annahme, daß $(a-x)$ konstant ist, was bei einem großen Eiweißüberschuß zu Beginn der Reaktion zutreffen mag, setzen wir ferner diese Menge = 1, so geht diese Gleichung über in:

$$\frac{dx}{dt} = \kappa \frac{1}{x}, \quad \text{daher} \quad x dx = \kappa dt$$

und

$$t = \frac{1}{2\kappa} \cdot x^2, \quad \text{oder} \quad \kappa' = \frac{x}{\sqrt{t}}.$$

Auch diese mathematische Ableitung stellt nur eine bloße Annäherung vor. Der Kern des Gesichtspunktes, daß nämlich die entstehenden Stoffe das Ferment auf irgendeine Art binden, ist zutreffend und konnte im Falle der Peptidspaltung durch Abderhalden und Fodor direkt nachgewiesen werden. Welcher Art aber diese Bindung ist, wissen wir nicht, ebensowenig wie wir über die Adsorptionsverbindungen Näheres auszusagen vermögen, wiewohl wir ihre Realität nicht mehr bezweifeln. Es ist ja recht naheliegend: Wird das Substrat durch das Ferment adsorbiert, so müssen auch die ihnen chemisch verwandten Spaltprodukte adsorbiert werden. Solange das nachdiffundierende Substrat die Reaktionsprodukte aus ihrer Adsorptionsverbindung mit dem Ferment zu verdrängen vermag, können letztere kaum merklich stören. Eine Hemmung wird in dem Moment auftreten, in welchem diese Verdrängung aus irgend-

¹⁾ E. Schütz, Zeitschr. f. physiol. Chemie 9, 577 (1887). — I. Schütz, Zeitschr. f. physiol. Chemie 30, 1 (1900). — Sjöquist, Skand. Archiv f. Physiol. 5, 277; 6, 255 (1895).

welchen Gründen nicht mehr glatt vonstatten geht. In diesem Falle verdrängen die Reaktionsprodukte das Substrat. Das Parabelgesetz aber ist eine rohe Annäherung an diese komplizierten Verhältnisse, wo Adsorption des Substrates, der Reaktionsprodukte und die gegenseitigen Verdrängungen ineinander spielen.

Zu gleichen Ergebnissen gelangten Waentig und Steche¹⁾ bei der Katalasewirkung, wo bekanntlich Wasserstoffsperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegt wird. Auch hier hemmt der Sauerstoff nachweisbar und bedingt durch die Adsorptionsverdrängung unter günstigen Bedingungen einen sinkenden Gang der Konstanten erster Ordnung.

Der sinkende Gang ist somit bei der Peptidspaltung durch Hefe am besten ebenfalls mit einer Adsorptionverdrängung in Einklang zu bringen. Von einer Fermentzerstörung kann hier nicht die Rede sein, da der Vorgang nicht über 40 Minuten gedauert hat (siehe Tabelle) und in diesem Zeitintervall die Zerstörung des Fermentes so klein ist, daß man sie auf Grund besonderer Vorversuche von Abderhalden und Fodor vernachlässigen darf.

Es ergibt sich jetzt die Frage, weshalb sich die Adsorptionsverdrängung nur in stark alkalischen Medien nachweisen läßt. Der Grund ist offenbar in der außerordentlich großen Anfangsgeschwindigkeit zu suchen, mit welcher die Reaktion beginnt und die man nahezu explosionsartig nennen kann. Dadurch sammeln sich von vorneherein sehr große Mengen von Spaltprodukten an. Ferner ist es nicht ausgeschlossen, daß die Verdrängung der Bausteine durch das Dipeptid in alkalischen Lösungen infolge des Wechsels in den Gleichgewichtsverhältnissen der Adsorption an sich schwerer erfolgt. Hier müssen erst neue Klarheit bringende Versuche abgewartet werden.

Die Abhängigkeit der Fermentwirkung von der Wasserstoffionenkonzentration.

Die Kurven der Tafeln belehren uns darüber, daß sowohl die Inversion, als auch die Peptidspaltung bei einer bestimmten (H') am intensivsten vor sich geht, während über und unter dieser Acidität die Wirkung schwächer ist. Die

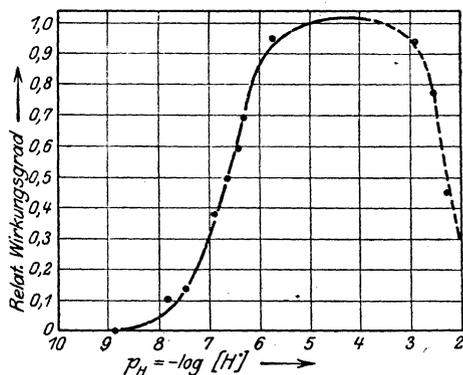


Abb. 99.

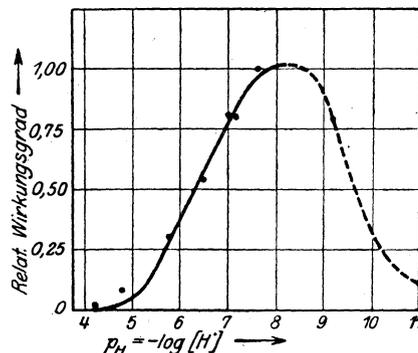


Abb. 100.

optimale (H') ist für die einzelnen Fermente verschieden; manche wirken in saurer Lösung, andere wieder in schwach alkalischen Medien am günstigsten. So besitzt das Invertin nach Michaelis und Davidsohn²⁾ sein Optimum

¹⁾ Waentig u. Steche, Zeitschr. f. physiol. Chemie **79**, 470 (1917).

²⁾ Michaelis u. Davidsohn, Biochem. Zeitschr. **35**, 401 (1911).

bei $p_H = 4$ bis 5, also in ziemlich stark saurer Lösung. Noch mehr Säure erfordert das Pepsin¹⁾, dessen Optimum den Ionenexponenten $p_H = ca. 2$ besitzt, welcher einer $\frac{1}{100}$ -Normallösung entspricht. Das Trypsin zeigt eine optimale Wirkung bei $p_H = ca. 8$ ²⁾. Die folgende Tabelle zeigt die Optima, die Abderhalden und Fodor bei der Spaltung der Polypeptide mit Hefemacerationsssaft erhalten haben und gibt uns gleichzeitig die wichtige Tatsache zu erkennen, daß das Optimum vom Substrate nicht unabhängig ist. Die beiden Kurven stellen die Abhängigkeit des Invertins, ferner des Trypsins von der (H^+) nach Michaelis und Davidsohn dar. (Abb. 99 bzw. 100.)

Optimale Wasserstoffionenkonzentration einiger Polypeptidspaltungen mit Hefemacerationsssaft.

(Die Polypeptide in äquivalenten Lösungen):

Glycyl-l-leucin	$p_H = 8,41; 8,50$
l-Leucyl-glycin	7,50; 7,56
d-Alanyl-glycin	7,30—8,13
Glycyl-l-leucin	7,30—7,91
d-Alanyl-l-leucin	6,76; 6,85
l-Leucyl-d-alanin	6,80—7,89
l-Leucyl-l-asparaginsäure	6,76; 6,80
l-Leucylglycylglycin	7,26
l-Leucyldiglycylglycin	7,29
l-Leucyltriglycylglycin	7,28
l-Leucylpentaglycylglycin	6,64

Wie erklären wir uns diese Abhängigkeit der Fermentwirkung von der Acidität?

Zwei Theorien sind heute bekannt. Die eine wird vorzüglich durch Michaelis und seine Mitarbeiter vertreten und beruht auf der Ansicht, daß das Ferment ein der elektrolytischen Dissoziation und ihren Gesetzen unterworfen amphoterer Stoff ist, welcher daher sowohl mit Säuren als auch Basen Salze zu bilden vermag und je nachdem als Kation bzw. als Anion auftritt. Sind die Anionen fermentativ wirksam, die Kationen aber nicht, so muß das Optimum in eine alkalische Lösung, umgekehrt jedoch in ein saures Medium fallen. Die ansteigenden Äste der Wirkungsgradkurven rühren daher von der fortschreitenden Dissoziation des Fermentes her, welche, wie bei jedem amphoterem Elektrolyt (S: 201), im isoelektrischen Punkt ein Minimum besitzt. Ausgehend von diesem Punkt steigt die Dissoziation nach beiden Richtungen der p_H -Leiter an, indem bei zunehmender Acidität eine Vermehrung der Kationen eintritt, indes die Anionen verschwinden. Das Umgekehrte gilt für die zunehmende Alkalität. Ja, diese Autoren bestimmten sogar auf diese Weise die isoelektrischen Punkte der Fermente und fanden ihre Befunde zum Teil auch durch elektrische Überführungsversuche bestätigt, bei welchen sie, wie dies die Theorie erfordert, im so ermittelten isoelektrischen Punkte nach beiden Richtungen des elektrischen Feldes wandern³⁾. Für die Erklärung des absteigenden Kurvenastes findet man hingegen in dieser elektrolytischen Theorie keine Stütze. Denn sobald die Dissoziation des Fermentes ihr Maximum annähernd erreicht hat, ergibt sich

¹⁾ Michaelis u. Mendelsohn, Biochem. Zeitschr. **65**, 1 (1914).

²⁾ Michaelis u. Davidsohn, Biochem. Zeitschr. **36**, 780 (1911).

³⁾ Vgl. dagegen W. E. Ringer, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **95**, 195 (1915).

nicht so ohne weiteres ein Grund für einen Abfall der Wirksamkeit und das Einstellen eines Optimums. Die Erklärung der Autoren, wonach bei Alkalitäten, die jenseits des Optimums liegen, das Trypsin unwirksame „doppelt geladene Trypsinanionen“ abspaltet, bietet uns vorläufig keinerlei Basis für eine weitere Forschung.

Nach Abderhalden und Fodor dagegen entsteht das Optimum der Acidität ganz analog dem schon besprochenen Temperaturoptimum, nämlich durch die Kreuzung zweier Konkurrenzvorgänge. Einer dieser ist die Beschleunigung der Fermentwirkung durch die günstigen Ionen, z. B. die (OH^-) -Ionen beim Trypsin bzw. bei der Peptidasewirkung. Diese Beschleunigung findet ihre Erklärung am einleuchtendsten durch die Kolloidnatur der Fermentphase, Erhöhung der Dispersität, Vergrößerung der Brownschen Bewegung, der Rührwirkung und mit ihr der Adsorption. Auf diese Art dürfen wir den aufsteigenden Ast der Kurven deuten. Bezüglich des absteigenden Astes halten wir uns an den zweiten Vorgang, nämlich an die nachgewiesene Hemmung der Fermentwirkung durch die Abbauprodukte. Wir haben oben gesehen, daß diese in einer alkalischen Lösung überwiegt und gaben auch eine Erklärung für diese Erscheinung. Es liegt ferner die Wahrscheinlichkeit nicht so weit, daß die Überschreitung einer bestimmten (H^+) auch den kolloiden Zustand beeinflusst, d. h. für die Adsorption des Substrates ungünstigere Bedingungen schafft. (Vgl. diesbezügl. das auf S. 262 Gesagte. Es könnte z. B. das fermentativ wirkende Kolloid sich einem echt gelösten Zustande nähern, wodurch sich für seine Adsorptionswirkung sofort ungünstige Bedingungen einstellen.) Daß bei der Kolloidtheorie im Gegensatz zur elektrischen Ladungstheorie von Michaelis und Davidsohn auch die Natur des Substrates und seiner Spaltprodukte für die (H^+) des Optimums von Belang ist, ist leicht verständlich, da ihre spez. Adsorptionskoeffizienten mit in die Wagschale fallen. Wie die Tabelle S. 376 zeigt, ändert sich das Optimum in der Tat mit der Natur des Substrates nicht unbedeutend. Diese Erscheinung mit der Annahme einer Vielheit von Fermenten zu erklären, scheint uns etwas zu gewagt, da man in diesem Falle für jedes Substrat ein besonderes Ferment anzunehmen hätte. Es wird vielmehr jedes Substrat in spezifischer Weise gespalten, was auch aus anderen Befunden der zuerst genannten Autoren hervorgeht. So liefern die einzelnen Dipeptide ganz charakteristische kinetische Kurvenbilder.

Am Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß man auch die Wirkung der sog. Aktivatoren und Paralytoren der Fermente mit kolloiden Zustandsänderungen in Zusammenhang bringen wird, ebenso ihrer ausgesprochenen Gifte.

Endlich sei noch bemerkt, daß wir hier Fermentwirkungen, wie z. B. die alkoholische Gärung nicht berücksichtigt haben, weil diese Art Vorgänge keine einfachen Wirkungen, sondern eine Kette ineinander greifender Teilvorgänge darstellen, so daß wir z. B. die sog. Zymasewirkung kinetisch gar nicht verfolgen können, wenngleich auch ähnliche Wagnisse bereits unternommen worden sind.

Schlußfolgerungen.

Aus der hier gegebenen Darstellung der Fermentwirkung dürfen wir den Schluß ziehen, daß jene Stoffe, die wir bei einer fermentativen Reaktion in der Lösung vorausgesetzt, die wir jedoch bisher in chemisch reinem Zustande bewußt nie gesehen haben, im kolloiden Zustande gelöst sind. Alle Betrachtungen, die wir für kolloid gelöste Stoffe angestellt haben, müssen auch hier

im Fermentgebiet Anwendung finden. So werden wir die Möglichkeit von Zustandsänderungen zu erwägen haben und ihre Folgen. Wir haben ja die beschleunigende Wirkung der Hydroxyionen soeben auf eine kolloide Zustandsänderung zurückgeführt, da wir von früher her wissen, daß negative Kolloide durch diese Ionen eine Erhöhung der Dispersität zu erfahren pflegen, ferner daß Wasserstoffionen umgekehrt wirken.

Außer den schon erwähnten kinetischen Erwägungen sprechen noch Beobachtungen direkter Art für das Vorhandensein einer Adsorption und die Entstehung von Adsorptionsverbindungen zwischen Ferment und Substrat. Abderhalden und Fodor¹⁾ haben jüngst festgestellt, daß bei der Ultrafiltration von Gemischen aus Hefesaft und Dipeptidlösungen Dipeptid stets zurückgehalten wird. Selbstverständlich mußten diese Filtrationsversuche bei 0° vorgenommen werden, damit die Spaltung der Dipeptide ausbleibe. In allen Fällen, in denen mit aktivem Hefesaft gearbeitet wurde, erwies sich das Ultrafiltrat bedeutend ärmer an Peptid als das ursprüngliche Gemisch. Ferner zeigte es sich, daß mit der oben erwähnten Abnahme der Aktivität beim Lagern eines Saftes auch eine Verringerung des Adsorptionsvermögens einhergeht, welches unter Umständen auf den Wert Null herabsinken kann. Andererseits aber kann man Säfte herstellen, die zwar inaktiv sind, trotzdem aber adsorbieren. Ferner werden auch die nicht spaltbaren optischen Antipoden (z. B. Glycyl-d-leucin) adsorbiert. Es geht hieraus der Schluß hervor, daß die Adsorption und die Hydrolyse zwei getrennte Vorgänge sind, wobei erstere die Vorphase der eigentlichen hydrolytischen Spaltung bildet.

Wie besondere Temperaturversuche gezeigt haben, wird ein Dipeptid bei 0° durch Hefeauszug nicht gespalten, durch den gleichen Saft jedoch adsorbiert, so daß also auch dieser Umstand für die Selbständigkeit des Adsorptions- und Spaltungsvorganges spricht.

Erinnern wir uns an die S. 364 erwähnte Hypothese von Emil Fischer, wonach wir im Ferment einen optisch aktiven Katalysator zu erblicken haben, eine Annahme, die die Fermentvorgänge in die Reihe der Zwischenproduktkatalysen versetzt und die durch die streng spezifische Auswahl des Substrates, besonders optischen Antipoden gegenüber, notwendig wird. Wir dürfen hier als sehr wahrscheinlich aussprechen, daß die beiden diastereomeren Zwischenprodukte, die von zwei optischen Antipoden und dem optisch aktiven Ferment gebildet werden, Adsorptionsverbindungen sind. Entsprechend den verschiedenen Eigenschaften zweier diastereomeren Formen müßte sodann die zweite Phase des gesamten Fermentvorganges, nämlich die Hydrolyse, an der einen Komponente rasch vollzogen werden, an der zweiten schwer bzw. überhaupt nicht spaltbaren dagegen mit unendlich kleiner Geschwindigkeit, was gerade die Spezifität der Fermentwirkung erklären würde. Das Wesen der zweiten Phase, welches uns nach außen hin als einfache Hydrolyse erscheint, ist sicherlich kein einfacher Vorgang. Der Temperaturkoeffizient der Spaltung der Dipeptide beträgt in der Regel 1,3 bis 2,4. Es spricht auch dies dafür, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einer solchen in einem homogenen Reaktionssystem nicht entspricht und daß sie, wie schon öfters erwähnt wurde, eine Funktion der Rührgeschwindigkeit ist. Diese ermöglicht einerseits die Adsorption neuer Substratmengen, d. h. die Verdrängung der aus der Spaltung hervorgehenden Reaktionsprodukte, der Aminosäuren, ferner auch deren Abstoßung in die freie Flüssigkeit, welche die kolloiden Teilchen umgibt. Wie uns die Versuche mit Tierkohle gezeigt haben (S. 219), wird das Gleichgewicht in einem Gemisch

¹⁾ Abderhalden u. Fodor, Fermentforschung II, 225 (1918).

von Polypeptiden und Aminosäuren bei diesem Adsorbens stets zugunsten der ersteren verschoben. Ist somit eine erhebliche Rührung vorhanden, so stellt sich das neue Gleichgewicht mit großer, wenn auch meßbarer Geschwindigkeit ein. Ist die Rührung aber aus irgendeinem Grunde herabgesetzt, so erfolgt diese Verdrängung sehr langsam, wie z. B. bei 0° oder einer ungünstigen Beeinflussung des Dispersitätsgrades, etwa zufolge einer ungünstigen Wasserstoffionenkonzentration, Viskosität usw. Ferner ist zu bedenken, daß die Rührung bereits durch die Adsorption herabgesetzt wird, da sie die Masse der Teilchen vergrößert. So wird, wie man sah, auch bei 0° eine Adsorptionsgleichgewicht erreicht, wogegen der Umsatz (d. h. die Spaltung) verschwindend klein ist. Offenbar hemmt hier die Mehrbelastung der Teilchen die Rührung noch stärker als dies schon durch die niedrige Temperatur bewirkt wurde. Es ist die Aufgabe künftiger Forschungen, das Wesen jener zweiten Reaktionsphase, nämlich der in Verbindung mit dem Ferment eintretenden hydrolytischen Spaltung — der Kernpunkt des katalytischen Prozesses sowohl als auch der spezifischen Wirkung — zu ergründen.

Angesichts des kolloidchemischen Charakters des Fermentvorganges wird man nicht allein mit der absoluten Menge des anwesenden Fermentes, sondern auch mit seinem kolloiden Zustand rechnen müssen, wobei wiederum der vorhandene Dispersitätsgrad die herrschende Stellung übernehmen muß.

IV. Die Lehre von der Energie.

1. Der erste Wärmesatz.

Die Lehre von der Energie hat nicht nur umwälzend auf die eigentlichen Naturwissenschaften gewirkt, sondern ist darüber hinaus auf das tiefste mit Fragen der Weltanschauung verbunden. Und so hat sich denn neben jener Richtung der Energielehre, welche die seit Robert Mayer herrschenden Ansichten als eine neue physikalische Methode neben andern gleichberechtigten auffaßt, eine andere, hauptsächlich von Wilh. Ostwald und Helm vertretene entwickelt, welche die Gesetze und Begriffe der Energetik zu den herrschenden der gesamten Natur erheben und vor allem den Kraftbegriff durch denjenigen der Energie ersetzen will. Außer dem eigensten Gebiet der Energetik, der Thermodynamik, sucht man dann auch die übrigen physikalischen und chemischen Erscheinungen aus den Grundgesetzen der Energetik abzuleiten und erzielt dadurch auf allen diesen Gebieten eine große Einheit der grundlegenden Gesichtspunkte. Auch die Materie, der Stoff wird energetisch aufgelöst, da er seinem Wesen nach als das Wirkende im Raume zu betrachten ist (Kant) und so eine besondere Art der Energie repräsentiert, ja selbst die biologischen und psychischen Erscheinungen sucht Ostwald vom Begriff der Energie aus einheitlich zu erfassen. Indessen so wertvoll auch von philosophischem Standpunkte aus die konsequente Energetik sein mag, die theoretische Physik ist noch nicht imstande, auf die Benutzung kinetischer Betrachtungen, die sich der Atome als Hilfhypothesen bedienen, zu verzichten, heute weniger als vorher, da auf dem Gebiete der Thermodynamik selbst die atomistische Betrachtung neue Erfolge zu verzeichnen hat, von den anderen Gebieten der Physik und Chemie, insbesondere der Elektronenlehre gar nicht zu reden.

Zuzugeben ist allerdings, daß die Energetik eine hypothesenfreiere und unbefangene Art der Naturbetrachtung gewährleistet. Die entscheidende Alternative ist dabei die, ob wir mit der reinen Energetik die einzelnen Energieformen als individuelle aufzufassen haben oder ob wir als das Ziel unserer Erkenntnis anstreben sollen, alle Energieformen in letzter Linie auf eine, die mechanische oder elektrische, zurückzuführen. Der erste Standpunkt sieht dann als seine Aufgabe an, Beziehungen zwischen den einzelnen Energieformen aufzufinden und diese Beziehungen durch mathematische Formeln zu beschreiben, also zu zeigen, nach welchen Gesetzen sich Wärme in lebendige Kraft oder in Elektrizität oder umgekehrt Elektrizität und lebendige Kraft in Wärme umwandeln. Der zweite Standpunkt dagegen bemüht sich, eine Energieform als die ursprüngliche anzusehen und z. B. die Wärmeenergie zurückzuführen auf die lebendige Kraft schwingender Moleküle oder sogar, entsprechend der neuesten Entwicklung der Physik, die gesamte Mechanik als Spezialfall der Elektronentheorie zu begreifen. Auch diese Lösung, alle Naturerscheinung durch eine einzige zu begreifen, würde natürlich in höchstem Maße beitragen zu einer Vereinfachung unseres Weltbildes, nicht jedoch würde sie in gleichem

Maße das Ideal einer hypothesenfreien Beschreibung verwirklichen, wie es Mach und Ostwald bei ihren Forschungen vorschwebt.

Innerhalb desjenigen naturwissenschaftlichen Gebietes, dem die Energielehre überhaupt ihren Ursprung verdankt, innerhalb der Thermodynamik, ist es nun möglich und zweckmäßig, den rein energetischen Standpunkt festzuhalten. Höchstens bei der Besprechung der neuesten Entwicklung der Thermodynamik, wie sie sich unter dem Einfluß des Nernstschen Wärmesatzes und der Planckschen Quantentheorie gestaltet, wird es nötig sein, atomistische und kinetische Fragen ebenfalls zur Unterscheidung herbeizuziehen. Innerhalb der klassischen Thermodynamik jedoch, wie sie durch Carnot, Robert Mayer, Helmholtz, W. Thomson, Clausius, Joule u. a. geschaffen wurde, ist es am besten, sich auf den Standpunkt der reinen Energielehre zu stellen.

Die Geschichte der Thermodynamik.¹⁾

Man unterscheidet zwei Hauptsätze in der klassischen Thermodynamik, zu denen neuerdings (1906) als dritter fundamentaler Satz der Nernstsche hinzugekommen ist. Der erste Hauptsatz von der Konstanz der Energie ist zuerst im Jahre 1842 von dem Heilbronner Arzt Robert Mayer mit vollem Bewußtsein seiner Tragweite ausgesprochen worden. Ungefähr gleichzeitig fand der englische Forscher Joule den gleichen Satz und erhärtete ihn durch eine Reihe entscheidender Versuche über die gegenseitige Umwandlung der verschiedenen Energieformen ineinander. Seine vollkommenste Ausgestaltung erfuhr der Satz aber in der Jugendarbeit von Hermann v. Helmholtz „Über die Erhaltung der Kraft“. In dieser Arbeit wird der erste Wärmesatz unabhängig von Robert Mayer aufgestellt und seine mathematische Fruchtbarkeit in der Behandlung zahlreicher Einzelprobleme aus den verschiedensten physikalischen Gebieten erwiesen. Unabhängig von den Genannten hat auch der Däne Colding den Erhaltungssatz ausgesprochen. Später, bei der genaueren Darlegung des zweiten Wärmesatzes werden wir sehen, daß ursprünglich zwischen diesem und dem Satz von der Erhaltung der Energie ein scheinbar unlösbarer Widerspruch bestand. Der zweite Satz ist etwa 20 Jahre vor dem ersten Satz durch den französischen Ingenieur Sadi Carnot gefunden worden. Er behandelt die Verwandelbarkeit der Wärme in mechanische Arbeit im Anschluß an die Theorie der Dampfmaschine und ist von Carnot bewiesen worden unter Zugrundelegung der damals noch herrschenden Ansicht von der materiellen Natur der Wärme. Carnot nimmt deshalb an, daß die Wärme ebenso unzerstörbar ist wie die übrige Materie, eine Voraussetzung, die gegen den später gefundenen Erhaltungssatz verstößt und die deshalb beide Sätze in einen Widerspruch brachte, der um so eigentümlicher war, als die Richtigkeit beider Sätze außer Zweifel stand. Erst Clausius gelang es 1850, den Widerspruch zu lösen und durch Vereinigung der beiden grundlegenden Sätze die Wissenschaft der Thermodynamik zu schaffen, die heute zum mächtigsten Hilfsmittel der physikalisch-chemischen Forschung geworden ist.

Diese Anwendung der Thermodynamik auf die physikalische Chemie ist angebahnt worden durch die Arbeiten Kirchoffs über die Lösungswärme und wurde mit ganz neuen und eigenartigen Methoden gefördert durch den Amerikaner Gibbs. Von Gibbs stammt der Begriff der Phase und gleichzeitig die umfassende Benutzung thermodynamischer Funktionen, wie sie ebenfalls

¹⁾ Zur genaueren Orientierung über die sehr interessante Geschichte der Energetik siehe Helm, Die Lehre von der Energie. Leipzig 1887.

Helmholtz, Massieu, Duhem und Planck benutzt haben. Auch Clausius hatte bereits eine derartige Funktion, die Entropie, verwertet. Durch diese Funktionen, die Entropie (Clausius), die freie Energie (Helmholtz), das thermodynamische Potential (Duhem), ist die mathematische Behandlung thermodynamischer Probleme wesentlich gefördert worden, wengleich es, wie stets bei der rein mathematischen Behandlung, schwer ist, den physikalischen Sinn der benutzten Funktionen zu erfassen. Wir werden deshalb im Anschluß an Nernst auf die Benutzung dieser Funktionen nach Möglichkeit verzichten und sie nur so weit erörtern, daß dem Leser auch solche Abhandlungen verständlich sind, die sich dieser Methoden bedienen.

Die neueste Phase der Thermodynamik ist dann, wie oben erwähnt, gekennzeichnet durch den Nernstschen Satz und die im Zusammenhang damit stehenden Aufklärungen der Planckschen Quantentheorie, die hauptsächlich ausgehen auf eine genauere Bestimmung der Begriffe Entropie und Temperatur, während das wichtigste Problem des Nernstschen Theorems die alte Frage der Berechnung chemischer Affinitäten betrifft.

Wir gehen nun über zur Besprechung des ersten Wärmesatzes.

Der erste Wärmesatz.

Wenn wir die sich abspielenden Naturvorgänge energetisch betrachten, so finden wir, daß die Formen, in denen die Energie auftritt, einem dauernden Wechsel unterworfen sind und wenn wir deshalb irgend etwas über die gegenseitigen Beziehungen dieser wechselnden Energieformen aussagen wollen, so müssen wir vor allem ein Maß haben, mittels dessen wir die Energie definieren können. Als Energie bezeichnen wir dann mit W. Thomson und Planck¹⁾ die Fähigkeit eines materiellen Systems, Arbeit zu leisten, und wir messen die Energie durch den in mechanischen Arbeitseinheiten bestimmten Betrag aller Wirkungen, welche außerhalb des Systems hervorgebracht werden, wenn das System aus seinem Zustand auf beliebige Weise in einen nach Willkür fixierten Nullzustand übergeht. Durch diese Definition ist die Energie als bestimmte meßbare Größe festgelegt, und es fragt sich nur noch, ob diese Größe unabhängig ist von dem Wege, auf welchem das System aus dem Anfangszustand in den Nullzustand übergeführt wird.

Nehmen wir an¹⁾, dieses sei nicht der Fall; es sei also möglich, das System vom Zustand A_1 aus in den Zustand A_0 auf zwei verschiedene Arten überzuführen, und das eine Mal die Arbeit a , das andere Mal die Arbeit b zu erzielen, immer vorausgesetzt, daß die gesamte Arbeit in mechanische Einheiten übergeführt ist. Wir wollen nun annehmen, daß ein dritter Vorgang auch in umgekehrter Richtung ausführbar ist, wie es z. B. bei dem Fallen eines Gewichtes möglich ist. Dann wird bei der Umkehrung die Arbeit c dem System zugeführt werden müssen, um es aus dem Nullzustand in den Anfangszustand zurückzuführen, und wenn man jetzt zwei Prozesse so leitet, daß man auf dem Hinweg den ersten oder zweiten Weg und auf dem Rückweg den dritten benutzt, so hat man insgesamt nach außen die Arbeit $a - c$ resp. $b - c$ abgegeben. Ist nun a verschieden von b , so kann nur einer der Werte $a - c$ und $b - c = 0$ sein, mit anderen Worten, man hat wenigstens in einem Falle Arbeit gewonnen, ohne daß man irgendeinen Aufwand gemacht hat, da das System sich wieder in seinem Anfangszustand befindet.

¹⁾ Planck, Das Prinzip der Erhaltung der Energie. Teubner, Wissenschaft und Hypothese. Bd. VI.

Eine solche Vorrichtung nennt man ein Perpetuum mobile. Jahrhundertlang war es der Traum ungezählter Erfinder, eine solche Maschine zu konstruieren, die imstande ist, Arbeit aus dem Nichts zu erzeugen, aber alle diese Versuche sind vergeblich gewesen. Es gibt kein Perpetuum mobile oder, im Anschluß an den obigen Prozeß, $a - c$ und $b - c$ muß gleich 0 sein, d. h. $a = b = c$. Wie auch das System aus dem Anfangszustand in den Endzustand übergeführt werden mag, stets muß die nach außen abgegebene Energie den gleichen Betrag a haben und stets muß dem System dieser gleiche Betrag wieder zugeführt werden, um es auf den Anfangszustand A_1 zurückzubringen. Betrachtet man also jetzt das System in Verbindung mit der äußeren Umgebung, so folgt, daß in beiden zusammen die Energie weder zunehmen noch abnehmen kann, da stets der eine Teil gewinnt, was der andere verliert: Die Energie in beiden ist konstant¹⁾.

Dies ist der von Robert Mayer, Joule und Helmholtz ausgesprochene Satz von der Erhaltung der Energie.

Um ihn anwenden zu können, bedürfen wir noch eines Maßes für die verschiedenen, sich umwandelnden Energien, vor allem die zugrunde gelegte mechanische Energie. Da nun Energie gleich Arbeit ist, so wird der Zuwachs dE eines Körpers an Energie, falls er sich unter dem Einfluß der Kraft X in Richtung der X -Koordinate um die Strecke dx fortbewegt, gleich $X \cdot dx$ sein. Also (1) $dE = X \cdot dx$.

Nach Newton ist aber die Kraft gleich dem Produkt der Masse in die Beschleunigung oder (2) $X = m \frac{dv}{dt}$. Genau genommen liegt freilich in der Einführung des Newtonschen Satzes ein Verlassen des rein energetischen Standpunktes, da dieser umgekehrt die Ableitung der mechanischen Sätze aus dem Energieprinzip erfordert. Indessen ist es uns hier ja nicht um die strenge Durchführung einer bestimmten Richtung zu tun. Gleichung (2) in Gleichung (1) eingesetzt, ergibt:

$$dE = m \frac{dv}{dt} \cdot dx \quad \text{oder da} \quad \frac{dx}{dt} = v$$

ist:
$$dE = m \cdot v \cdot dv.$$

Wird diese Gleichung integriert, so erhalten wir:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + C \quad \text{oder} \quad E = \frac{1}{2} m v^2,$$

da $C = 0$ wird, wenn man im Falle $v = 0$ setzt $E = 0$.

Mit $\frac{1}{2} m v^2$ bezeichnet man die lebendige Kraft, und es folgt also, daß das Energiemaß eines sich bewegenden Körpers gleich ist seiner lebendigen Kraft. Robert Mayer hatte in seiner ersten Abhandlung irrtümlich die Bewegungsmenge mv als Maß der Energie angesehen.

Gleichzeitig sehen wir aber aus Gleichung (1), daß auch ist:

$$E = \int X dx.$$

Wählen wir als Kraft eine solche, die, wie man sich ausdrückt, ein Potential Φ hat, so ist $\frac{d\Phi}{dx} = -X$, d. h. die Kraft ist gleich der negativen Änderung des Potentials für die Längeneinheit und $\int X dx = -\Phi = E$. Um diesen Betrag, der gleich ist der gewonnenen kinetischen Energie, hat das Potential Φ der Kraft X abgenommen, d. h. die Summe aus kinetischer Energie und poten-

¹⁾ Die mathematische Formulierung des ersten Satzes ist demnach: $U = A - Q$, wo U die Änderung der Gesamtenergie des Systems, A die vom System geleistete Arbeit und Q die dem System zugeführte Wärme bedeuten (vgl. auch S. 407 u. 411).

tieller Energie ist konstant. Die Umwandlung von potentieller Energie in kinetische und umgekehrt finden wir am reinsten verwirklicht in den Schwingungen eines Pendels oder in der Bewegung der Gestirne.

Für die Wärmeenergie ergibt sich als Maß die Wärmemenge $q = c T$, wo c die Wärmekapazität des Systems bedeutet und T die Temperaturdifferenz gegenüber dem willkürlich festgesetzten Nullpunkt. Hierbei ist vorausgesetzt, daß c unabhängig von der Temperatur ist. Ändert sich dagegen die Wärmekapazität mit der Temperatur, so setzen wir $dq = c dT$ und erhalten $q = \int c dT$. Um die Integration ausführen zu können, muß c als Funktion von T gegeben sein. Praktisch ist die Wärmeenergie oder Wärmemenge q leicht mittels einer calorimetrischen Methode zu messen. Alle übrigen bekannten Energien lassen sich ohne Mühe quantitativ in Wärmeenergie umsetzen, indem kinetische Energie durch Reibung, die Energie eines elektrischen Stromes durch Entwicklung von Joulescher Wärme, die Spannkraft eines chemischen Stoffes mittels einer eintretenden Reaktion sich in Wärme umwandeln. Nicht jedoch ist es umgekehrt möglich, Wärme wieder quantitativ in eine andere Energieform zurückzuführen, eine Tatsache, um derentwillen man Wärme als zerstreute Energieform bezeichnet und mit der wir uns näher bei dem zweiten Wärmesatz zu beschäftigen haben.

Für jetzt wollen wir unser Augenmerk richten auf die Beziehungen, die sich im speziellen zwischen den Energien auf Grund des Erhaltungssatzes ergeben.

Das mechanische Wärmeäquivalent.

Bei jedem Vorgang nämlich ist es möglich, eine Gleichung zwischen den verschiedenen beteiligten Energien in der Weise aufzustellen, daß ihre Summe für ein isoliertes System konstant bleibt. Eine solche Gleichung aber ergibt wichtige Beziehungen zwischen den Energien selbst oder den einzelnen Faktoren, aus denen sich die Energien zusammensetzen.

Robert Mayer hat einen solchen Vorgang benutzt zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes. Damit bezeichnet man die fundamentale Beziehung zwischen den Einheiten der Wärmeenergie und der mechanischen Energie. Sie ist ableitbar aus jedem Vorgang, bei welchem diese beiden Energien sich in genau berechenbaren Quantitäten ineinander umsetzen, und es war ein besonders glücklicher und genialer Griff R. Mayers, hierzu die gut bekannten spez. Wärmen der Gase zu benutzen.

Wir sahen schon früher, daß man eine spez. Wärme c_v bei konstantem Volum und eine spez. Wärme c_p bei konstantem Druck unterscheidet und daß bei idealen Gasen, berechnet auf 1 Mol, $c_p - c_v = 1,99$ cal. ist (S. 93). Der Unterschied dieser beiden Werte rührt aber daher, daß bei c_p nicht nur die Temperatur um 1° erhöht, sondern gleichzeitig das Volum des Gases vergrößert und deshalb gegen den Druck p eine Arbeit geleistet wird. Ist nun die innere Energie des Gases unabhängig von dem Volum, was nach S. 88 bei idealen Gasen zutrifft, so muß diese Arbeit zur Vergrößerung des Volums energetisch gleich sein der Differenz der spez. Wärmen, und es muß sich aus $c_p - c_v$ das mechanische Äquivalent der Calorie berechnen lassen.

Die Arbeit, um das Volum von v_1 auf v_2 gegen den Druck p zu vergrößern, ist gleich $p(v_2 - v_1)$.

Es muß also sein:

$$p(v_2 - v_1) = \mathfrak{A} \cdot 1,99,$$

wenn man mit \mathfrak{A} das mechanische Wärmeäquivalent einer Calorie bezeichnet. Rechnen wir p in Atmosphären und v in Litern, so wird $p = 1$. Das Volum

eines Mols unter Normalbedingungen ist gleich 22,4 l und da der Ausdehnungskoeffizient eines idealen Gases gleich $\frac{1}{273}$ ist (S. 80),¹⁾ so wird

$$v_2 - v_1 = \frac{22,4}{273}.$$

Folglich ist:

$$\frac{22,4}{273} = 1,99 \cdot \mathcal{A} \quad \text{oder} \quad \mathcal{A} = \frac{22,4}{273 \cdot 1,99} = 0,04123 \text{ Literatmosphären.}$$

1 g-Calorie ist also imstande, die Arbeit von 0,04123 Literatmosphären zu leisten.

Um das mechanische Wärmeäquivalent auf g-cm zu beziehen, beachten wir, daß 1 Atmosphäre gleich ist dem Druck von $76 \cdot 13,6 \text{ g}$ und $1 \text{ l} = 1000 \text{ cm}^3$.

Also wird:

$$\mathcal{A} = 0,04123 \cdot 76 \cdot 13,6 \cdot 1000 \text{ cm-g} = 42 \ 618 \text{ cm-g.}$$

Und schließlich, wenn wir das Äquivalent einer kleinen Calorie im absoluten Maßsystem, in Erg ausdrücken wollen, so erhalten wir:

$$\mathcal{A} = 42 \ 618 \cdot 981 = 41 \ 800 \ 000 \text{ Erg,}$$

da:

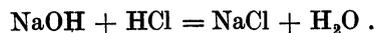
$$1 \text{ g} = 981 \text{ Dyn ist.}$$

Außer diesem Verfahren, das mechanische Wärmeäquivalent zu bestimmen, gibt es noch eine Reihe anderer. Wir erwähnen die Berechnung aus der Wärmeentwicklung eines elektrischen Stromes und vor allem die zahlreichen Verfahren von Joule, die sich direkter Methoden bedienen.

Die Thermochemie.

Die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Verfahren gefundenen Werte für das mechanische Wärmeäquivalent ist ein wichtiger Beweis für die Richtigkeit des ersten Wärmesatzes. Eine andere Bestätigung liefert uns das Grundgesetz der Thermochemie. Das Gesetz von der Konstanz der Wärmesummen. Dieser Satz wurde von Hess bereits 1840 vor der Entdeckung des allgemeinen Energieprinzipes ausgesprochen und durch eine Reihe musterhafter Versuche bestätigt. Von unserm heutigen Standpunkte aus ist er ein besonderer Fall des Erhaltungsgesetzes, angewendet auf die Energetik chemischer Reaktionen.

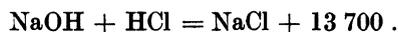
Es wird gut sein, vorher in Kürze die Zeichensprache der Thermochemie zu besprechen. Daß gerade bei chemischen Reaktionen eine bedeutende Umwandlung von Energie eintritt und daß hierbei besonders die Wärme bei dem Wechsel der Energien eine Rolle spielt, ist zu bekannt, als daß wir lange dabei verweilen müßten. Zumal die Reaktionen, bei denen starke Verwandtschaften oder „Affinitäten“ sich absättigen, sind mit großer Wärmeentwicklung verbunden, so die Verbrennungen oder z. B. die Neutralisation von NaOH und HCl nach der Formel:



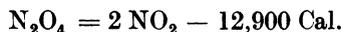
In dieser Form ist aus der Gleichung nichts über den Energieaustausch bei der stattfindenden Reaktion zu ersehen, und die Symbole haben nur stoffliche Bedeutung. Um deshalb für die Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption, die mit einer Reaktion verknüpft sind, einen übersichtlichen Ausdruck zu haben, bedient man sich des Begriffs der Wärmetönung und bezeichnet damit

diejenige Wärmemenge, die bei der Umsetzung eines g-Äquivalentes entwickelt wird. Und zwar wird die Wärmetönung positiv gerechnet, wenn sie eine Entwicklung, negativ, wenn sie eine Absorption von Wärme bedeutet. Auch rechnen wir die äußere Arbeit, die geleistet wird, zu der Wärmetönung hinzu, so daß also bei Vergrößerung des Volums während der Reaktion die äußere Arbeit zu der entwickelten Wärme hinzu addiert werden muß, um die Wärmetönung zu erhalten; bei Verkleinerung des Volums muß dagegen die äußere Arbeit subtrahiert werden. Findet die Reaktion bei konstantem Volum statt, so ist keine Korrektur nötig, ein Fall, der praktisch nahezu vollständig verwirklicht ist bei den Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen, bei denen keine Gase mit ins Spiel treten: bei den sog. kondensierten Systemen. Aber auch falls Gase verschwinden oder sich bilden, kann man häufig die äußere Arbeit vernachlässigen, da die chemischen Reaktionen meistens mit so großer Wärmetönung verlaufen, daß dagegen die äußere Arbeit nicht in Betracht kommt. Mit Hilfe des Begriffs der Wärmetönung ist es nun leicht, die obige Gleichung in eine thermochemische Gleichung umzuwandeln.

Wir schreiben:



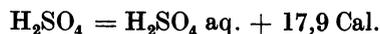
Dies bedeutet, daß bei der Vereinigung von 1 Äquivalent NaOH mit 1 Äquivalent HCl sich 1 Äquivalent NaCl bildet unter Entwicklung von 13 700 Calorien. Eine solche Reaktion, die unter Wärmebildung verläuft, nennen wir eine exotherme. Tritt umgekehrt Wärmeabsorption ein, so handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Zu den letzteren gehören namentlich die Dissoziationen. So verläuft die Dissoziation von N_2O_4 zu 2NO_2 nach der Gleichung:



Eine thermochemische Gleichung hat nur äußerlich mit einer gewöhnlichen chemischen Reaktionsgleichung Ähnlichkeit. In Wahrheit haben die Symbole einen ganz anderen Sinn erhalten. Sie stellen keine Stoffmengen mehr vor, sondern Energiemengen, und zwar Energiemengen der Äquivalentgewichte. Ja, die Gleichung enthält nur die Energiedifferenz des Systemes vor und nach der chemischen Veränderung, so daß man nicht für NaOH oder HCl einen bestimmten Energiewert einsetzen und für jede beliebige Gleichung verwenden kann. Vielmehr sind die „Eigenenergien“ der Stoffe stets nur relative Werte und nur zu bestimmen als mehr oder weniger einem anderen Stoffe gegenüber. Wohl aber kann man mit den thermochemischen Symbolen genau wie mit stöchiometrischen verfahren und statt obiger Gleichung auch schreiben:



Je nach der Reaktion, um deren thermochemische Beschreibung es sich handelt, unterscheidet man verschiedene Arten der Wärmetönung. Wird ein Stoff aufgelöst, so spricht man von einer Lösungswärme. Insbesondere bezeichnet man mit aq., daß der Stoff in viel Wasser aufgelöst werden soll, so daß also bei weiterem Zusatz von Wasser keine neue Wärmeentwicklung mehr auftritt. Ein solcher Lösungsvorgang wird ausgedrückt durch eine Formel wie:



wobei ein Mol H_2SO_4 verwendet wurde. Die Gleichung stellt also die molekulare Lösungswärme dar.

Bei anderen Reaktionen spricht man von Sublimationswärme, Quellungs-
wärme, von Verdampfungswärme, von Neutralisations- oder Verbrennungswärme,
und stets ist es die letzte Aufgabe der Thermochemie, die so definierten Wärme-
tönungen aus der Natur der stattfindenden Reaktionen zu bestimmen. Oder
umgekehrt, den Reaktionsverlauf an Hand der thermischen Konstanten voraus-
zusagen.

Wir werden nach und nach die heute im wesentlichen gefundenen Lösungen
dieser Fragen entwickeln. Jeder der drei fundamentalen Sätze der Thermo-
dynamik bedeutet dabei einen Schritt vorwärts in der Lösung dieses Problems
der chemischen Affinitäten.

Konstante Wärmesummen:

Wie bereits erwähnt, gibt uns der erste Satz das Heßsche Gesetz der
konstanten Wärmesummen. Wie man auch von einem bestimmten Stoff aus
zu einem andern gelangen mag, stets ist die dabei insgesamt entwickelte Wärme-
menge die gleiche. Sie ist unabhängig vom Wege und nur abhängig vom Aus-
gangs- und Endzustand des betreffenden Systems. In dieser Form ist der Satz
eine unmittelbare Anordnung des Energiegesetzes in der oben benutzten Planck-
schen Formulierung.

Die Tragweite des Satzes ist außerordentlich. Erst durch ihn kann von
einer Thermochemie die Rede sein, und wir werden sehen, daß die Gesamtheit
der Versuche über Stoff- und Energiewechsel der Organismen ebenfalls erst
mit Hilfe des Heßschen Satzes möglich ist. Ferner gestattet er, auch die Wärme-
tönung solcher Reaktionen zu berechnen, die einer direkten Bestimmung nicht
zugänglich sind. Soll z. B. die Bildungswärme von Äthylalkohol bestimmt
werden, d. h. die Wärmemenge, die abgegeben wird, falls sich 1 Mol Äthyl-
alkohol aus den Elementen C, H und O bildet, so verfährt man folgendermaßen:
Man bestimmt zunächst die Verbrennungswärme des Äthylalkohols und er-
hält 340 000 Calorien. Da die Verbrennung nach der Gleichung $C_2H_5OH + 6O = 2CO_2 + 3H_2O$
verläuft, so bestimmt man weiterhin die experimentell leicht
zugänglichen Wärmetönungen der Reaktionen $C + O_2 = CO_2 + 94\,300$ und
 $H_2 + O = H_2O + 67\,520$. Gleichgültig auf welchem Wege dann auch der
Äthylalkohol entstanden sein mag, stets muß die Differenz der beiden letzteren
Reaktionen gegenüber der ersten Reaktion die Bildungswärme des Äthylalko-
hols ergeben.

Es wird also:

$$\begin{array}{r} 2 \cdot 94\,300 = 188\,600 \\ + 3 \cdot 67\,520 = 202\,560 \\ \hline = 391\,160 - 1 \cdot 340\,000 = 51\,160. \end{array}$$

Also die Bildungswärme von Äthylalkohol = 51 160.

In ähnlicher Weise lassen sich außer den Bildungswärmen auch die Wärme-
tönungen aller möglichen Reaktionen berechnen, sobald die Verbrennungs-
wärmen sowohl der entstandenen wie auch der verschwundenen Stoffe bekannt
sind. Ihre Differenz ergibt die Wärmetönung. Bei der alkoholischen Gärung
wird 1 Mol Dextrose in 2 Mol Alkohol und 2 Mol Kohlensäure zerlegt. Die
Verbrennungswärme der Dextrose beträgt 675,7 Calorien; die des Alkohols 325,7.
Und da die Verbrennungswärme der Kohlensäure Null ist, so erhält man als
Wärmetönung der alkoholischen Gärung: $675,7 - 2 \cdot 325,7 = 24,3$ Calorien.
Unter den biologischen Reaktionen sind von hervorragendem Interesse die

hydrolytischen Spaltungen. Auch diese berechnet man mit Hilfe der Verbrennungswärmen. So ergibt sich für die Spaltung des Äthylbutyrates:

Verbrennungswärme von Äthylbutyrat	851,3 Cal.
„ „ Äthylalkohol	325,7 „
„ „ Buttersäure	524,4 „
Verbrennungswärme von Äthylalkohol und Buttersäure: 850,1 Cal.	

Differenz 851,3 – 850,1 = 1,2 Cal.

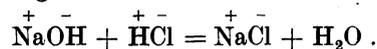
Die hydrolytische Spaltung des Äthylbutyrates vollzieht sich also mit einer Wärmetönung von ca. 1 Cal. Auch bei anderen hydrolytischen Reaktionen ist die Wärmetönung äußerst gering. Beim Rohrzucker beträgt sie 4,5 Cal. und bei dem Tripeptid Leucylglycylglycin 12,2 Cal. Auch bei der Pepsinverdauung von Eiereiweiß wurde vor und nach der Verdauung fast die gleiche Verbrennungswärme für das Verdauungsgemisch gefunden, mit anderen Worten, die Verdauung, die im wesentlichen aus hydrolytischen Prozessen besteht, verläuft nahezu ohne Änderung des Energiegehaltes der verdauten Stoffe.

Biologisch ist dieses Ergebnis von großer Bedeutung. Der Organismus bedarf eines Abbaues der ihm zugeführten Nahrungsstoffe, einmal um sie in einen Zustand überzuführen, in dem sie durch die Wände des Magen-Darmkanals hindurchdiffundieren können und weiterhin, weil er die Stoffe erst zerlegen muß, um aus den Abbauprodukten die art- und zelleigenen Substanzen wieder aufzubauen. Eine Auffassung, die von E. Abderhalden eingehend begründet wurde. Es wäre nun offenbar sehr unökonomisch, wenn hierbei erhebliche Verluste an Energie stattfänden, und in der Tat ersehen wir ja aus den oben ausgeführten Zahlen, daß so gut wie gar kein Energieverlust entsteht. Weder die Spaltung der Eiweißkörper noch die der Fette oder Kohlehydrate in ihre Bausteine ist mit Energieverlusten verknüpft. Infolgedessen ist auch für die Synthese dieser Stoffe aus ihren hydrolytischen Spaltungsprodukten nur ein minimaler Energieaufwand nötig. Durch dieses Verhalten findet die Leichtigkeit eine Erklärung, mit der scheinbar überall im Organismus derartige Vorgänge im Auf- und Abbau sich vollziehen: Für Eiweiß im Blut und im Gewebe, für Fette vor allem im Fettgewebe und für Kohlehydrate besonders in der Leber und im Muskel. Stets findet der Ab- und Aufbau fast ohne Energieverbrauch statt und erst dann, wenn die Stoffe nicht mehr hin- und hertransportiert, sondern zu irgendwelchen Leistungen herangezogen werden, sei es zur Wärmebildung oder zur Arbeitsleistung im Muskel oder im Nerv, erst dann geht der Abbau weiter und ist mit erheblicherem Energieverlust verknüpft. Und ebenso muß natürlich bei der Pflanze der Aufbau der Stoffe aus der Kohlensäure der Luft, dem Wasser und den aus dem Boden entnommenen Stoffen mit negativer Wärmetönung, d. h. mit Zufuhr von Energie verlaufen. Diese Energie wird bekanntlich in der Hauptsache als strahlende Energie von der Sonne geliefert.

Bevor wir aber weiter auf die Energetik der Organismen eingehen, wollen wir erst noch einige Sätze der allgemeinen Thermochemie besprechen.

Die Thermochemie der Elektrolyte.

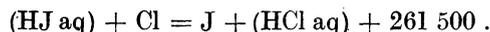
Es gibt nämlich einen Typus von Reaktionen, bei denen allgemein die gleiche Wärmemenge erzeugt wird: Die Salzbildung aus starken Säuren und Basen nach der Gleichung:



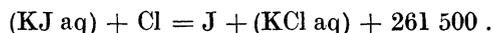
Welches auch die verwendete Säure oder Base sein mag, stets beträgt die Neutralisationswärme, berechnet auf 1 Äquivalent, 13 700 cal.

Auf Grund der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist es leicht, sich hierüber Rechenschaft zu geben. Bei starken Säuren und Basen ist die Dissoziation praktisch vollständig und da auch das Salz vollständig dissoziiert ist, so besteht die eigentliche Reaktion ausschließlich in der Bildung von 1 Mol Wasser. Gleichgültig um welche Säure oder Base es sich also handelt, stets ist der Vorgang, der energetisch in Frage kommt, der gleiche: Die Wasserbildung aus Wasserstoff- und Hydroxylionen, und stets muß demnach die Wärmetönung die gleiche sein. Nur dann wird bei der Salzbildung eine andere Wärmetönung auftreten, wenn die Dissoziation irgendeines der beteiligten Stoffe (außer Wasser) nicht vollständig ist, also Salzbildung stattfindet unter Verwendung einer schwachen Säure oder einer schwachen Base oder wenn das gebildete Salz nicht als solches in Lösung bleibt, sondern aus der Lösung ausfällt. In den ersten beiden Fällen ist Wärme nötig, um die Dissoziation vollständig zu machen, und in dem letzteren Fall wird die Neutralisationswärme verändert durch die Präcipitationswärme des ausgefallenen Salzes.

Enthalten zwei Salzlösungen vollkommen dissoziierte Salze und findet bei ihrer Mischung keine Ausfällung von Verbindungen statt, so daß alle Komponenten auch weiterhin als Ionen in der Mischung auftreten, so kann auf Grund des Mitgeteilten mit der Mischung der Salzlösungen keine Wärmetönung verbunden sein. Dieser Satz ist im Lichte der Arrheniusschen Theorie evident. Vorher bereits hatte man ihn rein empirisch festgestellt und als den Satz von der Thermoneutralität der Salzlösungen bezeichnet. Die Ionen sind gleichsam unabhängig voneinander in der Lösung und werden nicht beeinflusst durch die spez. Natur der andern noch vorhandenen Ionen. Deshalb ist auch die Wärmetönung beim Ersatz irgendeines Ions durch ein anderes unabhängig von der Natur der sonst noch vorhandenen Ionen, z. B. die Wärmetönung der Reaktion:



die gleiche wie:



Voraussetzung ist auch hier natürlich stets die vollständige Dissoziation der beteiligten Stoffe. Ob dann im vorliegenden Falle die positiven Ionen Wasserstoff-, Kalium-, Natrium-, oder was für Ionen auch immer sein mögen, die Wärmetönung ist nur bedingt durch den Ersatz des Jodions durch das Chlorion.

Wärmetönung und Temperatur.

Die rein physikalischen Anwendungen des Erhaltungssatzes liegen uns hier ferner und nur so viel sei erwähnt, daß mit seiner Hilfe die grundlegenden Gesetze der Mechanik und der Elektrizitätslehre sich ableiten lassen. Welche Klarheit jedoch in scheinbar schwierigen Fragen durch die Anwendung des Satzes geschaffen wird, wollen wir an der für das Affinitätsproblem nötigen Beziehung zwischen Wärmetönung und Temperatur darlegen.

Es sei die Wärmetönung einer Reaktion bei der Temperatur $t_1 = U_1$ und die Wärmetönung bei $t_2 = U_2$. Dann muß die Energieänderung, die das System erfährt, wenn man es das eine Mal bei t_1 reagieren läßt und nachträglich auf die Temperatur t_2 bringt, gleich sein der Energieänderung, wenn man das System erst auf die Temperatur t_2 bringt und jetzt erst der Reaktion unter-

wirft. Bezeichnet man also mit c_1 die Wärmekapazität des Systems vor der Reaktion, mit c_2 die Kapazität nach der Reaktion, so ist:

$$U_1 + c_2(t_1 - t_2) = U_2 + c_1(t_1 - t_2)$$

oder

$$\frac{U_1 - U_2}{t_1 - t_2} = c_1 - c_2.$$

Statt $\frac{U_1 - U_2}{t_1 - t_2}$ kann man schreiben $\frac{dU}{dt}$ und erhält dann:

$$\frac{dU}{dt} = c_1 - c_2.$$

Es ist also der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung gleich der Differenz der Wärmekapazitäten. Sind insbesondere die spez.

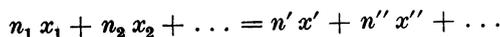
Wärmen $c_1 = c_2$, so wird $\frac{dU}{dt} = 0$ und die Wärmetönung ist unabhängig

von der Temperatur. Dies ist verwirklicht in allen jenen Fällen, in denen das Kopp-Neumannsche Gesetz gilt (vgl. S. 332). Dies besagt nämlich, daß die Molekularwärme eines Stoffes gleich ist der Summe der Atomwärmen, mit anderen Worten, durch die Reaktion ist keine Änderung der spez. Wärmekapazität des Systems eingetreten. Es ist also im Lichte der soeben abgeleiteten Beziehung das Kopp-Neumannsche Gesetz ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\frac{dU}{dt} = 0.$$

Wir werden später bei der Besprechung des Nernstschen Wärmesatzes erfahren, daß diese Gleichung $\frac{dU}{dt} = 0$ für kondensierte Systeme exakt gültig ist beim absoluten Nullpunkt. Auch ist es für den Nernstschen Satz von großer Bedeutung die Wärmetönung U_0 beim absoluten Nullpunkt und weiterhin die Abhängigkeit von U mit der Temperatur zu erfahren.

Es sei die Wärmetönung einer Reaktion vom Typus:



zu untersuchen. Jetzt bezeichnen wir mit c_1, c_2 usw. die Molekularwärmen der Ausgangsstoffe, mit c', c'' usw. die der gebildeten Stoffe. $n_1, n_2, n', n'' \dots$ sind die in Reaktion tretenden Moleküllzahlen. Die algebraische Summe der Molekularwärmen bezeichnen wir mit $\sum n c$. Um sie zu bilden, müssen wir also schreiben:

$$\sum n c = n_1 c_1 + n_2 c_2 + \dots - n' c' - n'' c'' - \dots$$

Diese Summe ist die Differenz der Wärmekapazitäten des Systems vor und nach der chemischen Umsetzung, und wir erhalten deshalb allgemein die Gleichung:

$$\frac{dU}{dT} = \sum n c \quad \text{oder} \quad dU = \sum n c dT.$$

Ist $\sum n c$ als Funktion der Temperatur gegeben, so läßt sich diese Gleichung integrieren und man erhält:]

$$U = \int \sum n c dT.$$

Wir wollen nun die in den meisten Fällen genügende Annahme machen, daß $\Sigma n c$ proportional mit der absoluten Temperatur anwächst. Also:

$$\Sigma n c = \Sigma n a + \Sigma n b_1 T. \quad (1)$$

Dann wird:

$$U = \int \Sigma n a \cdot dT + \int \Sigma n b_1 T dT + C.$$

$$U = \Sigma n a \cdot T + \frac{1}{2} \Sigma n b_1 \cdot T^2 + C.$$

Für den absoluten Nullpunkt folgt hieraus, indem wir mit U_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt bezeichnen:

$$U_0 = C,$$

so daß schließlich sich die Gleichung:

$$U = U_0 + \Sigma n a \cdot T + \Sigma n b \cdot T^2$$

ergibt. Mittels dieser Gleichung ist es möglich, die Wärmetönung einer Reaktion bei irgendeiner Temperatur zu berechnen, falls die Wärmetönung bei einer bestimmten Temperatur gegeben ist und weiterhin $\Sigma n a$ und $\Sigma n b$.

Wie diese Werte von $\Sigma n a$ und $\Sigma n b$ auf Grund der thermischen Daten erhalten werden, wollen wir später beim Nernstschen Theorem besprechen. Daß ihre Bestimmung prinzipiell keine Schwierigkeiten macht, ersieht man aus Gleichung (1). Man braucht nur $\Sigma n c$ für zwei verschiedene Temperaturen zu kennen, um zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten $\Sigma n a$ und $\Sigma n b_1$ zu erhalten. Indessen wollen wir die ziffernmäßige Ausführung dieser Rechnungen auf später verschieben.

Die Energetik der Organismen.

Neben der Aufgabe, durch allgemeine Gesetze die Gesamtheit der Naturerscheinungen oder wenigstens größere Gebiete zu beschreiben, erwächst der Energielehre noch die weitere Aufgabe, sich über die besonderen Formen Rechenschaft zu geben, in denen sich die gegenseitige Umwandlung der Energien vollzieht. Das bedeutet aber im Grunde genommen nichts anderes als eine Beschreibung des gesamten Naturgeschehens unter energetischen Gesichtspunkten, da eben jeder Vorgang als eine Umwandlung verschiedener Energien zu betrachten ist.

Für die biologische Wissenschaft ergab sich hierbei deshalb eine besondere Stellung, weil die Lebenserscheinungen viel weniger als die physikalischen und chemischen einer Analyse zugänglich sind und deshalb der Anwendung des Erhaltungssatzes sich große Schwierigkeiten in den Weg stellten. Insbesondere die vitalistischen Richtungen der Biologie haben eine Gültigkeit für die Lebenserscheinungen heftig bestritten. Aber selbst dann, wenn man von vorneherein die Anwendbarkeit des Satzes auf die Biologie außer Frage stellt, ist immerhin noch die Möglichkeit offen, daß auf diesem Gebiete Energieformen ins Spiel treten, die vorläufig unserer Kontrolle entzogen sind und deshalb eine genaue Energiebilanz, wie wir sie auf anorganischem Gebiet ohne Mühe durchführen können, innerhalb der Organismenwelt illusorisch machen. Es ist deshalb ein großes Verdienst Rubners¹⁾ und Atwaters²⁾, gezeigt zu haben, daß die gesamten Lebensprozesse der höheren Tiere sich mit aller nur wünschenswerten Genauigkeit dem Erhaltungsgesetze unterordnen.

¹⁾ Max Rubner, Zeitschr. f. Biologie 30, 73 (1894).

²⁾ W. O. Atwater, Erg. d. Physiologie 3 (1), 497 (1904).

Betrachten wir einmal näher, unter welchen energetischen Bedingungen sich derartige Versuche durchführen lassen. Beim Energiewechsel der pflanzlichen und tierischen Organismen finden wir eine auf den ersten Blick verwirrende Mannigfaltigkeit von Vorgängen. Energetisch am wichtigsten sind zweifellos die chemischen Prozesse der Assimilation und Dissimilation. Aber daneben sind noch zahlreiche andere Prozesse zu berücksichtigen. Außer dem Wärmeaustausch mit der Umgebung, der vor allem bei den homoiothermen Tieren einen erheblichen Energieaufwand bedingt, kommen noch in Frage: Mechanische Arbeit der verschiedenen Muskelgruppen, osmotische Arbeiten, wie sie z. B. die Niere und im hohen Maße die Pflanze zu leisten hat, die eine Nährlösung von bestimmtem Gehalt an ihren Zellen vorüberführt; ferner die sehr erhebliche Arbeit bei der Bildung neuer Oberflächen, Arbeit der Capillarkräfte, Quellungsenergie und vielleicht auch noch Arbeit unbekannter Energien, deren Vorhandensein durch die Rubner - Atwaterschen Versuche durchaus nicht ausgeschlossen ist, wie wir bald sehen werden.

Insbesondere die Pflanze steht in einem überaus regen Energiewechsel mit ihrer Umgebung. Die Energie strömt der höheren Pflanze auf so vielfachen und verzweigten Wegen zu, daß an eine Energiebilanz vorläufig nicht zu denken ist. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei den Tieren. Hier wird die gesamte Einnahme an Energie durch chemische Energie als Nahrung gedeckt. Und auch die Ausgaben haben eine leicht kontrollierbare Form: Ebenfalls die der chemischen Energie in den Stoffwechselprodukten, wobei es energetisch auf Grund des Heßschen Gesetzes gleichgültig ist, welche Wege zwischen Ausgangsstoff und Endprodukt im Organismus durchlaufen wurden; weiterhin die Form von mechanischer Energie und endlich die der Wärme, welche als leitende und strahlende Wärme nach außen abgegeben wird.

Unter diesen Umständen ist es bei den Tieren sehr wohl möglich, eine exakte Bilanz der einströmenden und ausströmenden Energien aufzustellen, wie es Rubner und für den Menschen auch Atwater getan haben. Dadurch ist zwar das Erhaltungsgesetz sichergestellt, da Einnahmen und Ausgaben sich bis auf eine geringe, durch die Versuchsfehler bedingte Größe decken, nicht jedoch hat man durch dieses summarische Verfahren einen Einblick in die Einzelheiten der sich abspielenden Energieumwandlungen gewonnen. Man kontrolliert gleichsam die Einfuhr und Ausfuhr des Organismus und findet, daß sie im Gleichgewichtszustande sich decken. Ob aber im Innern chemische, osmotische, mechanische, elektrische oder sogar eine unbekanntere energetische Arbeit geleistet wird, ist dadurch in keiner Weise entschieden.

Bei der großen Bedeutung aller dieser Fragen für die Biologie hat man deshalb in neuerer Zeit gerade diese Aufgaben zu lösen unternommen und versucht, die energetische Arbeit einzelner Organe und Organgruppen zu untersuchen. Und zur Verfolgung dieser Aufgabe hat es sich als notwendig erwiesen, subtilere Methoden für die Messung des energetischen Umsatzes auszuarbeiten, als beim gewöhnlichen Stoffwechselversuch angewendet wurden. Besonders ist es erforderlich, auch für kurze Zeitspannen eine Energiebilanz aufstellen zu können.

Der respiratorische Quotient.

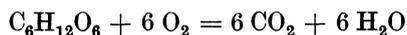
Beim Stoffwechselversuch rechnet man den Energiewert der Nahrung und der Ausscheidungsprodukte nach Calorien, indem man ihre Verbrennungswärme in der calorimetrischen Bombe bestimmt. Die wichtigsten hierbei zugrunde gelegten Werte sind die folgenden:

Für 1 g Eiweiß	ca. 5700 cal.
„ 1 g Fett	ca. 9300 „
„ 1 g Kohlehydrat	ca. 4000 „

Die Arbeit bestimmt man ebenfalls am bequemsten in Calorien, indem man die mechanischen Maße mittels des mechanischen Wärmeäquivalentes in Calorien umrechnet.

Sobald man nun aber den Energiewechsel eines einzelnen Organes bestimmen will oder aus sonstigen Gründen eine vollständige direkte Energiebilanz nicht möglich ist, kann man nach Zuntzschem Vorgange den Energieverbrauch feststellen auf Grund des Gasstoffwechsels. Dies ist sowohl möglich für den Körper als Ganzes genommen wie auch für die einzelnen Organe, wobei man in letzterem Falle das zu- und abströmende Blut zu untersuchen hat. Hierzu stehen hinlänglich genaue, hauptsächlich von Barcroft ausgearbeitete Analysenmethoden zur Verfügung.

Die Zuntzsche Methode der Energieberechnung gründet sich auf die Benutzung der respiratorischen Quotienten. Hiermit bezeichnet man das Verhältnis der Mole von ausgeatmeter Kohlensäure zu eingeatmeten Sauerstoff, also $Q = \frac{CO_2}{O_2}$. Dieser Quotient ist verschieden, je nachdem, welche Nahrungstoffe im Körper veratmet werden. Bei den Kohlehydraten muß er gleich 1 sein, wie die Formel:



lehrt, da 6 Mole Sauerstoff eingeatmet und 6 Mole Kohlensäure ausgeatmet werden. Bei Stoffen, die mehr Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung verbrauchen, wird er kleiner als 1 sein. So findet man bei den Fetten $Q = 0,707$ und beim Eiweiß etwa 0,793.

Weiß man also, wieviel Sauerstoff während einer bestimmten Zeit aufgenommen wird, und kennt man überdies den respiratorischen Quotienten während dieser Zeit, so läßt sich berechnen, wieviel Gramme Kohlehydrat, Fett oder Eiweiß verbrannt wurden. Auch bei der Verbrennung von Gemischen zweier verschiedenen Nahrungstoffe ist diese Berechnung durchführbar. Und da man nach obiger Tabelle die Verbrennungswärme der in Frage kommenden Nahrungstoffe kennt, so läßt sich eine genaue Energiebilanz aufstellen nur mit Hilfe des respiratorischen Quotienten und der Anzahl ccm Sauerstoff.

Am bequemsten führt man die Rechnung folgendermaßen aus: 1 g Stärke verbraucht zur Verbrennung 828,8 ccm Sauerstoff, und die Verbrennungswärme ist gleich 4182,5 cal. Folglich entspricht bei $Q = 1$:

$$1 \text{ ccm Sauerstoff} = \frac{4182,5}{828,8} \text{ cal.} = 5,047 \text{ cal.}$$

Ähnlich berechnet man die entwickelten Calorien bei 1 ccm Sauerstoffverbrauch für Fett und Eiweiß. Man erhält für:

$$Q = 0,707 \text{ (Fett)} \quad 1 \text{ ccm Sauerstoff} = \frac{9461}{2019,2} = 4,686 \text{ cal.}$$

$$Q = 0,793 \text{ (Fleisch)} \quad 1 \text{ ccm Sauerstoff} = 4,476 \text{ cal.}$$

Sind also z. B. in einem Versuch 50 ccm Sauerstoff verbraucht worden und ist der respiratorische Quotient gleich 0,707, so betrug der Energieverbrauch während dieses Versuches $50 \cdot 4,686 = 234,30$ cal.

Daß hierbei aus den chemischen Vorgängen die reichste Energiequelle fließt, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen. Nun lassen sich aber sämtliche chemische Reaktionen in zwei große Gruppen zerlegen: die aufbauenden und die abbauenden Reaktionen. Hering hat für die ersteren den Namen der Assimilation, für die letzteren den der Dissimilation eingeführt und alles biologische Geschehen mit diesen beiden Begriffen in Verbindung gebracht. So z. B. findet in der Netzhaut des Auges während des Sehens eine Dissimilation des Sehpurpurs statt, die Funktion der Muskeln und der Nerven, der Prozeß der Atmung, alles dieses sind dissimilatorische Phasen des Lebensvorganges, denen dann die Restitutionsprozesse als assimilatorische Phasen gegenüberstehen. Im einzelnen ist man freilich über beide Prozesse noch wenig unterrichtet, aber trotzdem hat es vielfach einen guten orientierenden Sinn, einen biologischen Vorgang mit Hilfe des Verwornschen Biotonus zu beschreiben. Damit bezeichnet Verworn¹⁾ den Quotienten $\frac{A}{D}$ aus Assimilation und Dissimilation. Im Zustand des Gleichgewichts eines Organismus oder auch eines Organes ist $\frac{A}{D}$ offenbar gleich 1. Im Zustand des Wachstums ist $\frac{A}{D} > 1$, da die assimilatorische Phase überwiegt und umgekehrt im Zustand des Schwindens $\frac{A}{D} < 1$.

Von allen Vorgängen nun, die wir unter dem Sammelnamen der dissimilatorischen zusammenfassen, sind es diejenigen der Atmung, die biologisch das größte Interesse verdienen. Denn mit der Atmung ist im wesentlichen die Wärmebildung verknüpft, ohne daß freilich die Bedeutung der Atmung damit erschöpft wäre. Vielmehr müssen noch andere biologische Erscheinungen mit der Atmung verbunden sein, da auch die Pflanzen, deren Temperatur die der äußeren Umgebung meistens nicht übersteigt, ebenfalls ihre Substanz veratmen. Welches diese Ursachen sind, ist vorläufig kaum zu übersehen und nur so viel dürfte klar sein, daß ohne die Atmung der ganze mit dem Lebensvorgang verbundene Stoffwechselstrom gleichsam gestaut wäre.

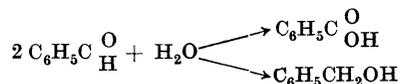
Wie bei allen biologischen Energieverwandlungen, ist auch bei der Atmung erst geringe Aufklärung erzielt worden. An Theorien der Atmung ist freilich kein Mangel und wenn wir versuchen, aus der großen Fülle der sich bekämpfenden Ansichten das Wesentliche herauszuschälen, so läßt sich etwa folgendes über die moderne Theorie der Atmung sagen:

Zunächst ist es sicher, daß die Atmung nicht in der Weise als Verbrennungsvorgang aufgefaßt werden darf, daß der Sauerstoff der Luft unmittelbar oxydierend einwirkt auf die zu veratmenden Stoffe. So richtig die alte Analogie Lavoisiers zwischen Verbrennung und Atmung auch ist und so groß ihr geschichtlicher Einfluß auch gewesen sein mag, diese einfache Art, sich den Atmungsprozeß vorzustellen, kann einer tiefer gehenden Kritik nicht standhalten. Und zwar aus zwei Gründen nicht: Einmal weil bei den Kaltblütern auch längere Zeit die Atmung ohne Gegenwart von freiem Sauerstoff sich fortsetzen kann und dann, ganz allgemein, weil die Temperatur, bei der die physiologische Verbrennung verläuft, viel zu niedrig ist, als daß sie eine lebhafte Verbrennung der Nahrungsstoffe unterhalten könnte.

Die erste Schwierigkeit kann im wesentlichen als gelöst betrachtet werden durch die Gesamtheit jener Erscheinungen, die seit Pfeffer unter dem Namen der intramolekularen Atmung zusammengefaßt werden und die darauf hinauslaufen, daß Oxydationen auch stattfinden können auf Kosten sauerstoff-

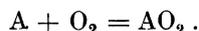
¹⁾ Verworn, Allgemeine Physiologie. 4. Aufl. 522. Jena. Gustav Fischer.

haltiger Verbindungen, die ihrerseits bei dem Vorgang eine Reduktion erleiden. Ein typisches Beispiel einer derartigen Reaktion ist die sog. Cannizarosche Reaktion, bei der ein Aldehyd zur entsprechenden Säure oxydiert wird auf Kosten eines Moleküls des gleichen Aldehyds, das dabei zum Alkohol reduziert wird, also z. B.:



Solche Vorgänge der intramolekularen Atmung zeigen bei der tierischen wie auch bei der pflanzlichen Zelle den Weg, wie man sich den Abbau der verschiedenen in Frage kommenden Stoffe vorzustellen hat und nur darüber ist noch keine hinreichende Übereinstimmung erzielt, welche Zwischenstufen bei der Verbrennung der Kohlehydrate, der Eiweißstoffe und der Fette im einzelnen durchlaufen werden. So fesselnd diese biochemischen Fragen auch sind, hauptsächlich wegen des engen Zusammenhangs, der sich zwischen den Problemen der Atmung und denen der Gärung ergeben hat, hier interessiert uns mehr die zweite der oben erwähnten Fragen, wie denn der Organismus imstande ist, trotz der niedrigen Temperatur die chemische Energie der Nahrungsstoffe nutzbar zu machen.

So sehr auch die verschiedenen, hier entwickelten Theorien voneinander abweichen mögen, darin sind alle einig, daß es sich um fermentative Wirkungen handelt. Besonders sorgfältig durchgearbeitet ist die Theorie von Bach¹⁾ und Chodat, die sich auf Anschauungen stützt, die zuerst von Engler und Wild entwickelt wurden. Die Aktivierung des Luftsauerstoffs, die nach früheren Theorien durch Bildung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd erklärt wird, vollzieht sich nach Engler und Wild dadurch, daß sich eine peroxydartige Substanz bildet nach folgender Gleichung:



Man weiß, daß auf der Bildung derartiger Peroxyde die katalytische Wirkung des Platins bei Oxydationen beruht. Das Peroxyd gibt nämlich ohne Schwierigkeit die Hälfte oder sogar den gesamten aufgenommenen Sauerstoff wieder ab. Der den Sauerstoff aufnehmende Stoff wird Acceptor genannt. Durch diesen Mechanismus, also auf dem Umweg über einen peroxydbildenden Körper können dann Oxydationen auf Kosten des Luftsauerstoffs ausgeführt werden, die unmittelbar nicht oder nur mit sehr geringer Geschwindigkeit verlaufen.

Nun haben Bach und Chodat an pflanzlichen Extrakten, z. B. von *Russula* festgestellt, daß die oxydierende Fähigkeit von zwei Faktoren abhängig ist: von der Gegenwart eines Stoffes, der aus dem Extrakt durch 40% Alkohol ausgefällt werden kann und die Rolle eines Peroxyds spielt und einem andern im Filtrat enthaltenen Stoff, der vermutlich fermentativen Charakter hat. Erst wenn beide Stoffe zusammentreffen, ist der Extrakt imstande oxydierend zu wirken, indessen kann der ausfällbare Stoff auch durch ein anderes Peroxyd, z. B. Wasserstoffperoxyd ersetzt werden. Den peroxydartigen Körper nennen Bach und Chodat Oxygenase und das Ferment Peroxydase. Mit Benutzung dieser Bezeichnungen verlief dann der Atmungsprozeß in der Weise, daß der Sauerstoff der Luft mit einer Substanz des Organismus zusammen eine Oxygenase bildet und daß unter dem Einfluß der Peroxydase der so aktivierte Sauerstoff auf die zu veratmenden Stoffe übertragen wird.

¹⁾ Vgl. z. B. A. Bach, *Biochem. Zeitschr.* **60**, 221 (1914). Ferner A. Bach, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **41**, 216, 221 (1908).

Diese Ansichten werden erheblich gestützt durch die Forschungen Palladin's¹⁾ über die Atmung der Pflanzen. Palladin hat vor allem experimentell gezeigt, daß der Atmungsprozeß sich aus zahlreichen Phasen zusammensetzt, und es ist ihm gelungen, die einzelnen Stufen des Abbaues in ihrer Kohlensäureentwicklung sichtbar zu machen. Zuerst setzt die Tätigkeit von Fermenten ein, die anaerobe intramolekulare Prozesse einleiten und ähnlich wirken, wie das Zymasegemisch der Hefe. Auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff, im Wasserstoffstrom, vermögen diese Fermente, Kohlensäure zu entwickeln. Wenn die Kohlensäureentwicklung im Wasserstoffstrom beendet und demnach die Tätigkeit der anaeroben Fermente erschöpft ist, läßt sich noch eine weitere Kohlensäureentwicklung erzielen, sobald man die Pflanze in atmosphärische Luft hineinbringt. Jetzt beginnt erst die Tätigkeit der Peroxyde in Verein mit den Peroxydasen. Zu bemerken ist noch, daß alle diese Versuche natürlich nicht mit lebenden Pflanzen ausgeführt werden, sondern mit Pflanzenteilen, die durch Erfrieren abgetötet sind. Die Kohlensäureentwicklung ist dann sicher keine Folge irgendwelcher Lebenstätigkeit, sondern nur bedingt durch die Arbeit der Fermente, die unter den angewandten Bedingungen nicht unwirksam gemacht werden.

Auch über den Charakter der peroxydartigen Stoffe hat Palladin bestimmte Vorstellungen entwickelt. Er ist der Ansicht, daß Farbstoffe, die in den Geweben sich vorfinden, die Rolle der Sauerstoffüberträger übernehmen. Er nennt sie Atmungschromogene und denkt sich, daß diese Chromogene im reduzierten Zustand farblos sind, als Leukokörper (S. 336) vorliegen, dagegen durch Sauerstoffaufnahme in die farbigen Peroxyde verwandelt werden, in die Bach-Chodatschen Oxygenasen. Bekannt ist ja, daß zahlreiche Pflanzengewebe und Pflanzensäfte an der Luft eine braune Farbe annehmen. Auch das farblose Blut niederer Tiere färbt sich beim Zutritt von Luft und dürfte Atmungschromogene enthalten, und wenn wir schließlich noch das Oxyhämoglobin in dieser Weise als Peroxyd auffassen, so ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung des Mechanismus der Atmung innerhalb der gesamten Welt der Organismen.

Hinzufügen wollen wir allerdings noch, daß im einzelnen mancherlei Schwierigkeiten vorliegen. Insbesondere zeigt Palladin, daß bei den Atmungsvorgängen dem Wasser eine bedeutende Rolle zufällt und daß die Übertragung des Luftsauerstoffs nicht einfach so zu denken ist, wie wir es der Einfachheit wegen oben skizziert haben, sondern daß hierbei hydroklastische Prozesse mitspielen, d. h. Prozesse, bei denen Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerfällt. Nur hinweisen wollen wir schließlich auf die Möglichkeit, daß die Veratmung als solche nicht durch Aufnahme von Sauerstoff vor sich geht, sondern durch Entziehung von Wasserstoff, eine Deutung, die nahegelegt wird durch die Versuche Wielands, der Traubenzucker dehydrierte mittels des Wasserstoffacceptors.

Stets sehen wir, ist es das Ziel der Atmungstheorien, Mechanismen auffindig zu machen, die das Paradoxon der Verbrennung der Nahrungsstoffe bei niedriger Temperatur zu erklären vermögen.

Die Energetik des Muskels.

Es wird aus dem bei der Atmung Mitgeteilten zur Genüge klar geworden sein, wie schwierig es ist, in die energetischen Vorgänge, die sich innerhalb der

¹⁾ Palladin, Zeitschr. f. Biochemie **18**, 151 (1909); **27**, 442 (1910); **44**, 318 (1912); **60**, 171 (1914). — Palladin und Iwanoff, Zeitschr. f. Biochemie **42**, 325 (1912). — Palladin und Tolstaja, Zeitschr. f. Bioch. **49**, 381 (1913). — Palladin, Hübbsenat und Korsakow **35**, 1 (1911).

Organismen abspielen, einen Einblick zu gewinnen. Wenn irgendwo, so ist man hier auf die Verwendung von „Modellen“ angewiesen mit all ihren früher erwähnten Mängeln. So benutzten wir bei der Atmung als Modelle die Peroxyde, also ein chemisches Modell. Bei der Energetik des Muskels haben wir es dagegen mit physikalischen Modellen zu tun, und zwar fußt die heute am ehesten anerkannte Theorie auf den Erscheinungen der Quellung.

Daß bei der Zuckung eines Muskels Wärme entsteht, hatte bereits Helmholtz im Jahre 1847 nachgewiesen. Das weitere Studium der Energetik des Muskels ging nun zunächst darauf aus, festzustellen, wie die Wärmeentwicklung durch den verschiedenen Zustand des Muskels, seine Spannung, seine Länge, die geleistete Arbeit usw. beeinflußt wird. Neben dieser mehr physikalischen Forschungsrichtung läuft dann eine andere, chemisch interessierte parallel, deren Hauptziel die Erkenntnis der Stoffwechselforgänge ist, die sich bei der Funktion des Muskels vollziehen. Erst in neuester Zeit ist es möglich geworden, diese beiden getrennten Richtungen zu einer einheitlichen Theorie zusammenzufügen.

Die Wärmebildung des Muskels ist nach O. Frank¹⁾ um so größer, je größer vergleichsweise die Länge des Muskels bei einer mechanischen Zustandsänderung ist. In dieser Fassung enthält der Satz eine große Anzahl von Einzelerfahrungen. Insbesondere wird die Wärmebildung größer, wenn der Muskel stärker gespannt und in dieser gespannten Lage festgehalten wird. Eine solche Zuckung nennt man eine isometrische. Aber auch bei einer isotonischen Zuckung, bei der die Zuckung ausgeführt wird unter Einhaltung gleicher Spannung, wächst die Wärmebildung mit der Größe dieser Spannung oder auch mit der Länge des gespannten Muskels. Zu diesen früheren Erfahrungen hat dann neuerdings V. Hill²⁾ hinzugefügt, daß bei der Wärmeentwicklung des Muskels zwei Phasen zu unterscheiden sind: Erstens die eigentliche Zuckung und zweitens die darauf folgende Phase der Restitution. In beiden wird Wärme entwickelt, und zwar in der ersten Phase für die eigentliche Tätigkeit des Muskels, in der zweiten Phase dagegen für die chemische und physikalische Wiederherstellung des Zustandes vor der Zuckung. Von der chemischen Seite aus betrachtet, entsteht während der ersten Phase Milchsäure, die in der zweiten wieder verschwindet und nach Hill auf Kosten von nebenherlaufenden Oxydationsvorgängen in einen Stoff von höherer freier Energie zurückverwandelt wird. Bei der Reizung des Muskels bildet sich aus dieser „Milchsäurevorstufe“ von neuem Milchsäure. Hill weist im einzelnen nach, daß Glucose nicht als Vorstufe in Frage kommt, sondern nur ein Stoff, der mehr „freie“ Energie als Glucose enthält.

Daß die Länge des Muskels entscheidend ist für die Entwicklung der Wärme, dürfte seinen Grund darin haben, daß die Wärmeentwicklung ein Oberflächen- und nicht ein Volumphänomen ist oder mit anderen Worten, daß die chemischen Umsetzungen bei der Muskelzuckung nur an bestimmten Oberflächen sich vollziehen, die bei der Verkürzung des Muskels kleiner werden, während das Volum des Muskels nahezu das gleiche bleibt. Einen schönen Beleg hierfür konnte Hill mittels seiner sehr verfeinerten Methodik liefern. Wenn er nämlich einen Muskel reizte und sich zusammenziehen ließ, so verminderte sich im allgemeinen die entwickelte Wärme gegenüber einer Muskelreizung, bei der der Muskel sich nicht kontrahieren konnte (isometrische Zuckung). Nur dann, wenn der Muskel nach der Reizung noch so lange festgehalten wurde, bis er seine maximale Spannung entwickelt hatte und infolgedessen die chemischen Prozesse,

¹⁾ O. Frank, *Ergebnisse d. Physiol.* **3**, 2. Abt., S. 348 (1904).

²⁾ V. Hill, *Journ. of Physiol.* **46**, 28, 435 (1913); **47**, 305 (1913/14).

welche die Spannung hervorrufen, abgelaufen waren, nur dann trat trotz der Verkürzung keine Verminderung der Wärmeproduktion ein. Die wirksamen Oberflächen waren in letzterem Falle offenbar die gleichen, wie bei einer isometrischen Zuckung, während bei der sofortigen Kontraktion des gereizten Muskels die wirksamen Oberflächen notwendig geringer wurden.

Abgesehen nun von dem Werte, den eine genaue Beschreibung der Muskelenergetik als solche schon besitzt, liegt das Wichtige der Hillschen Erkenntnis der beiden Phasen in ihrer Bedeutung für die Thermodynamik der Muskelzuckung. Wir müssen hier in unseren weiteren Darlegungen über die Thermodynamik etwas vorgreifen und den Begriff des Wirkungsgrades einführen, als

welchen man bei einer kalorischen Maschine das Verhältnis $\frac{A}{Q}$ von in Arbeit

verwandelter Wärme A zu der gesamten umgesetzten Wärme Q bezeichnet. Die Größe dieses Wirkungsgrades hängt, wie wir später genauer sehen werden, ab von dem Temperaturgefälle, das die Wärmemenge Q erleidet. Je größer dieses Gefälle ist, um so größer ist der Wirkungsgrad der kalorischen Maschine, und es läßt sich umgekehrt genau berechnen, wie groß bei einem bestimmten Wirkungsgrad das Temperaturgefälle sein muß. Nun hat sich aus den Versuchen Ficks ergeben, daß der Wirkungsgrad des Froschmuskels $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ ist. Zuntz findet sogar auf Grund sehr sorgfältiger Arbeiten den Wert 0,39—0,40. Und Hill berechnet, daß für die erste Phase der von ihm unterschiedenen beiden Vorgänge, also für den eigentlichen Arbeitsprozeß des Muskels, der Wirkungsgrad bis zu 0,91 betragen kann. Aus diesen hohen Wirkungsgraden berechnet sich aber ein so starkes Temperaturgefälle, daß im Muskel Wärmegrade von 100 und mehr auftreten müßten, eine Folgerung, die physiologisch nicht gut akzeptierbar ist. Man sieht sich deshalb zu der Annahme gezwungen, daß der Muskel nicht als thermodynamische Maschine betrachtet werden darf, sondern daß die chemische Energie, ohne erst in Wärme verwandelt zu werden, auf andern Wege in die mechanische Energie des Muskels umgesetzt wird. Man sagt, daß der Muskel eine chemodynamische Maschine ist, und man hat hauptsächlich zwei Theorien entwickelt, um die Umwandlung chemischer Energie in mechanische verständlich zu machen.

Die Theorie der Oberflächenspannung, die von d'Arsonval und später von Bernstein vertreten wurde, hat wenig Anhänger gefunden. Auf Grund der Bernsteinschen Berechnungen ergibt sich, daß die Änderung der Oberflächenspannungen, die durch die Zusammenziehung des Muskels hervorgerufen wird, nur dann quantitativ zur Erklärung der Muskelkraft ausreicht, wenn man die Oberflächen hypothetischer Formelemente zugrunde legt, die kleiner sind als die mikroskopisch darstellbaren Fibrillen. Die von den beobachteten Formelementen durch Oberflächenspannung entwickelten Kräfte können nicht annähernd so groß sein. Hauptsächlich aus diesem Grunde hat die Bernsteinsche Theorie wenig Verlockendes, obwohl es sichergestellt ist, daß die amöboiden Bewegungen einzelliger Lebewesen auf Oberflächenspannungen beruhen. Indessen hat sich bei der Muskelbewegung mehr und mehr die Theorie Engelmanns durchgesetzt, nach der die Muskelbewegung zurückzuführen ist auf Erscheinungen der Quellung und Entquellung.

Bekanntlich unterscheidet man beim quergestreiften Muskel eine isotrope und eine anisotrope Schicht (S. 117), die sich bei einer Muskelzuckung derart verändern, daß die anisotrope Schicht zunimmt auf Kosten der isotropen. Wenn also die Kontraktion in der Tat auf Quellungen zurückführbar ist, so müßte sich eine Muskelkontraktion künstlich an quellenden anisotropen Substanzen

nachahmen lassen. Engelmann untersuchte daher leblose faserige Gebilde von Stoffen, die einachsig doppelbrechend und zugleich quellungsfähig sind, und fand, daß sie bei der Quellung in Wasser dicker werden und sich verkürzen. Auch getrocknete und gedehnte Fäden von Gelatine verkürzen sich erheblich bei der Wasseraufnahme. Aber falls wirklich im Sinne dieser Versuche die Muskelkontraktion als eine Quellung der anisotropen Substanz zu betrachten ist, so fragt es sich doch noch, woher denn eigentlich im Organismus der Anstoß zu einer solchen Quellung herrührt.

Engelmann glaubte, daß die infolge chemischer Prozesse hervorgerufene Temperaturerhöhung die Ursache abgibt. Er zeigte nämlich, daß Fäden von Catgut, die in Wasser hingen, bei einer Temperaturerhöhung sich zusammenziehen und beim Sinken der Temperatur wieder ausdehnen. Ja, bei momentanem Erhitzen ließ sich eine Zuckungskurve des Catgutfadens erhalten, die ganz das Ansehen einer Muskelzuckungskurve besaß. Trotzdem ist es wenig wahrscheinlich, daß der Anreiz zur Quellung von einer Temperaturerhöhung herrührt, da die Änderung der Quellung mit der Temperatur nicht groß genug ist. Eher scheint es, daß neuere Forschungen der Kolloidchemie dem Probleme näher kommen.

Man hat nämlich allgemein einen bedeutenden Einfluß der Säuren auf das Quellungsvermögen feststellen können. Bringt man¹⁾ eine Darmsaite in Wasser und läßt dann Säure hinzufließen, so beobachtet man eine deutliche Verkürzung der Saite. Das gleiche hat Mc. Dougall mit den Muskeln von Insektenflügeln und Edward Meigs mit Froschmuskeln ausgeführt. Und da wir nun andererseits wissen, daß bei jeder Muskelkontraktion Milchsäure auftritt, so liegt es in der Tat nahe, diese Säure als Ursache der Muskelquellung anzusehen. Eine Muskelkontraktion würde also in der Weise vor sich gehen, daß durch den Nervenreiz aus der Milchsäurevorstufe sich Milchsäure bildet und daß diese dann weiterhin die Quellung der anisotropen Substanz und damit die Kontraktion hervorruft. Durch das Verschwinden der Milchsäure tritt wieder Entquellung und Erschlaffung des Muskels ein.

Wir waren oben wesentlich deshalb zum Aufsuchen einer neuen Muskeltheorie veranlaßt worden, weil der hohe Wirkungsgrad der Muskelzuckung nicht mit einer thermodynamischen Theorie vereinbar ist, und es ist deshalb notwendig, daß wir die Quellungstheorie der gleichen Prüfung unterwerfen. I. R. Katz²⁾ hat die Quellung thermodynamisch untersucht, und wir wollen das für die Muskeltheorie Wichtige bereits hier mitteilen, obwohl ein volles Verständnis erst möglich ist, wenn wir den zweiten Wärmesatz besprochen haben. Dort werden wir den Begriff der maximalen Arbeit kennenlernen. Oben sahen wir bereits, daß bei einem thermodynamischen Prozeß die höchste erzielbare Arbeit in Beziehung steht zum Temperaturfall der transportierten Wärmemenge Q . Nun werden wir später für die maximale Arbeit bei der Quellung die Formel:

$$A = RT \ln \frac{h_1}{h_2}$$

ableiten, wo h_1 die relative Dampfspannung der teilweise gequollenen Körper vor der neuen Wasseraufnahme, h_2 die nach der neuen Wasseraufnahme ist. Katz hat diese aus h_1 und h_2 berechenbare maximale Arbeit mit der zugehörigen

¹⁾ Strietmann u. M. Fischer, Kolloidzeitschr. **10**, 65.

²⁾ I. R. Katz, Kolloidchem. Beihefte **9**, 1—6; vgl. auch Höber, Die physikal. Chemie der Zelle und der Gewebe. Leipzig u. Berlin 1914.

Wärmetönung verglichen und dabei gefunden, daß man in erster Annäherung Wärmetönung und maximale Arbeit bei der Quellung als gleich betrachten darf. Damit wäre für die Quellung ein Wirkungsgrad von nahezu gleich 1 gefunden, und die Forderung eines hohen Wirkungsgrades, die wir an jede Muskeltheorie stellen müssen, für die Quellungstheorie vollkommen erfüllt.

Trotzdem wird es noch mannigfaltiger Forschungen bedürfen, ehe wir das Problem der Muskelarbeit als wirklich gelöst betrachten dürfen. Sind doch vor allem die chemischen Vorgänge noch in tiefes Dunkel gehüllt. Hier, wo uns besonders die energetischen Fragen interessieren, ist uns aber deutlich geworden, daß der erste Hauptsatz der Wärmetheorie zwar eine unerläßliche Bedingung bei allen Naturvorgängen darstellt, daß er aber, sobald die Arbeitsfähigkeit eines Vorganges in Frage kommt, einer Ergänzung bedarf. Diese Ergänzung liefert der zweite Wärmesatz.

Rhythmische Prozesse.

Bevor wir auf diesen Satz eingehen, wollen wir noch zwei besondere Arten von Energieumsetzungen betrachten: Die rhythmischen Prozesse und die Auslösungen.

Unter einem rhythmischen Vorgang verstehen wir einen solchen, bei dem nach einer bestimmten Zeit der Zustand der beteiligten Stoffe wieder der alte ist und infolgedessen der Kreisverlauf, als welcher sich der Vorgang darstellt, von neuem wieder ablaufen kann. Dabei sind nun aber zwei wesentlich verschiedene Arten von rhythmischen Vorgängen möglich: Einmal solche, bei denen der Rhythmus hervorgerufen wird durch die gegenseitige Umsetzung von aktueller in potentielle Energie und zweitens solche, bei denen dauernd Energie verbraucht wird und die also zu ihrer Wiederholung eines stets neu geschaffenen Energiepotentials bedürfen. Zu der ersteren Gruppe gehört z. B. die Pendelbewegung. Die potentielle Energie der Lage wird hier umgesetzt in die kinetische Energie der Bewegung und diese wiederum beim Aufsteigen des Pendels aus seiner tiefsten Stellung in potentielle Energie, derart, daß schließlich wieder die alte potentielle Energie erreicht wird und nie ein Aufhören der periodischen Bewegung eintreten würde, wenn nicht reibende Kräfte allmählich die vorhandene Energie verzehrten. Ganz anders dagegen verläuft die rhythmische Bewegung beispielsweise bei der Pulsation des Herzens. Hier ist nach jeder Pulsation die verwendete Energie verzehrt und die Fortsetzung des Rhythmus nur deshalb möglich, weil von neuem ein Potential zur Verfügung steht, um die nächste Pulsation in Gang zu setzen. Es findet also eine stationäre Strömung von Energie statt, und der Rhythmus wird nicht dadurch erzeugt, daß der alte Zustand in seiner Gesamtheit wiederhergestellt wird, sondern durch eine intermittierende Strömung, bei der ein Potential sich periodisch entladet. Nach diesem letzteren Typus sind alle Rhythmen der lebenden Substanz gebaut, also außer der Pulsation des Herzens auch die Atmung, die periodische Abwechslung von Wachen und Schlaf, die rhythmische Entladung der Nerven, die Darmperistaltik, die Flimmer- und Geißelbewegung und was an Rhythmen noch sonst in den Organismen sich vorfinden mag.

Die Rhythmen nach Art der Pendelbewegung werden vor allem repräsentiert durch solche Vorgänge, die ihrem Wesen nach auf Wellenbewegungen hinauslaufen. Ihre physikalische und mathematische Behandlung ist hoch entwickelt und dient als Grundlage für die Theorie der elektrischen, optischen und calorischen Erscheinungen. Erheblich größere Schwierigkeiten macht die Erklärung

der zweiten Art von Rhythmen. Zunächst ist es bei ihnen notwendig, das ursprüngliche Potential zu kennen, aus dem die intermittierend sich entladende Energie strömt. Dann aber ist es weiterhin von Bedeutung, die Gründe zu kennen, auf denen die Schaffung des Rhythmus beruht, insbesondere, ob es sich um einen Eigenrhythmus des betreffenden Vorgangs handelt oder ob die Frequenz des Rhythmus ihm von außen aufgezwungen wird, etwa durch periodische Reize. Häufig wird ein Rhythmus ursprünglich auf äußeren Reiz hin erfolgen, wie z. B. die Periode von Wachen und Schlafen, um schließlich zur Eigenperiode des Organismus zu werden. In anderen Fällen werden sich komplizierte Interferenzerscheinungen zwischen rhythmischem Reiz und Eigenperiode herausbilden.

Als Energiequelle kommt hauptsächlich chemische Energie in Betracht. Indessen werden wir später sehen, daß bei der Nervenregung auf Grund der Nernstschen Theorie elektrische Energie das Potential für den rhythmischen Vorgang liefert. Dort werden wir auch Näheres hören über die Art und Weise, wie man sich die intermittierende Entladung vorstellen kann. Um aber bereits hier zu zeigen, daß derartige Rhythmen auch bei chemischen Prozessen möglich sind, wollen wir auf die Schichtungen zahlreicher organischer Stoffe, wie der Stärkekörner u. a. mehr hinweisen. Wie aus zahlreichen Versuchen von R. E. Liesegang¹⁾ hervorgeht, können durch Kombination von chemischen Niederschlägen mit der Diffusion eines geeigneten Stoffes in die Niederschlagsschicht Schichtungen erzeugt werden, die durchaus an die natürlichen erinnern. Sie entstehen beispielsweise bei der Diffusion von Natriumbichromat in eine Silberchloridschicht, die so hergestellt wird, daß man eine mit Silbernitrat vermischte Gelatineauflösung auf einer Glasplatte mit Kochsalzlösung in Berührung bringt. Trägt man auf den so erhaltenen Chlorsilberkreis ein Silberchromatkriställchen, so entsteht durch Reaktion mit dem Chlornatriumüberschuß Silberchlorid und Natriumbichromat, das weiter in die Schicht diffundiert und bald wieder gefällt wird. Abwechselndes Lösen und Fällen aber erzeugen jene verblüffenden Ringschichtungen, in denen wir Formen der natürlichen organischen Gebilde zu erkennen wännen. Ein Hinweis auf die Bedeutung dergleichen „Modelle“ für die Entwicklungsmechanik möge hier genügen.

Schließlich sei noch der von Bredig und E. Wilke²⁾ untersuchte Fall einer periodisch verlaufenden Katalyse erwähnt. Läßt man nämlich 10proz. Wasserstoffsperoxyd in Berührung mit reinem Quecksilber, so beobachtet man eine intermittierende Entwicklung von Sauerstoff. Nach Wilke scheint der Vorgang so zu verlaufen, daß sich zuerst etwas Quecksilberoxyd bildet und auflöst. Ist die Lösung daran gesättigt, so schlägt es sich plötzlich als dünnes Häutchen auf dem Quecksilber nieder und beschleunigt katalytisch die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds. Es selbst wird dabei wieder zu metallischem Quecksilber reduziert und das Spiel kann von neuem beginnen.

Zweifellos ist durch ein derartiges Modell keine wirkliche Aufklärung über bestimmte rhythmische Prozesse zu erhalten. Immerhin ist es wertvoll, überhaupt einmal zu sehen, daß ein chemischer Vorgang als solcher rhythmisch verlaufen kann. In biologischer Hinsicht hat bisher größeren Erfolg das Studium der

¹⁾ R. E. Liesegang, Arch. f. Entwicklungsmechanik der Organismen **33**, 328 (1911); **39**, 362 (1914). Ferner: Zeitschr. f. physikal. Chem. **88**, 1 (1914). Zahlreiche Abhandlungen in der Kolloid-Zeitschr. 1912—1916.

²⁾ Wilke, Periodische Erscheinungen bei der Quecksilberkatalyse des Wasserstoffsperoxyds. Dissert. Heidelberg 1904.

rhythmischen Prozesse selbst, besonders der rhythmischen Nervenerrregungen gehabt.

Jeder Rhythmus ist durch zwei Faktoren charakterisiert. Die Amplitude der einzelnen Schwingung, d. h. die maximale Ablenkung aus der Gleichgewichtslage und weiter die Dauer der einzelnen Schwingung. Daß manche Vorgänge eine sog. Eigendauer besitzen, hatten wir schon oben betont. Das heißt nun aber keineswegs, daß diese Eigendauer ein für allemal festliegt. Ihre Unabhängigkeit von den sie hervorrufenden Reizen ist nur relativ, und manche äußeren Bedingungen sind imstande, beschleunigend oder verlangsamend einzuwirken. Bei dem Herzschlag und der Atmung ist dies hinreichend bekannt. Allgemein wirken alle jene Faktoren verlangsamend auf den Rhythmus ein, durch welche die Reaktionsgeschwindigkeit der lebendigen Substanz verringert wird: Also z. B. Temperaturniedrigung oder Ermüdung. Versuche an Nervenpräparaten von Sommer- und Winterfröschen haben dies außer Zweifel gestellt, da stets die Nerven der Winterfrösche eine längere Periode aufwiesen als die der Sommerfrösche¹⁾.

Durch die Verlangsamung der Eigenperiode eines Rhythmus kann ein wichtiges Paradoxon der Nervenphysiologie erklärt werden. Für gewöhnlich wird durch eine vorhergehende Reizung die Erregbarkeit des Nerven herabgesetzt infolge seiner Ermüdung. Da nun die Nervenentladungen rhythmischer Natur sind, so kann der Fall eintreten, daß infolge der Ermüdung die einzelne Periode so sehr gedehnt wird, daß der erneute Reiz noch in die abklingende Periode hineinfällt und dadurch eine Summation eintritt, die eine in Wirklichkeit gar nicht vorhandene höhere Erregbarkeit vortäuscht. Dieses auf den ersten Anblick höchst paradoxe Phänomen ist in der Tat beobachtet und von Fröhlich in der mitgeteilten Weise erklärt worden, indem er durch genaue Analyse nachwies, daß in Wahrheit auch hier eine verringerte Erregbarkeit besteht.

Noch eine andere Erscheinung der Nervenphysiologie ist in diesem Zusammenhang wichtig, da sie zu einer physiologischen Theorie der Rhythmen geführt hat: Die Existenz eines sog. Refraktärstadiums. Hiermit bezeichnet man eine Periode relativer Unerregbarkeit, die nach der Reizung eines Nerven aufzutreten pflegt und die auf dem Abbau der erregbaren Substanz beruht²⁾. Am Herzen ist das Refraktärstadium sehr ausgeprägt. Versuche von Vészi haben nun dargetan, daß motorische Neurone des Rückenmarkes rhythmische Erregungen zeigen, wie immer auch der von den sensiblen Neuronen ausgehende Reiz beschaffen sein mag: Mit andern Worten, es findet in den motorischen Neuronen eine Transformation des Reizes statt, und zwar ist der Rhythmus, in welchen transformiert wird, bedingt durch das refraktäre Stadium. Während dieses vermag das Neuron nicht oder nur sehr wenig zu reagieren. Erst wenn es sich erholt hat, kann der fortdauernde Reiz von neuem einwirken und eine neue Periode des Rhythmus einsetzen. Es ist also der Rhythmus unmittelbar abhängig und in seinem Tempo bedingt durch die Natur des Refraktärstadiums. Solange dieses anhält, vermag der Reiz, auch wenn er konstanter Natur ist, nicht einzudringen.

Die rhythmische Erregung sowie das Refraktärstadium sind zwei grundlegende Phänomene der Nervenphysiologie, und es ist möglich, wie Verworn

¹⁾ Vgl. F. Fröhlich, *Zeitschr. f. allgem. Physiol.* **13**, Ref. 1 (1912).

²⁾ Verworn, *Zeitschr. f. allgem. Physiol.* **6**, Ref. 11 (1907); **12**, Ref. 15 (1911). — Fröhlich, *Zeitschr. f. allgem. Physiologie* **3**, 75, 131, 148, 455, 468 (1904). — Fröhlich und Tait, ebenda **4**, 105. — Fröhlich, ebenda **9**, Ref. 1 (1909). — Julius Vészi, *Zeitschr. f. allgem. Physiol.* **10**, 216 (1910); **12**, 356 (1911).

gezeigt hat, noch zahlreiche andere Nervenvorgänge mit ihrer Hilfe zu erklären. Besonders aufklärend erweist sich das Studium der Interferenzen zweier oder mehrerer Erregungswellen. Dadurch wird die Summation von Reizen verständlich, vor allem aber auch die so wichtigen Erscheinungen der Hemmungen. Als einfachster Fall einer Hemmung ist dann die Aufeinanderfolge zweier Reize in einem solchen Intervall zu betrachten, daß der zweite Reiz in das Refraktärstadium fällt, welches der erste Reiz hervorruft. Solche Vorgänge sind untersucht worden an Fröschen, die mit Strychnin vergiftet waren. Während unter normalen Bedingungen das Refraktärstadium im Nerv oder im Ganglion sehr kurz ist, entsteht bei Strychninvergiftung ein sehr lang gedehntes Refraktärstadium, das durch Verminderung der Sauerstoffzufuhr noch erheblich gedehnt werden kann. Unter diesen Bedingungen ist es dann möglich, eingehend die Interferenz zweier schnell aufeinander folgenden Reize zu verfolgen. Es entsteht dabei eine deutliche Hemmung des zweiten Reizes. Den normalen Hemmungsvorgang kann man sich analog in der Weise vorstellen, daß eine starke zentrale Reizwelle mit einer andern schwächeren interferiert und die letztere in das relative Refraktärstadium der ersteren fällt. Verworn, sowie Vészi und Fröhlich haben derartige Hemmungen eingehend untersucht).

Die Auslösung.

Wodurch wird nun die Tätigkeit des Nerven überhaupt angeregt und wie hat man sich die Einwirkung des Reizes vorzustellen?

Auch hierüber hat man im Verlaufe des letzten Jahrzehntes mancherlei Aufschluß erhalten und man hat für die einzelne Nervenfasern ein Gesetz aufgestellt, das den Erregungsvorgang als ein typisches Beispiel einer sog. Auslösung charakterisiert.

Robert Mayer hatte bereits darauf hingewiesen, daß bei der Umsetzung einer Energieform in eine andere eine Gleichheit zwischen Ursache und Wirkung vorliegt, falls man die verschwindende Energie als Ursache und die neu entstehende als Wirkung bezeichnet. Nun gibt es aber zahlreiche Vorgänge, bei denen von einer derartigen Gleichheit von Ursache und Wirkung keine Rede sein kann. Am deutlichsten ist dies bei einer Explosion, wo eine lokale Temperaturerhöhung oder ein geringfügiger Stoß imstande sind, riesige Energiemengen in Bewegung zu setzen. Auch beim Öffnen einer Schleuse ist Ähnliches der Fall. Man spricht von Auslösungen und da auch im biologischen Geschehen Auslösungserscheinungen weit verbreitet sind, so wollen wir kurz ihre energetische Stellung einer Besprechung unterziehen. Schon früher (S. 140) unterschieden wir zwischen stabilen und metastabilen Zuständen, wobei wir unter metastabilen solche verstanden, die zwar ein Gleichgewicht repräsentieren, aber bei denen die potentielle Energie noch keineswegs das mögliche Minimum erreicht hat. Ein Beispiel bietet eine auf ihrer kleineren Fläche ruhende Pyramide. Wird diese um eine bestimmte Strecke aus ihrem metastabilen Zustand entfernt, so fällt sie, bis daß sie auf einer der größeren Flächen ruht, und erst dann hat sie eine stabile Lage erreicht. Ähnlich ist bei jedem Auslösungsvorgang zunächst eine metastabile Lage vorhanden und infolge eines hinreichend großen Anstoßes werden die potentiellen Energien in Bewegung gesetzt bis zur Erreichung eines stabilen Gleichgewichtes. Besonders kennzeichnend ist dabei, daß die Größe der entwickelten Energien unabhängig ist von der Größe der Auslösung, vorausgesetzt, daß diese überhaupt ausreicht, um den Vorgang in Gang zu setzen. So ist es gleichgültig, ob eine Explosion durch höhere oder niedrigere Temperatur

der Zündung erfolgt, gleichgültig bei der Einleitung eines organischen Entwicklungsvorganges, wie stark die auslösende Ursache eingewirkt hat.

In der biologischen Literatur spricht man in diesem Sinne von einem „Alles-oder-Nichts-Gesetz“. Zuerst wurde ein solches Gesetz von Bowditch für das Herz festgestellt. Wie stark auch das Herz gereizt wird, stets ist die Größe der Zuckung die gleiche, falls überhaupt eine Zuckung eintritt. Und ebenso haben Verworn, Fröhlich, Vészi u. a. gezeigt, daß auch die einzelne Nerven-faser dem Alles-oder-Nichts-Gesetz folgt. Fröhlich hat dies auf folgende Weise außer allen Zweifel gesetzt: Ein Stück der Nerven befindet sich in einer Stickstoffatmosphäre oder wird allmählich durch Äther narkotisiert. Dadurch nimmt die Leitfähigkeit dieses Stückes nach und nach ab. Reizt man den Nerv nun außerhalb dieser Strecke an einer normalen Stelle, so müßte, falls das Alles-oder-Nichts-Gesetz nicht gültig wäre, ein stärkerer Reiz auch dann noch die geschädigte Stelle durchdringen können, wenn diese für einen schwächeren Reiz bereits blockiert ist. In Wirklichkeit aber ist von einem bestimmten Grade der Schädigung ab die geschädigte Strecke gesperrt, gleichgültig ob man mit starken oder schwachen Reizen operiert. Der Muskel zeigt keine Zuckung mehr, und man muß daraus schließen, daß in der normalen Nerven-faser auf einen Reiz hin, der den Schwellenwert überschreitet, stets der Erregungsvorgang mit gleicher Intensität ausgelöst wird. Damit steht im Einklang, daß die Erregungsquelle im Nerven kein Dekrement zeigt, also auch nach einer längeren Leitungsstrecke noch die gleiche Stärke hat und die gleichen Aktionsströme anzeigt. Es liegt deshalb nahe mit Verworn sich vorzustellen, daß auf den Reiz hin ein dissimilatorischer Zerfall sämtlicher in Betracht kommender Moleküle der Faser eintritt. Dissimilatorisch deshalb, weil die Faser zu ihrer Funktion des Sauerstoffs bedarf.

Das Alles-oder-Nichts-Gesetz, das für die einzelne normale markhaltige Nerven-faser durch obige Versuche sichergestellt ist, steht zu der Tatsache, daß starke Reize physiologisch starke Wirkungen ausüben, in auffälligem Gegensatz. Die Lösung des Widerspruches dürfte darin zu suchen sein, daß bei starker Reizung die Erregung auf eine größere Anzahl von Fasern übergeht und dadurch natürlich auch die ausgelöste Energiemenge eine größere wird.

Diese wenigen Worte mögen genügen, um die Rolle der Auslösungsvorgänge zu kennzeichnen. Spezielle Auslösungen sind in den früheren Kapiteln dieses Buches schon vielfach zur Sprache gekommen, z. B. bei den Wirkungen von Katalysatoren oder Fermenten.

Unsere nächste Aufgabe wird jetzt sein, uns den Inhalt des zweiten Wärmesatzes verständlich zu machen.

2. Der zweite Wärmesatz.

Die bahnbrechenden Untersuchungen Carnots gehen aus von der Frage, wieviel Arbeit von einer periodisch arbeitenden Dampfmaschine erzeugt werden kann, falls die Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_1 des Dampfkessels herabsinkt auf die Temperatur T_2 des Kondensators. Carnot stand bei diesen Forschungen auf dem Boden der Stofftheorie der Wärme und stellte sich vor, daß die Wärme in der Art eines fallenden Körpers potentielle Energie umsetzt in kinetische, daß aber das Wärmequantum unvermindert bei der Temperatur T_2 an den Kondensator abgegeben wird. Heute betrachten wir die Wärme als eine Energie und auf Grund dieser Ansicht ist es nicht möglich, daß die ganze Wärmemenge Q_1 bei der Temperatur T_2 abgegeben wird, da dann die von der

Dampfmaschine geleistete Arbeit aus dem Nichts geschaffen wäre. Wir müssen vielmehr annehmen, daß eine der geleisteten Arbeit äquivalente Wärmemenge verbraucht wird. Mit dieser Einschränkung, durch welche der Gegensatz der alten Carnotschen Theorie gegenüber dem Erhaltungssatze behoben ist, können wir dann von neuem die Frage stellen, wie groß die bei dem obigen Prozeß erzielbare Arbeit sein kann.

In dieser Form ist der zweite Wärmesatz ein ohne Zweifel sehr wichtiges technisches Problem, indessen leuchtet es nicht ohne weiteres ein, worin denn die große allgemeine Bedeutung dieser Frage für das gesamte Naturgeschehen beruht. Einige Worte mögen dies deutlich machen. Sobald bei einem Naturvorgang ein Wärmetransport von höherer zu tieferer Temperatur unter Ausschluß von Leitung stattfindet, sind damit allemal mehr oder weniger große sonstige Änderungen verknüpft, sei es Volumänderungen, chemische Umsetzungen, Änderungen des Aggregatzustandes wie Verdampfung und Sublimation, Quellungen und andere Erscheinungen mehr. Diese Änderungen nun sind stets imstande, äußere Arbeit zu leisten, und zwar werden wir sehen, daß es bei jedem periodisch arbeitenden Vorgang unter bestimmten Bedingungen ein Maximum der Arbeit gibt, das in einer durch den zweiten Satz geregelten Beziehung zu der bei dem Vorgang von T_1 nach T_2 transportierten Wärmemenge Q steht. Gelingt es uns nun, diese maximale Arbeit in einem bestimmten Falle aus den spez. Eigenschaften des periodischen Vorgangs zu berechnen, z. B. bei der Volumveränderung aus der Größe dieser Änderung und dem herrschenden Druck, so ist offenbar eine Beziehung gegeben zwischen den thermischen und den dynamischen Faktoren des betrachteten Vorgangs. Die allgemeine Beziehung zwischen maximaler Arbeit und transportierter Wärme ist also umgewandelt in eine solche zwischen den dynamischen und den thermischen Faktoren des Vorgangs, eine Umwandlung, die stets ein tief eindringendes naturwissenschaftliches Gesetz offenbaren muß.

Die maximale Arbeit.

Es wird demnach stets darauf ankommen, die maximale Arbeit, die ein mit Wärmetransport verbundener Vorgang zu liefern vermag, zu berechnen, und es erhebt sich als erste Frage, woran wir erkennen können, ob eine berechnete Arbeit wirklich die maximale ist.

Es handle sich um die Arbeit, die bei der Ausdehnung eines Gases gewonnen werden kann. Hat dieses Gas bei der Temperatur T und dem Volumen v den Druck p , so wird es gegen den äußeren Druck die größte Arbeit dann leisten, wenn dieser ebenfalls gleich p ist. Denn falls der äußere Druck kleiner als p ist, so dehnt sich das Gas aus, ohne die größtmögliche Arbeit auszuführen, und ist der Druck größer als p , so wird das Gas komprimiert und die bei dieser Kompression vollführte Arbeit ist ebenfalls kleiner als wenn der äußere Druck gleich p ist. Genau genommen, muß der Druck um eine infinitesimale Größe dp von p verschieden sein, damit die Volumänderung des Gases in der einen oder anderen Richtung vor sich geht, indessen kann dp gegenüber p bei der Berechnung der Arbeit vernachlässigt werden.

Die für den Druck p ausgeführte Betrachtung können wir sofort verallgemeinern für jede beliebige Arbeit. Wir setzen $dA = P dp$ und wollen damit ausdrücken, daß die Arbeit dA dadurch geleistet wird, daß die Kraft P um die Strecke dp zurückgeschoben wird. Man sagt auch, in der analytischen Mechanik, daß P die zum Parameter p gehörige Kraft ist. Dann wird also die

erzielte Arbeit A allemal in dem Falle die maximale sein, wenn die durch den Zustand des Systems in Richtung von p wirkende Kraft gleich ist der äußeren Gegenkraft P . Dies ist die eine Bedingung für die Gewinnung der maximalen Arbeit.

Die andere ebenso wichtige bezieht sich auf die Vorgänge der Wärmeleitung. Wieder gehen wir aus von der Volumvergrößerung eines Gases gegen äußeren Druck. Es tritt dabei Abkühlung ein und aus der Umgebung wird Wärme aufgenommen. Es kann also durch die Aufnahme der Wärme aus einem Wärmereservoir Arbeit erzeugt werden, und es ist klar, daß dann die größte Arbeit erzeugt wird, wenn alle aufgenommene Wärme an der Volumvergrößerung beteiligt ist, d. h. keine Wärme durch Leitung aus dem Reservoir zu dem arbeitenden Körper übergeht. Um also die zur Erreichung der maximalen Arbeit schädliche Wärmeleitung auszuschließen, müssen wir die Temperatur des Reservoirs gleich der des Gases machen und den arbeitenden Prozeß so langsam sich vollziehen lassen, daß während des ganzen Verlaufes die Temperaturen stets die gleichen bleiben. Hierzu ist dann auch nötig, daß das Wärmereservoir so groß ist, daß praktisch seine Temperatur durch die abgegebene Wärmemenge nicht geändert wird.

Einen derartig geleiteten Prozeß nennen wir einen isothermen. Auch bei dieser Bedingung sind wir nicht an die Volumveränderung eines Gases gebunden, sondern jeder thermo-dynamische Vorgang, bei dem Wärme aus einem Reservoir aufgenommen wird, muß zur Erzielung der maximalen Arbeit isotherm, d. h. so geleitet werden, daß Verluste durch Wärmeleitungen ausgeschlossen sind. Auch dürfen natürlich keine Arbeitsverluste auf andere Art entstehen, wie z. B. durch Reibung.

Wenn nun aber eine Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 gebracht werden soll, so ist es natürlich nicht möglich, diesen Wärmetransport auf ausschließlich isothermem Wege auszuführen, und es fragt sich deshalb, wie z. B. das den Transport vermittelnde Gas von der Temperatur T_1 auf T_2 sinken kann unter Einhaltung der Bedingung, daß das Maximum von Arbeit dabei erzielt wird. Dies geschieht, indem während des Herabsinkens der Temperatur das Gas überhaupt Wärme weder aufnehmen noch abgeben kann, so daß also auch keine Verluste an Arbeit durch Wärmeleitung entstehen können: Der Prozeß wird adiabatisch geleitet, d. h. so, daß das Gas mit einer für Wärme undurchlässigen Hülle umgeben gedacht wird. Dadurch ist es möglich, das Gas durch Ausdehnung auf eine beliebige Temperatur T_2 abzukühlen unter Erzielung der maximalen Arbeit. Bei T_2 , der Temperatur des Kondensators läßt sich das Gas dann wieder auf isothermem Wege komprimieren. Durch ein abwechselndes Arbeiten des Gases auf isothermem oder adiabatischem Wege kann augenscheinlich jede beliebige Zustandsänderung mit Gewinnung der maximalen Arbeit ausgeführt werden. Insbesondere eine solche, die schließlich wieder zu dem Anfangszustand zurückführt und deshalb vor anderen ausgezeichnet ist, weil hierbei die innere Energie des Gases am Ende des Kreisprozesses dieselbe wie am Anfang ist. Da nun nach dem ersten Wärmesatz $\int dQ = \int dU + \int dA$ sein muß und beim Kreisprozeß $\int dU = 0$, so muß also $\int dQ = \int dA$ sein. Es läßt sich folglich die insgesamt transportierte Wärmemenge zu der insgesamt erhaltenen Arbeit in Beziehung setzen, ohne daß man auf eine schließliche Änderung der inneren Energie Rücksicht zu nehmen hätte. In dieser Vereinfachung der Betrachtung liegt die Bedeutung des Kreisprozesses begründet.

Die reversiblen Prozesse.

Bevor wir aber für einen speziellen Kreisprozeß die Berechnung von Q und A durchführen, wollen wir die Art der mit maximaler Arbeit sich abspielenden Vorgänge noch von einer anderen Seite her betrachten.

Wenn ein Gas sich von v_1 bis v_2 unter Leistung der maximalen Arbeit isotherm ausdehnt, so wird dabei eine bestimmte Wärmemenge aus einem Wärmereservoir entnommen. Dieser Vorgang kann aber auch ebensogut in der umgekehrten Richtung sich abspielen, d. h. es kann das Gas von v_2 auf v_1 isotherm komprimiert werden. Bei dieser Kompression wird Wärme entwickelt und dem Reservoir wieder zugeführt, und zwar muß, da bei der Ausdehnung keine Wärme durch Leitung, Reibung oder sonstwie verloren wurde, die gewonnene maximale Arbeit imstande sein, genau das gleiche Quantum Wärme wieder zu entwickeln. Es ist also schließlich wieder der alte Zustand erreicht, und der betrachtete Vorgang deshalb reversibel geleitet worden. Ist dagegen bei dem Vorgang nicht die maximale Arbeit gewonnen worden, so fehlt es bei dem Rückwege an Arbeit, um wieder bis zu dem Ausgangspunkt zurückzugelangen. Der Prozeß ist irreversibel verlaufen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn Reibungswärme entsteht. Diese Wärme ist für den rücklaufenden Prozeß verloren, da es niemals möglich ist, aus ihr Arbeit zu gewinnen.

Wir sind hiermit zu dem entscheidenden Punkt des zweiten Wärmesatzes gelangt. Unsere bisherigen Betrachtungen, daß ein Prozeß mit einer bestimmten maximalen Arbeit sich abspielen kann, enthalten noch nichts Neues. Wohl aber ist eine neue Tatsache aufgestellt in der Behauptung, daß es Prozesse in der Natur gibt, die irreversibel verlaufen. Irreversibel nicht nur insofern, daß der in der einen Richtung sich abspielende nicht auch in der entgegengesetzten Richtung verlaufen kann, sondern irreversibel in dem weiteren Sinne, daß es auf keine, wie immer beschaffene Art gelingt, den alten Zustand ohne äußeren Arbeitsaufwand zurückzuführen. Dadurch ist festgestellt, daß es Naturvorgänge gibt, die nur in einer bestimmten Richtung sich abspielen und daß infolgedessen gewisse Zustände in der Natur gegenüber anderen bevorzugt sind.

Besonders klar liegen die Dinge bei der Erzeugung von Wärme durch Reibung. Hierbei wird Arbeit irreversibel in Wärme übergeführt, und wir behaupten, daß es auf keine Art möglich ist, aus der Reibungswärme umgekehrt wieder Arbeit zu gewinnen, indem wir den erwärmten Körper um die äquivalente Wärme abkühlen. Die Berechtigung zu dieser Behauptung nehmen wir aus der Tatsache, daß es nicht gelingt, einen derartigen Vorgang praktisch zu verwirklichen. Er käme nämlich darauf hinaus, daß wir aus einem Wärmereservoir durch Abkühlen Arbeit gewinnen könnten. Wäre dies möglich, so müßte sich aus der Wärme des Meeres unbegrenzt Arbeit erzeugen lassen, die zwar nicht aus dem Nichts gewonnen wäre, aber praktisch ohne Unkosten erhalten wäre. Man könnte auch hier von einem Perpetuum mobile sprechen und nennt es nach Ostwald ein Perpetuum mobile zweiter Art. (Vgl. auch S. 383.) Ein solches zu konstruieren, hat sich bisher als unmöglich erwiesen, und der Schluß, den man daraus zieht, ist eben der, daß es irreversible Prozesse gibt.

In dieser Behauptung ist das Tatsächliche des zweiten Wärmesatzes enthalten. Aus ihr lassen sich alle die zahlreichen und wichtigen Anwendungen mit Notwendigkeit folgern. Allerdings waren es geniale Gedankengänge, die zu diesen Folgerungen hinführten.

Der Carnotsche Kreisprozeß.

Wir gehen zunächst wieder zurück zur Betrachtung reversibler Vorgänge, solcher also, die mit Entwicklung von maximaler Arbeit verlaufen. Am übersichtlichsten gestalten sich die Verhältnisse bei den idealen Gasen, da bei diesen die innere Energie unabhängig vom Volumen ist und infolgedessen bei der isothermen Ausdehnung die zugeführte Wärme ganz zur Arbeitsleistung verbraucht wird.

Es seien nun zwei Wärmereservoirire von der Temperatur T_1 und T_2 gegeben, und beide seien unserer früheren Voraussetzung gemäß praktisch unendlich groß. Wir wollen nun die maximale Arbeit berechnen, die bei einem Kreisprozeß gewonnen werden kann, wenn dabei die Wärmemenge Q vom ersten Reservoir mit der Temperatur T_1 zum zweiten mit der Temperatur T_2 geführt wird. Als den Kreisprozeß vermittelnder Körper soll ein ideales Gas verwendet werden.

Wir wissen bereits, daß wir den Kreisprozeß bewerkstelligen müssen ohne Wärmeleitung, d. h. den Wärmeübergang aus den Reservoiren zu dem Gase auf isothermem Wege und den Übergang des Gases von T_1 zu T_2 oder umgekehrt von T_2 zu T_1 auf adiabatischem Wege. Dadurch ergibt sich, daß der Kreisprozeß ein sog. Carnotscher wird und sich aus 4 Phasen zusammensetzt.

In Abb. 101 enthält die Abszisse die Volumina eines Mols des Gases, die Ordinate die Drucke. Zunächst wird nun das Gas von 1 bis 2 auf isothermem Wege ausgedehnt. Dabei nimmt es die Wärmemenge Q_1 auf aus dem Reservoir 1 und leistet eine Arbeit A_1 . Da die Arbeit $dA = p dv$ ist bei der Vergrößerung des Volums um dv gegen den Druck p , so wird $A = \int_1^2 p dv$

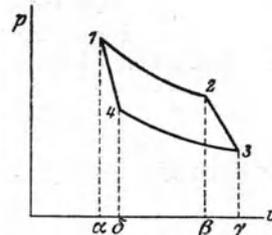


Abb. 101.

oder gleich dem Flächeninhalt von 1 2 β α . Die genauere analytische Berechnung führen wir später aus.

Die zweite Phase des Kreisprozesses bestehe aus der adiabatischen Ausdehnung vom Volum v_2 zu v_3 , wobei die Temperatur von T_1 auf T_2 sinkt. Jetzt beginnen wir den rückläufigen Prozeß und komprimieren das Gas in Berührung mit dem Reservoir 2 von v_3 bis zu v_4 , wobei das Reservoir die Wärmemenge Q_2 aufnimmt. v_4 ist so gewählt, daß bei der vierten Phase des Kreisprozesses, bei der adiabatischen Kompression von v_4 bis zu v_1 genau wieder die Temperatur T_1 des ersten Reservoirs erreicht wird.

Bei diesem Kreisprozeß muß die algebraische Summe der Wärmemengen gleich sein der insgesamt vollführten Arbeit. Also $Q_1 - Q_2 = A$, wenn die von dem Gas aufgenommene Wärme Q_1 positiv, die abgegebene Q_2 negativ gerechnet wird. Graphisch wird die Arbeit A dargestellt durch den Flächeninhalt 1 2 3 4, da die Arbeiten der einzelnen Phasen sind:

$$+ 1 2 \beta \alpha, \quad + 2 3 \gamma \beta, \quad - 3 4 \delta \gamma, \quad - 4 1 \alpha \delta.$$

Es fragt sich nun, wie groß Q_1 und Q_2 sind.

Für Q_1 sahen wir bereits, daß es gleich ist der Arbeit der isothermen Strecke 1 2. Also $Q_1 = \int_1^2 p dv$.

Da nun bei idealen Gasen $p = \frac{RT}{v}$ ist, so wird:

$$Q_1 = \int_1^2 \frac{RT_1 dv}{v} = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Ebenso ergibt sich für Q_2 :

$$Q_2 = - \int_3^4 \frac{RT_2 dv}{v} = -RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3} = RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

Durch Division erhält man:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{RT_1 \ln \frac{v_1}{v_2}}{RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3}} = \frac{T_1 \ln \frac{v_1}{v_2}}{T_2 \ln \frac{v_4}{v_3}}. \quad (\text{a})$$

In dieser Gleichung sind nur die Volumina abhängig von dem idealen, den Kreisprozeß vermittelndem Gase. Es besteht aber zwischen den Volumina v_2 und v_3 und den Temperaturen T_1 und T_2 eine Beziehung, die auf Grund der adiabatischen Gleichung sich ergibt als:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_3}{v_2} \right)^{k-1}.$$

Ebenso gilt:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_4} \right)^{k-1}. \quad (\text{b})$$

Daraus folgt:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1} \quad \text{oder auch} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3} \quad \text{und schließlich} \quad \ln \frac{v_1}{v_2} = \ln \frac{v_4}{v_3}.$$

Dies in Gleichung (a) eingeführt ergibt:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Hieraus folgt weiter:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{oder} \quad Q_1 - Q_2 = A = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

In Worten: Die maximale Arbeit, die bei dem mit dem idealen Gase ausgeführten Carnotschen Kreisprozeß gewonnen werden kann, ist um so größer, je größer das Temperaturgefälle $T_1 - T_2$ der transportierten Wärmemenge Q_1 und um so kleiner, je größer T_1 ist.

Irgendeine Größe, die von dem Gase her stammt, geht nicht in den Ausdruck der maximalen Arbeit ein.

Die adiabatische Ausdehnung.

Wir haben noch die oben benutzte Beziehung zwischen Volum und Temperatur abzuleiten, die bei adiabatischer Ausdehnung oder Zusammenpressung eines idealen Gases besteht.

Dazu gehen wir aus von der Gleichung des ersten Wärmesatzes (siehe S. 383) $dQ = dU + dA$, wo Q die zugeführte Wärmemenge, U die innere Energie und A die geleistete Arbeit bedeutet.

Wir nehmen die absolute Temperatur T und das Volum v als unabhängige Variable. Dann wird:

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT + dA. \quad (1)$$

Nun ist $dA = p dv$ und beim idealen Gase, da $p \cdot v = RT$ ist:

$$dA = RT \frac{dv}{v}.$$

Weiterhin wissen wir, daß die innere Energie eines idealen Gases unabhängig vom Volum ist, so daß $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ wird. $\frac{\partial U}{\partial T}$ ist seinem Sinne nach die Änderung der inneren Energie bei 1° Temperaturerhöhung und bei konstantem Volum. Es ist also $\frac{\partial U}{\partial T}$ gleich der spez. Wärme c_v bei konstantem Volum.

Es wird demnach aus Gleichung (1):

$$dQ = c_v \cdot dT + RT \frac{dv}{v}.$$

Für adiabatische Prozesse muß $dQ = 0$ werden, da Zufuhr von Wärme ja ausgeschlossen sein soll. Also wird nach Division durch T :

$$c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = 0$$

oder integriert:

$$c_v \ln T + R \ln v = b$$

und weiter:

$$\ln T + \frac{R}{c_v} \ln v = c.$$

Hieraus erhält man durch Bildung der Exponentialfunktion:

$$T \cdot v^{\frac{R}{c_v}} = c_1.$$

Indem wir noch die Gleichung $c_p - c_v = R$ berücksichtigen (vgl. S. 384) und das Verhältnis der spez. Wärmen $\frac{c_p}{c_v} = k$ setzen, erhalten wir:

$$\frac{R}{c_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} - 1 = k - 1.$$

Dadurch wird:

$$T \cdot v^{k-1} = c.$$

Daraus ergibt sich aber ohne weiteres die oben in Gleichung (b) S. 410 benutzte Beziehung: $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1}$, wenn das Gas bei der Temperatur T_1 das Volum v_1 hat und sich adiabatisch auf v_2 mit der Temperatur T_2 ausdehnt.

Die allgemeine Carnotsche Ableitung.

Indem wir unsere bisherigen Betrachtungen über den zweiten Wärmesatz zusammenfassen, können wir sagen, daß sich mit Hilfe eines idealen Gases

ein variabler Kreisprozeß ausführen läßt, bei dem als schließliches Ergebnis die Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_1 herabgesunken ist auf die Temperatur T_2 , und bei dem infolge dieses Temperaturabfalles die Arbeit $A = Q_1 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ gewonnen wurde. Das Reservoir T_2 hat natürlich nur die Wärmemenge $Q_1 - A = Q_2$ aufgenommen.

Wie wird sich nun die Berechnung der maximalen Arbeit bei dem gleichen Wärmetransport der Menge Q_1 von T_1 nach T_2 gestalten, falls als vermittelnder Körper nicht ein ideales Gas, sondern irgendein anderer Körper verwendet wird? Um diese Frage zu beantworten, wollen wir uns zuerst vergegenwärtigen, daß der mit dem idealen Gase ausgeführte Prozeß, der reversibel ist, auch in der entgegengesetzten Richtung verlaufen kann, d. h. indem man das Gas in Berührung mit T_2 ausdehnt und die aufgenommene Wärmemenge Q_2 durch Kompression an T_1 abgibt. Dabei wird unter Aufwand der Arbeit A die Wärmemenge Q_1 an das Reservoir T_1 abgegeben, und es ist dann nicht nur das ideale Gas wieder in seinem alten Zustand, sondern es ist auch durch die beiden, in verschiedener Richtung sich abspielenden Kreisprozesse der anfängliche Zustand in allen Einzelheiten wiederhergestellt. Es ist keinem der Reservoirs Wärme entnommen oder zugeführt und demnach auch keine Arbeit geleistet worden.

Jetzt nehmen wir an, es gäbe irgendeinen Kreisprozeß, bei dem Q_1 dem Reservoir T_1 entnommen und an das Reservoir T_2 abgegeben wird unter Gewinnung der von A verschiedenen Arbeit A_1 . Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir A_1 als größer voraussetzen. Dann hätten wir nach Verlauf dieses Kreisprozesses die Wärmemenge Q_1 von T_1 entnommen, $Q_2 = Q_1 - A_1$ an T_2 abgegeben und die Arbeit A_1 gewonnen. Von dieser Arbeit verwenden wir den Betrag A , um mittels eines idealen Gases in der oben geschilderten Weise Wärme aus dem Reservoir T_2 auf die Temperatur des Reservoirs T_1 zu heben. Es muß an T_1 die Wärmemenge Q_1 abgegeben werden. Es bleibt mir aber noch ein Überschuß an Arbeit gleich $A_1 - A$, mittels dessen ich weiterhin Wärme aus dem Reservoir T_2 in T_1 überführen kann, so daß also schließlich nach Verbrauch der gesamten Arbeit A_1 als einziger Erfolg der ausgeführten Operationen übrigbliebe, daß eine bestimmte Wärmemenge gegen das Temperaturgefälle gehoben wäre.

Ein solcher Vorgang wäre aber die Umkehrung einer Wärmeleitung, die nach unserer grundlegenden Voraussetzung irreversibel ist. Es kann also nach dem Verbrauch von A kein Überschuß $A_1 - A$ mehr vorhanden sein, d. h., es muß $A_1 = A$ sein.

Will man, was auf dasselbe hinauskommt, die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art zum Ausgangspunkte des Beweises nehmen, so läßt man zuerst die Wärme Q_1 unter Arbeitsleistung von A_1 herabsinken. Dann führt man mittels des Gases unter Aufwand von A dem Reservoir T_1 die Wärme Q_1 zu. Das Reservoir T_1 befindet sich dann wieder in seinem alten Zustand, dagegen hat das Reservoir T_2 eine der Differenz $A_1 - A$ entsprechende Wärmemenge verloren, da diese in Arbeit umgewandelt ist. Es wäre also unter Abkühlung von T_2 Arbeit erzeugt, d. h. ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruiert worden. Auch hieraus folgt demnach $A_1 = A$.

Damit haben wir das wichtige Ergebnis gewonnen, daß bei reversiblen Transport der Wärmemenge Q_1 von T_1 nach T_2 stets die gleiche maximale Arbeit erhalten wird, nämlich:

$$A = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Von der Natur des arbeitenden Körpers ist A unabhängig. Darin liegt die reiche Anwendungsfähigkeit des Carnot-Clausius'schen Prinzipes begründet.

Die Zusammenfassung der beiden Hauptsätze.

Für chemische Probleme ist eine Zusammenfassung beider Hauptsätze in eine Gleichung, wie sie besonders von Nernst verwendet wird, sehr zweckmäßig.

Ist die Temperaturdifferenz der beiden Wärmereservoirs unendlich klein $= dT$, so wird auch die maximale Arbeit unendlich klein. Wir erhalten:

$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T} \quad \text{oder auch} \quad \frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T}.$$

Hier ist $\frac{dA}{dT}$ der Temperaturkoeffizient der maximalen Arbeit eines isotherm und reversibel verlaufenden Vorganges. Die gewonnene Arbeit dA ist gleich der Differenz der bei $T + dT$ und bei T erzielbaren Arbeiten. Die aufgenommene Wärmemenge Q kann nach dem ersten Hauptsatz (vgl. S. 382) ersetzt werden. Es ist:

$$Q = A - U.$$

Dies ergibt:

$$dA = (A - U) \frac{dT}{T} \quad \text{oder} \quad A - U = T \frac{dA}{dT}. \quad (1)$$

Diese Formulierung ist deshalb sehr zweckmäßig, weil U die Änderung der gesamten Energie ist und diese dadurch leicht bestimmt werden kann, daß man den Vorgang sich ohne Leistung äußerer Arbeit vollziehen läßt. Dann ist die entwickelte Wärmemenge gleich der Änderung der Gesamtenergie.

$A - U = Q$ hat eine wichtige physikalische Bedeutung. Es ist diejenige Wärmemenge, die bei dem Vorgang zugeführt werden muß, ohne daß eine Veränderung der Temperatur eintritt. Diese aber nennt man die latente Wärme des Vorgangs.

Die latente Wärme des Vorgangs.

Bevor wir jedoch weiter in unseren allgemeinen Darlegungen gehen, wollen wir die Fruchtbarkeit des bisher Erreichten an einem speziellen Beispiele entwickeln. Übrigens ist mit der Gleichung (1) alles mitgeteilt, was der zweite Wärmesatz an Neuem enthält. Wenn wir weiter unten auch auf andere Begriffe, wie Entropie und freie Energie eingehen, so wird dadurch nur eine andere Formulierung und mitunter eine elegantere mathematische Behandlung erreicht, vor allem auch das Verständnis des Carnot'schen Satzes durch eine vielseitigere Betrachtung erheblich gefördert. Sachlich jedoch ist alles Nötige bereits in der Gleichung enthalten.

Die Verdampfungswärme. Über die Verdampfung einer homogenen Flüssigkeit hatten wir schon früher bei der Theorie des flüssigen Aggregatzustandes gesprochen. Hier interessiert uns die Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf diesen Vorgang.

Um die Gleichung (1) anwenden zu können, müssen wir A und Q für isothermen und reversiblen Verlauf der Verdampfung berechnen. Ein solcher Verlauf läßt sich in der Weise ausführen, daß wir die Flüssigkeit in einen Zylinder eingeschlossen denken, der durch einen luftdicht schließenden Kolben versperrt ist. Einer bestimmten Temperatur T entspricht ein bestimmter Dampfdruck

p des gesättigten Dampfes. Um also durch Verdampfen eines Mols der Flüssigkeit die maximale Arbeit zu erzielen, belasten wir den Kolben mit einem Druck gleich p und heben ihn so langsam hoch, daß der in ein Wärmereservoir eingesenkte Zylinder Zeit hat, die zur Verdampfung nötige molekulare Verdampfungswärme λ dem Reservoir isotherm zu entziehen. Die Arbeit A ist dann gleich $p(v - v')$, wo v das Volum eines Moles Dampf, v' das eines Moles der Flüssigkeit ist. Da die latente Wärme der Verdampfung gleich λ ist, so wird nach Gleichung (1):

$$\lambda = T \frac{d[p(v - v')]}{dT}.$$

$v - v'$ ist aber nahezu unabhängig von der Temperatur, und wir erhalten deshalb für die molekulare Verdampfungswärme λ den Ausdruck:

$$\lambda = T(v - v') \frac{dp}{dT}. \quad (\text{a})$$

Dies ist die berühmte Gleichung von Clapeyron - Clausius. Sie ist historisch die erste wichtige Anwendung des zweiten Wärmesatzes gewesen. Zuerst wurde sie von Clapeyron im Jahre 1834 mitgeteilt. Ihre strengere Ableitung verdanken wir Clausius.

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, die Verdampfungswärme pro Mol einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur zu berechnen aus der Differenz der Molekularvolumina von Dampf und Flüssigkeit und aus dem Temperaturkoeffizienten des Dampfdruckes.

Da das Molekularvolumen der Flüssigkeit klein ist gegenüber dem Molekularvolumen des Dampfes, so kann man auch v' vernachlässigen und erhält:

$$\lambda = T \cdot v \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Da nun weiterhin für ein Mol gesättigten Dampfes mit hinreichender Genauigkeit die Gleichung $vp = RT$ oder $v = \frac{RT}{p}$ gilt, so wird:

$$\lambda = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} \quad \text{oder} \quad \lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT},$$

da

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{dp} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

ist. In dieser Form ist λ verhältnismäßig bequem zu berechnen. Noch einfacher jedoch wird die Rechnung, wenn wir λ innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls als konstant ansehen. Dann läßt sich obige Gleichung integrieren. Es wird:

$$\int_{T_1}^{T_2} \lambda \frac{dT}{T^2} = R \int_{p_1}^{p_2} d \ln p$$

oder

$$-\lambda \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} = R [\ln p]_{p_1}^{p_2}.$$

Dies ergibt:

$$-\lambda \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = -\lambda \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} = R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

und weiterhin

$$\lambda = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Aus den Beobachtungen des Dampfdruckes bei zwei verschiedenen Temperaturen läßt sich also die Verdampfungswärme bestimmen. Als Beispiel wollen wir die Rechnung für die Verdampfung von 1 g Wasser ausführen nach der Formel (a):

Der Temperaturkoeffizient des Dampfdruckes ist bei 100° C oder 373° absolut: $\frac{dp}{dT} = 27,12$ mm Quecksilber. Wir berechnen zunächst die Verdampfungswärme in Literatmosphären und finden, da 1 Atmosphäre = 760 mm Quecksilber ist: $\frac{dp}{dT} = \frac{27,12}{760}$ Atmosphären.

Das Volum von 1 g Wasserdampf bei 100° ist gleich 1,674 l; das von 1 g Wasser ist nahezu gleich 0,001 l. Es wird also $v - v' = 1,673$. Diese Werte in Gleichung (a) eingesetzt, ergeben:

$$\lambda = \frac{373 \cdot 27,12}{760} \cdot 1,673 \text{ Literatmosphären} = 22,268 \text{ Literatmosphären.}$$

Früher sahen wir, daß 1 Literatmosphäre gleich 24,25 cal. ist. Somit erhalten wir:

$$\lambda = 22,268 \cdot 24,25 = 538,8 \text{ cal.}$$

Die von Henning ausgeführte Messung ergab den Wert 538,7 cal. in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem aus der Theorie berechneten Werte ¹⁾.

Der Schmelzpunkt des Eises. Es bedarf wohl keiner weiteren Auseinandersetzung, daß eine Gleichung von derselben Form, wie Gleichung (a) auch für den Sublimationsprozeß gilt. λ bedeutet dann die Sublimationswärme, $\frac{dp}{dT}$ die Änderung des Sublimationsdruckes, d. h. der Dampftension des festen Stoffes mit der Temperatur und $v - v'$ die Differenz der spez. Volumina von gasförmiger und fester Substanz. Aber auch für das Schmelzen einer festen Substanz ergibt sich eine ähnliche Gleichung. Sie lautet:

$$q = T \frac{dp}{dT} (v - v').$$

p ist hier der Druck, unter dem bei der Temperatur T die feste und flüssige Substanz miteinander im Gleichgewicht sind. Da die Schmelzwärme q leicht experimentell zu bestimmen ist, so benutzt man diese Gleichung, um die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von dem Schmelzdruck zu berechnen. Es wird nämlich aus der obigen Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v - v')}{q}.$$

v ist das spez. Volum der flüssigen, v' dasjenige der festen Substanz. Da q stets positiv ist, so hängt das Vorzeichen von $\frac{dT}{dp}$ von der Differenz $v - v'$ ab. In der Mehrzahl der Fälle ist das spez. Volumen v des flüssigen Körpers größer als

¹⁾ Vgl. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. Veit & Comp., Leipzig. Dritte Aufl. S. 148.

das des festen Körpers, so daß $v - v'$ und damit auch $\frac{dT}{dp}$ positiv wird. Wenn also der Schmelzprozeß mit Volumvermehrung verläuft, so wird durch Erhöhen des Druckes auch die Schmelztemperatur erhöht. Es ist gleichsam eine größere Energiezufuhr nötig, um die Volumvermehrung gegen den höheren Druck zu erzwingen. Verläuft umgekehrt der Schmelzprozeß mit Volumverminderung, so wird durch Druckerhöhung der Prozeß gefördert, und er findet bereits bei tieferer Temperatur statt. $\frac{dT}{dp}$ muß also mit $v - v'$ negativ werden, ein

Fall, der vor allem verwirklicht ist bei dem Schmelzen des Eises, da ja bekanntlich das Volum v des flüssigen Wassers von 0° kleiner ist als das des Eises von 0° .

Wir wollen dieses Beispiel, das in der Geschichte der Thermodynamik eine hervorragende Rolle gespielt hat, näher ausführen. Das Volum v des Wassers bei 0° ist gleich 1,000 ccm. Das Volum des Eises v' ist gleich 1,091 ccm, so daß $v - v' = -0,091$ ccm wird = $\frac{0,091}{10^3}$ l. T ist gleich 273. Die Schmelzwärme

q beträgt für 1 g 80 cal. = $\frac{80}{24,25} = 3,299$ Literatmosphären. Wenn wir also das Volum in Litern, den Druck in Atmosphären und die Temperatur in Celsiusgraden berechnen, so wird:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v - v')}{q} = -273 \cdot \frac{0,091}{10^3} \cdot \frac{80}{24,25} = -0,0075.$$

Mithin wird die Schmelztemperatur des Eises durch eine Druckerhöhung von 1 Atmosphäre um $-0,0075^\circ$ erniedrigt, ein Ergebnis, das von Lord Kelvin genau bestätigt wurde. Er fand nämlich, daß durch einen Druck von etwa 130 Atmosphären die Schmelztemperatur um 1° erniedrigt wird. Unsere Rechnung ergab für $-0,0075^\circ$ eine Druckerhöhung von 1 Atmosphäre oder für $-1^\circ \frac{1}{0,0075} = 133,3$ Atmosphären.

Die Entropie.

Die Anwendungen des zweiten Wärmesatzes auf die Verdampfung einer Flüssigkeit sowie auf das Schmelzen eines festen Körpers mögen vorläufig genügen, um die Tragweite des bisher Dargestellten zu beleuchten. Wir gehen jetzt dazu über, eine andere Darstellung des zweiten Wärmesatzes einzuführen, die sich des bereits von Clausius entwickelten Begriffs der Entropie bedient.

Wir sahen oben, daß die bei einem Kreisprozeß erhältliche maximale Arbeit A zu der dem Reservoir T_1 entnommenen Wärme Q_1 in der Beziehung $A = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ steht, wenn T_2 die Temperatur des zweiten Reservoirs T_2 ist. Es wird dann an dies letztere Reservoir die Wärmemenge $Q_2 = Q_1 - A$ abgegeben und es ist:

$$Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right) = Q_1 \frac{T_2}{T_1}.$$

Diese Gleichung können wir auch schreiben:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Selbstverständlich gelten alle diese Beziehungen nur für reversible Prozesse.

Es ist also die algebraische Summe derjenigen Wärmemengen, die von der dem Kreisprozeß beschreibenden Substanz isotherm und reversibel aufgenommen werden, jede dividiert durch die absolute Temperatur, gleich Null. Dies ist von großer Bedeutung, wie wir sogleich sehen werden. Wenn nämlich eine Substanz einen reversiblen Kreisprozeß ausführt, so kann je nach dem Verlauf des Kreisprozesses die transportierte Wärmemenge Q und damit auch die maximale Arbeit sehr verschiedene Werte haben. Insbesondere ist nach Ablauf einer Periode, also wenn der den Wärmetransport vermittelnde Körper wieder in seinem Anfangszustand angelangt ist, eine bestimmte Arbeit A geleistet worden. Von den drei Größen des ersten Hauptsatzes U , Q und A ist also weder Q noch A eine eindeutige Funktion des Zustandes der vermittelnden Substanz. Wohl ist dieses aber für die innere Energie U der Fall. Und da $\sum \frac{Q}{T}$ bei einem Kreisprozeß gleich Null ist, so wird sich hier ebenfalls ein Ausdruck ergeben, der einzig und allein abhängig ist von dem Zustand, in welchem sich die Substanz befindet.

Um diese wichtigen Überlegungen möglichst klar zu gestalten, wollen wir die Gleichung $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$ verallgemeinern. Sind nämlich zwei Kreisprozesse gegeben, die in der durch Abb. 102 dargestellten Weise miteinander verbunden sind, so gilt für den ersten Kreisprozeß $ABCD$:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Für den zweiten Kreisprozeß $EFGH$ gilt:

$$\frac{Q_3}{T_3} - \frac{Q_4}{T_4} = 0.$$

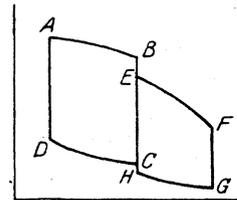


Abb. 102.

Lassen wir beide Kreisprozesse nacheinander ablaufen, so ist dies offenbar gleichbedeutend mit dem komplizierteren Kreisprozeß $ABEFGHCD A$. Für diesen letzteren ergibt sich aber auf Grund der beiden obigen Gleichungen:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} - \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_4}{T_4} = 0,$$

d. h. auch hier ist die algebraische Summe der isotherm aufgenommenen Wärmemengen, jede dividiert durch die entsprechende absolute Temperatur, gleich Null. Dieser Satz hat allgemeine Gültigkeit für jeden beliebigen reversibel geleiteten Kreisprozeß. Denn stets kann ein solcher aufgelöst werden in eine abwechselnde Folge von unendlich kleinen isothermen und adiabatischen Prozessen.

Da während eines unendlich kleinen isothermen Prozesses die Wärmemenge dQ aufgenommen wird, so geht die Gleichung $\sum \frac{Q}{T} = 0$ über in $\int \frac{dQ}{T} = 0$. Aus dieser Gleichung folgt ohne weiteres, daß für einen reversiblen Prozeß die Änderung des Wertes von $\int \frac{dQ}{T}$ unabhängig vom Wege ist, auf dem die Substanz aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 übergeht.

Denn falls in Abb. 103 $A B C D A$ ein reversibler Kreisprozeß ist, so muß $\int \frac{dQ}{T} = 0$ sein, erstreckt über den ganzen Kreisprozeß. Andererseits läßt sich der Prozeß in zwei Teilprozesse $A B C$ und $C D A$ zerlegen und es wird:

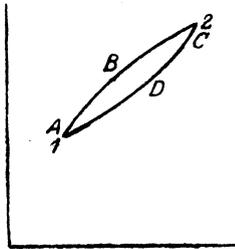


Abb. 103.

oder

$$\int_A^C \frac{dQ}{T} + \int_C^A \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_A^C \frac{dQ}{T} = - \int_C^A \frac{dQ}{T} = \int_A^C \frac{dQ}{T},$$

wobei das zweite Integral über den Weg $A D C$ zu erstrecken ist. $\int \frac{dQ}{T}$ ist also nur von dem Zustand der Substanz abhängig, und wenn wir den Zustand ausdrücken durch die beiden Variablen T und v , so muß $\int \frac{dQ}{T}$ eine eindeutige Funktion von v und T sein. Dies bedeutet aber, wie wir in unserer mathematischen Einleitung S. 77 gesehen haben, daß $\frac{dQ}{T}$ ein totales Differential ist. Es ist das Differential einer Funktion $f(v, T)$, die wir mit S bezeichnen wollen und die man nach Clausius Entropie nennt.

Was ist nun physikalisch dadurch gewonnen, daß wir $\int \frac{dQ}{T}$ gleich dS setzen können?

Der erste Wärmesatz ergab die Gleichung:

$$dQ = dU + p dv.$$

Da die aufgenommene Wärmemenge nicht unabhängig von dem Wege ist, auf dem die Substanz zu einem bestimmten Zustand gelangt, so ist dQ kein totales Differential. Wohl aber wird es dies, wenn man durch T dividiert. Man nennt deshalb T einen integrierenden Faktor. Es wird also:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p dv}{T} \quad \text{und da} \quad dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

ist, so erhalten wir:

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) dv + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT. \quad (a)$$

Auf diese Gleichung wenden wir den auf S. 77 entwickelten Satz an, daß bei einem totalen Differential $M dx + N dy$ sein muß:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}. \quad (b)$$

Es wird dann:

$$\frac{\partial \left[\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \right]}{\partial T} = \frac{\partial \left[\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right]}{\partial v}. \quad (1)$$

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{\partial \left[\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial v} \right]}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial v} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial v},$$

$$\frac{\partial}{\partial v} \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial U}{\partial T}.$$

Und durch Einsetzen in Gleichung (1):

$$\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial v} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial v} + \frac{\partial \left(\frac{p}{T} \right)}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial U}{\partial T}.$$

Da nun $\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial U}{\partial T}$ ist, so wird schließlich:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T^2 \frac{\partial \left(\frac{p}{T} \right)}{\partial T}.$$

Durch diese letzte Gleichung ist ein Ausdruck für die innere Energie in ihrer Abhängigkeit von v und T gegeben.

Wie sie dazu dient, die Gesetze der Thermodynamik, die wir früher durch Berechnung der maximalen Arbeit gefunden hatten, aufzufinden, wollen wir auch hier an dem Beispiel der Verdampfung einer homogenen Flüssigkeit klar machen.

Die Verdampfungswärme, abgeleitet mit Hilfe der Entropie.

Es sei die innere Energie eines Grammes Flüssigkeit = U_2 und die des Dampfes = U_1 . Die entsprechenden spez. Volumina seien v_2 und v_1 . Jetzt nehmen wir an, 1 g unseres Systems bestehe aus x g Dampf und $1 - x$ g Flüssigkeit, und wir wollen zunächst den Ausdruck $dQ = dU + p dv$ berechnen.

Die innere Energie U von 1 g Substanz ist:

$$U = U_1 x + U_2(1 - x).$$

Das spez. Volum:

$$v = v_1 x + v_2(1 - x).$$

Durch Zufuhr der Wärmemenge dQ wird sowohl x geändert als auch die Temperatur T . Bei der Bildung von dU und dv müssen also x und T als Variable betrachtet werden und wir erhalten, indem wir beachten, daß U_1 , U_2 , v_1 , v_2 und p nur von T abhängig sind:

$$dU = (U_1 - U_2) dx + \left[x \frac{\partial U_1}{\partial \vartheta} + (1 - x) \frac{\partial U_2}{\partial \vartheta} \right] d\vartheta.$$

Ferner:

$$dv = (v_1 - v_2) dx + \left[x \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} + (1 - x) \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} \right] d\vartheta.$$

Es wird also:

$$dQ = (U_1 - U_2 + p v_1 - p v_2) dx + \left[x \left(\frac{\partial U_1}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} \right) + (1-x) \left(\frac{\partial U_2}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta} \right) \right] d\vartheta.$$

Diese Gleichung bringen wir durch Division mit T auf die Form der Entropiegleichung (a) und wenden dann die Gleichung (b) darauf an, da wir es ja nach dieser Division mit einem totalen Differential zu tun haben. Es ergibt sich:

$$dS = \frac{U_1 - U_2 + p v_1 - p v_2}{T} dx + \frac{1}{T} \left[x \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} + p \frac{\partial v_1}{\partial T} \right) + (1-x) \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} + p \frac{\partial v_2}{\partial T} \right) \right] dT$$

und daraus, indem wir die partiellen Differentialquotienten der Summanden von dS nach T und nach x gleich setzen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} - \frac{\partial U_2}{\partial T} + p \frac{\partial v_1}{\partial T} - p \frac{\partial v_2}{\partial T} + v_1 \frac{\partial p}{\partial T} - v_2 \frac{\partial p}{\partial T} \right) - \frac{1}{T^2} (U_1 - U_2 + p v_1 - p v_2) \\ = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} + p \frac{\partial v_1}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} + p \frac{\partial v_2}{\partial T} \right) \end{aligned}$$

oder

$$\frac{(v_1 - v_2)}{T} \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{1}{T^2} [U_1 - U_2 + p(v_1 - v_2)]$$

oder

$$U_1 - U_2 = T(v_1 - v_2) \frac{\partial p}{\partial T} - p(v_1 - v_2).$$

Es ist uns also gelungen, die Differenz der inneren Energien von 1 g Dampf und 1 g Flüssigkeit zu berechnen. Da nun diese Differenz, vermehrt um die bei der Verdampfung nötige Arbeit $p(v_1 - v_2)$ gleich ist der latenten Verdampfungswärme λ , so erhalten wir schließlich:

$$\lambda = T(v_1 - v_2) \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Dies aber ist die oben mit Hilfe der maximalen Arbeit gefundene Formel von Clapeyron - Clausius. Wir haben sie hier abgeleitet durch Berechnung des totalen Differentials $dS = \frac{dU + p dv}{T}$ eine Methode, die ohne Schwierigkeit auf alle thermodynamischen Probleme anwendbar ist.

Die Vermehrung der Entropie.

Die Darstellung der Thermodynamik mit Hilfe der Entropiefunktion wird trotz ihrer geringeren Anschaulichkeit der Darstellung mit Hilfe der maximalen Arbeit von den meisten Autoren vorgezogen, und wir werden uns die Frage vorzulegen haben, welche Gründe hierfür von Bedeutung sind.

Einmal natürlich die einheitliche schematische Behandlung aller etwa aufgeworfenen Probleme, ein Vorzug, der ja allen analytischen Methoden als Ersatz für ihre mangelnde Anschaulichkeit zu eigen ist. Darüber hinaus aber gestattet der Entropiebegriff, die grundlegende Unterscheidung der Naturvorgänge in reversible und irreversible deutlicher darzulegen, als irgendeine andere der sonst noch benutzten thermodynamischen Funktionen.

Bei einem reversiblen Kreisprozeß ist die Entropie schließlich wieder die gleiche, wie zu Anfang des Kreisprozesses, entsprechend der Gleichung $\int \frac{dQ}{T} = 0$. Wie steht es nun mit der Entropieänderung in den einzelnen Phasen eines solchen Prozesses? Also in der isothermen und in der adiabatischen Phase?

Am einfachsten ist die Sachlage bei den reversiblen adiabatischen Prozessen. Da hier keine Wärme aufgenommen oder abgegeben wird, so tritt auch keine Änderung der Entropie ein, und man nennt deshalb die reversiblen adiabatischen Vorgänge auch isentropische. Dagegen ändert sich die Entropie eines Körpers, wenn er in einem isothermen Vorgang Wärme aufnimmt oder abgibt. Solange aber der Vorgang reversibel verläuft, ist es möglich, den ursprünglichen Zustand der Entropie wiederherzustellen, ohne daß insgesamt äußere Arbeit verwendet wird. Dies wird jedoch anders, sobald ein Vorgang irreversibel verläuft.

Sehen wir beispielsweise zu, wie sich die Entropie bei der Wärmeleitung verhält. Es gehe die Wärmemenge Q durch Leitung von der Temperatur T_1 auf die tiefere Temperatur T_2 über. Bei T_1 entspricht der Wärmemenge Q eine Entropie $\frac{Q}{T_1}$, und bei der Temperatur T_2 eine Entropie $\frac{Q}{T_2}$. Da $T_1 > T_2$ ist, so muß $\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}$ sein oder in Worten: Bei dem Vorgang der Wärmeleitung findet eine Vermehrung der Entropie statt.

Durch ähnliche Betrachtungen gelangt man ganz allgemein zu dem Satze, daß es nicht möglich ist, die Entropie eines isolierten Systems zu vermindern, ohne daß man von außen Arbeit zuführt und daß folglich bei jedem natürlich verlaufenden Vorgang eine Vermehrung der Entropie eintritt. Für den Gleichgewichtszustand ergibt sich daraus die Bedingung, daß die Entropie ein Maximum ist, analytisch ausgedrückt $\delta S = 0$.

Wir besitzen also in der Entropie eine Funktion, die uns etwas aussagt über die „Vorliebe der Natur“ für in bestimmter Richtung verlaufende Prozesse (Planck). Wärme bewegt sich stets nur unter Vergrößerung der Entropie, also von höherer zu niedriger Temperatur; ein Gas kann sich von selbst nur ausdehnen, nie zusammenziehen, da nur im ersteren Fall eine Vermehrung der Entropie eintritt. Auch für chemische Reaktionen gilt das gleiche, kurz, man kann sagen, daß die Entropie der gesamten Welt sich ständig vergrößert und einem Maximum zustrebt.

Diese Übertragung des Entropiesatzes von einem isolierten System auf die Welt, die zuerst von Clausius ausgeführt wurde, enthält jedoch mancherlei begriffliche Schwierigkeiten, so daß man sie besser vermeidet und sich mit der oben gegebenen Fassung begnügt, die übrigens für alle naturwissenschaftlichen Betrachtungen vollkommen ausreicht, wenngleich ihre Formulierung einen weniger philosophischen Eindruck macht. Wenn nun aber in einem System die Entropie wächst, so ist damit gleichzeitig gesagt, daß die Arbeitsfähigkeit des Systems vermindert wird. Die Energie des Systems wird zerstreut und da schließlich bei allen irreversiblen Prozessen Wärme von höherem auf tieferes Niveau sinkt, so betrachtet man die Wärme als zerstreute Energie. Durch diese Auffassung aber ergibt sich eine Sonderstellung der Wärmeenergie, die ein schwieriges energetisches Problem darstellt und dessen Lösung nur durch molekulartheoretische Vorstellungen zu erhoffen ist. Hier

also sehen wir uns genötigt, den rein energetischen Boden zu verlassen und uns zum Verständnis der neueren Ansichten über die Entropie und die Wärmeenergie wieder mit der Molekulartheorie zu beschäftigen.

Entropie und Wahrscheinlichkeit.

Da die Richtung der von selbst verlaufenden Vorgänge eindeutig vorgeschrieben ist durch den Satz von der Vermehrung der Entropie, so läßt sich, mit Boltzmann von einer ganz andern Gedankenreihe ausgehend, auch sagen, daß derjenige Zustand eines Systems einem Gleichgewichte entspricht, welcher der wahrscheinlichste ist. Indessen wird es uns, solange wir das System makroskopisch betrachten, kaum möglich sein, eine brauchbare Definition seiner Wahrscheinlichkeit zu finden, wobei wir bei der makroskopischen Betrachtung z. B. eines Gases die unmittelbar meßbaren Größen Druck, Volum und Temperatur als Variable ansehen. Von einer Wahrscheinlichkeit eines Zustandes können wir erst sprechen, wenn wir dasselbe System „mikroskopisch“ betrachten, d. h. unter Voraussetzung der Molekularhypothese annehmen, daß es aus einzelnen, schwingenden Molekülen besteht und daß der Zustand eines jeden dieser Moleküle durch bestimmte Zustandskoordinaten festgelegt ist. Wenn wir nun n Moleküle uns vorstellen, die in den verschiedenartigsten Schwingungszuständen sich befinden, so wird es offenbar keineswegs gleichgültig sein, in welcher Weise die Geschwindigkeiten auf die verschiedenen Moleküle verteilt sind. Außergewöhnliche Schwingungszustände, in denen mehrere Moleküle sehr extreme Zustandskoordinaten haben, werden unwahrscheinlicher sein als Werte, die sich mehr um den Mittelwert bewegen, kurz, man kann sagen, daß der Gleichgewichtszustand aller Moleküle zusammen sich berechnen lassen muß nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Wir wollen kurz den Gang skizzieren, wie man diese für die neuere Thermodynamik fundamentalen Untersuchungen ausführt. Man benutzt dabei den in der Kombinationsrechnung geläufigen Begriff der Komplexion und versteht darunter in unserem speziellen Falle des Gases einen Zustand der Moleküle, in dem jedes einen ganz bestimmten Schwingungszustand besitzt. Diese Komplexion entspricht einem ebenfalls eindeutig bestimmten makroskopischen Zustand des Gases. Indessen ist es möglich, den gleichen makroskopischen Zustand auch durch andere Komplexionen zu erzeugen, bei denen die Geschwindigkeiten der Moleküle untereinander vertauscht sind. Je häufiger eine solche Vertauschung möglich ist, um so mehr Komplexionen entsprechen dem betreffenden makroskopischen Zustand, und nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes definiert durch den Quotienten aus der Anzahl der ihn realisierenden Komplexionen und der überhaupt möglichen Zahl der Komplexionen. Da der Nenner in einem speziellen Falle stets der gleiche bleibt, so kann man kurz die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes definieren durch die Anzahl der ihn realisierenden Komplexionen. Man erhält bei einem einatomigen Gase:

$$W = \frac{N!}{\Pi(f \cdot \sigma)!},$$

wo N die Zahl der Moleküle bedeutet und jedes Glied des Produktes $f \cdot \sigma$ angibt, wie viele Moleküle sich in einem bestimmten Schwingungszustand befinden. σ nennt man nach Planck das Elementargebiet der Zustandskoordinaten und f ist eine Funktion dieser Koordinaten, die angibt, wieviel Moleküle in jedes

Elementargebiet fallen, d. h. wie ihre räumliche Anordnung ist und welche Geschwindigkeit sie nach jeder der drei Richtungen des Raumes besitzen.

Für den Gleichgewichtszustand muß der obige Ausdruck ein Maximum werden und da sowohl N wie auch σ Konstanten sind, so wird durch diese Bedingung die Verteilungsfunktion f für das Gleichgewicht bestimmt. Die Rechnung, die wir nicht näher ausführen wollen¹⁾, ergibt:

$$f = \alpha \cdot e^{-\beta(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)}, \quad (1)$$

α und β sind konstant und lassen sich im Einzelfall berechnen. Die Raumkoordinaten x , y und z kommen in der Verteilungsfunktion nicht vor, so daß also im Gleichgewicht die räumliche Verteilung der Moleküle eine gleichmäßige ist. \dot{x} , \dot{y} , \dot{z} sind die Geschwindigkeiten. Die Verteilung der Geschwindigkeiten, wie sie durch Gleichung (1) angegeben wird, nennt man die Maxwell'sche Verteilung.

Auf ähnliche Art läßt sich auch bei anderen Problemen die Wahrscheinlichkeit des Gleichgewichtszustandes und daraus die Verteilung der Moleküle über die Zustandskoordinaten berechnen. Dadurch ist aber gleichzeitig ein Ausdruck für die Entropie des Gleichgewichtszustandes gefunden. Denn, wie Boltzmann gezeigt hat, besteht zwischen der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes und seiner Entropie ein einfacher Zusammenhang. Sind nämlich zwei Systeme gegeben mit den Wahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 und den Entropien S_1 und S_2 , so ist die Wahrscheinlichkeit W für beide zusammen:

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit wird also, wie stets, durch Multiplikation gebildet. Dagegen ergibt sich die Entropie durch eine Addition:

$$S = S_1 + S_2.$$

Der gesuchte Zusammenhang zwischen Wahrscheinlichkeit und Entropie muß, damit diese beiden Gleichungen ihre Gültigkeit bewahren, ein logarithmischer sein, also:

$$S = \log W.$$

Dann ist in der Tat:

$$S = \log W = \log(W_1 \cdot W_2) = \log W_1 + \log W_2 = S_1 + S_2.$$

Indem wir also die gefundene maximale Wahrscheinlichkeit des Systems logarithmieren, erhalten wir einen Ausdruck für die Entropie im Gleichgewichtszustande. Die Rechnung ergibt, daß S abhängt von der Energie E und dem Volum V beim einatomigen Gas. Da nun allgemein $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + p dV}{T}$ und folglich $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$ ist, wobei $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$ bedeutet, daß sich die partielle Differentiation auf konstantes Volum bezieht, so ist dadurch, daß S als Funktion von E bekannt ist, auch die Temperatur T thermodynamisch definiert.

Wir müssen es uns hier versagen, näher auf diese Fragen einzugehen, die zu den interessantesten der neueren theoretischen Physik gehören. Ihre bislang wertvollste Anwendung haben sie in der Thermodynamik der Strahlung gefunden. Auch dort hat Planck unter Benutzung der von ihm geschaffenen Quan-

¹⁾ Vgl. z. B. Max Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig. Johann Ambrosius Barth. 1913. — Max Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik. Leipzig. S. Hirzel. 1909.

tenhypothese, die Entropie der Strahlung durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen als Funktion der Energie abgeleitet und mit Hilfe von $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ eine Beziehung zwischen der Energie der Strahlung E und der Temperatur T gefunden, die zu der Planckschen Strahlungsformel wird. Da diese Formel in ausgezeichneter Weise durch die Beobachtungen bestätigt wird, so liegt darin der beste Beweis für die Fruchtbarkeit dieser modernen Theorien.

Die absolute Temperatur.

Vorhin sahen wir, daß die absolute Temperatur thermodynamisch definiert ist durch die Gleichung $\frac{\partial E}{\partial S} = T$. Für gewöhnlich gewinnt man den Begriff der absoluten Temperatur auf anderem Wege, nämlich aus dem Ausdehnungskoeffizienten eines idealen Gases, indem man als Nullpunkt der absoluten Temperatur denjenigen Punkt wählt, bei dem das Volum des Gases gleich Null ist.

Die thermodynamische Definition des absoluten Nullpunktes hat den Vorzug, daß sie unabhängig ist von der Natur eines bestimmten Körpers. Man geht aus von der Gleichung $A = Q_2 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2}$. T_2 sei dann die Temperatur des schmelzenden Eises und Q_2 die bei T_2 abgegebene Wärmemenge. Dann wird die maximale Arbeit A nur abhängig sein von der Temperatur T_1 . Falls wir also A bestimmen, wenn das erste Wärmereservoir die Temperatur 100° des siedenden Wassers hat, so können wir das Intervall von $0^\circ - 100^\circ$ in 100 solche Teile zerlegen, daß jedem Skalenteil eine Differenz der maximalen Arbeit $\frac{A}{100}$ entspricht. Die so erhaltenen Temperaturgrade sind dann absolute Grade auf Grund der thermodynamischen Definition.

Joule und Thomson haben mit Hilfe sehr exakter Methoden diese absolute Skala festgelegt, und sie haben gefunden, daß die so definierte Temperatur nahezu vollständig übereinstimmt mit der absoluten Temperatur des Luftthermometers. Die beigefügte Tabelle gibt an, wie genau dieses der Fall ist.

Thermodynamische Skala 0° (schmelzendes Eis)	Luftthermometer 0°
20°	20 + 0,0298
40°	40 + 0,0403
60°	60 + 0,0366
80°	80 + 0,0223
100°	100° + 0,0000
120°	120° - 0,0284
140°	140° - 0,0615
160°	160° - 0,0983
180°	180° - 0,1382
200°	200° - 0,1796
220°	220° - 0,2232
240°	240° - 0,2663
260°	260° - 0,3141
280°	280° - 0,3610
300°	300° - 0,4085

3. Anwendungen der Thermodynamik.

Die isotherme Destillation.

Nachdem wir uns mit den zuletzt behandelten Fragen über die Bedeutung der Entropie im alten und modernen Sinne bekannt gemacht haben, gehen wir jetzt wieder zurück auf die Gleichung:

$$A - U = T \frac{dA}{dT},$$

und legen im Einklang damit unseren weiteren Betrachtungen die Berechnung der maximalen Arbeit zugrunde.

Wir sahen, daß in dieser Gleichung A die maximale Arbeit bei isothermem Verlauf bedeutet. Im allgemeinen ist die maximale Arbeit eines Vorgangs, falls dieser nicht durch die Bedingung des isothermen Verlaufes eingeschränkt ist, abhängig von seinem Weg oder anders ausgedrückt, A ist nicht eindeutig bestimmt durch Anfangs- und Endzustand des betrachteten Systems. Gerade um eine solche eindeutige Funktion zu erhalten, hatten wir ja die Entropie eingeführt. Beim isothermen und reversiblen Prozeß hingegen liegen die Dinge anders. Wäre hier durch einen zweiten Prozeß eine von A abweichende maximale Arbeit zu erzielen, so ließen sich beide mühelos in der Weise kombinieren, daß bei einem vollständigen Kreisprozeß des Systems Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung gewonnen wäre, also ohne Existenz eines Temperaturgefälles. Da dies gegen die Voraussetzung von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art geht, so folgt daraus, daß A beim isothermen und reversiblen Vorgang unabhängig vom Weg ist, auf welchem die maximale Arbeit gewonnen wird. Dasselbe muß dann auch naturgemäß für die aufgenommene Wärmemenge Q gelten. Insbesondere ist für einen isothermen und reversiblen Kreisprozeß $\Sigma A = \Sigma Q = 0$.

Wir werden bald Gelegenheit haben, von den hier entwickelten Sätzen Gebrauch zu machen, und zwar vor allem bei den chemischen Anwendungen der Thermodynamik. Zuerst wollen wir einen einfachen von Kirchhoff untersuchten Fall betrachten: den der Mischung zweier Flüssigkeiten.

Um auf diesen Vorgang unsere obige Gleichung anwenden zu können, müssen wir die Mischung so zu leiten wissen, daß sie unter Gewinnung der maximalen Arbeit vor sich geht. Bei der gewöhnlichen Art der Mischung wird so gut wie gar keine Arbeit gewonnen. Diese Schwierigkeit nun, die Mischung isotherm und reversibel sich vollziehen zu lassen, ist von Kirchhoff durch sog. isotherme Destillation gelöst worden.

Nehmen wir an, wir hätten zwei Flüssigkeiten A und B und von beiden eine Mischung, in welcher der Partialdruck von B gleich P ist. Der Dampfdruck der reinen Flüssigkeit B sei gleich P_0 . Wenn wir jetzt 1 Mol der Flüssigkeit B zu der Mischung hinzufügen, so wird dadurch der Partialdruck P der Mischung, falls ihre Menge sehr groß ist, nicht geändert. Wir lassen also, um die Mischung isotherm und reversibel zu vollziehen, 1 Mol der Flüssigkeit B isotherm und reversibel verdampfen genau in der gleichen Weise, wie wir dies bei der Besprechung der Verdampfungswärme (S. 419) beschrieben haben, indem wir langsam einen Kolben aus einem Zylinder hochheben, in welchem sich die Flüssigkeit befindet. Bei diesem Vorgang gewinnen wir die Arbeit:

$$A_1 = P_0 \cdot v_0 = RT,$$

wenn wir voraussetzen, daß sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält.

Der Dampfdruck der Mischung ist gleich P und unter diesem Druck P müssen wir den Dampf B wieder komprimieren, um den Vorgang isotherm und reversibel zu leiten. Wir dehnen deshalb den Dampf zunächst so aus, daß sein Druck P_0 herabsinkt auf P . Dabei gewinnen wir die Arbeit:

$$A_2 = \int_{P_0}^P p dv = RT \int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = RT [\ln v]_{v_0}^v = RT \left[\ln \frac{RT}{p} \right]_{P_0}^P = RT \ln \frac{P_0}{P}.$$

Schließlich komprimieren wir den Dampf unter dem Druck P und verbrauchen dafür die Arbeit:

$$A_3 = P \cdot v_1 = RT, \text{ da ja für 1 Mol Dampf } P_0 \cdot v_0 = P \cdot v_1 = RT \text{ ist.}$$

Der Erfolg dieser drei aufeinander folgenden Vorgänge ist, daß 1 Mol der Flüssigkeit B isotherm und reversibel zu einem großen Quantum der Mischung mit dem Partialdruck P hinzugemischt wurde. Hierbei wird insgesamt die Arbeit:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 = RT + RT \ln \frac{P_0}{P} - RT = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

gewonnen, und es muß sich die entsprechende Mischungswärme U berechnen lassen aus der Gleichung:

$$RT \ln \frac{P_0}{P} - U = T \frac{d}{dT} \left(RT \ln \frac{P_0}{P} \right).$$

Die Differenzierung ergibt:

$$\frac{d}{dT} \left(RT \ln \frac{P_0}{P} \right) = R \ln \frac{P_0}{P} + RT \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}$$

und infolgedessen

$$RT \ln \frac{P_0}{P} - U = RT \ln \frac{P_0}{P} + RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}$$

oder

$$U = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}.$$

Diese Formel gestattet, aus den Temperaturkoeffizienten des Dampfdrucks für die Flüssigkeit B und für die Mischung die Mischungswärme zu berechnen. Zugleich ersieht man aus ihrer Form, daß die Mischungswärme gleich ist der Differenz der Verdampfungswärmen beim Druck P_0 und beim Druck P .

Mittels isothermer Destillation lassen sich sehr zahlreiche Prozesse isotherm und reversibel vollziehen und dadurch dem zweiten Wärmesatz unterwerfen. Bei der Verallgemeinerung der Mischungsformel müßte berücksichtigt werden, daß P mit dem Gehalt an der Flüssigkeit B veränderlich ist, eine Korrektur, die rechnerisch ohne Mühe auszuführen ist. Besonders hervorheben wollen wir noch die Quellung. Auch hier muß sich, wie leicht zu verstehen ist, die Formel:

$$U = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}$$

ergeben, wo U die Quellungswärme, P_0 der Dampfdruck des reinen Wassers bei der Temperatur T und P der Dampfdruck der gequollenen Substanz ist. Auf S. 401 sahen wir, daß diese Quellungswärme nahezu gleich ist der maximalen Arbeit der Quellung, ein Ergebnis, dessen Bedeutung für die Thermodynamik des Muskels wir ebenfalls bereits beleuchtet haben.

Die Osmose.

Im folgenden wollen wir jetzt davon Gebrauch machen, daß die maximale Arbeit isothermer Vorgänge unabhängig vom Wege ist. Und zwar wollen wir diesen Satz benutzen, um die bereits früher (S. 159) auf anderem Wege gefundene Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck thermodynamisch abzuleiten.

Wenn wir nämlich eine verdünnte Lösung haben, so können wir ihr mittels isothermer Destillation eine geringe Menge des Lösungsmittels, es seien dx Mol, zuführen. Dabei wird die Arbeit:

$$dA = RT \ln \frac{p_0}{p} dx$$

gewonnen, wenn p_0 die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels, p die der Lösung bedeutet.

Es steht uns aber noch ein zweiter Weg zur Verfügung, auf welchem wir die Zufuhr von dx Mol Lösungsmittel zu der Lösung bewerkstelligen können. Und zwar benutzen wir dazu einen osmotischen Vorgang. Wir denken uns wiederum die Lösung in einem Zylinder eingeschlossen und darüber befindlich einen Stempel, der sie von reinem Lösungsmittel abtrennt. Dieser Stempel soll die Eigenschaft einer semipermeablen Membran haben und vollkommen durchlässig sein für das Lösungsmittel, aber undurchlässig für die gelöste Substanz. Infolgedessen wird auf ihn ein Druck wirken, der gleich ist dem osmotischen Druck P , und wenn wir den Stempel um eine kleine Strecke emporheben, so wird dabei die Arbeit $P dv$ gewonnen, wobei dv das Volum des durch den Stempel hindurchgetretenen Lösungsmittels bedeutet. Diese Arbeit ist ebenso wie bei der isothermen Destillation die maximale Arbeit, die bei dem betreffenden Vorgang erzielt werden kann, da sie isotherm und reversibel gewonnen wurde. Reversibel deshalb, weil es keine Mühe macht, den Stempel gegen den osmotischen Druck wieder um das Volum dv herabzupressen und weil dabei unter Aufwand der Arbeit $P dv$ das Volum dv des Lösungsmittels wieder von der Lösung getrennt wird. Voraussetzung ist nur, daß wir über eine semipermeable Wand von den verlangten Eigenschaften verfügen.

Beide maximale Arbeiten, die auf osmotischem Wege und die durch isotherme Destillation gewonnene, müssen aber die gleichen sein, falls gleiche Mengen des reinen Lösungsmittels zugeführt werden, und es ist also:

$$RT \ln \frac{p_0}{p} dx = P dv. \quad (a)$$

Um die gesuchte Beziehung zwischen osmotischem Druck P und Dampfdruck p zu erhalten, müssen wir dx und dv aus der Gleichung entfernen. Es sind nun dx Mol = $M_0 dx g$ Lösungsmittel und diese müssen andererseits gleich $s dv g$ sein, wenn s das spez. Gewicht, M_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels bedeutet. Daraus folgt:

$$M_0 dx = s dv \quad \text{oder} \quad dv = \frac{M_0}{s} dx.$$

Wird dieser Wert in Gleichung (a) eingesetzt, so erhalten wir:

$$R T \ln \frac{p_0}{p} dx = P \frac{M_0}{s} dx$$

oder

$$P = \frac{s}{M_0} R T \ln \frac{p_0}{p}. \quad (\text{b})$$

Um P in Atmosphären zu erhalten, setzen wir nach S. 90 für R 0,0821 ein und drücken das Volum des Lösungsmittels in Liter = 1000 ccm aus, so daß

$$dv = \frac{M_0}{1000 s} dx \text{ wird.}$$

Dann wird:

$$P = \frac{1000 s \cdot 0,0821 \cdot T}{M_0} \cdot \ln \frac{p_0}{p}.$$

Diese Formel gestattet, den osmotischen Druck einer Lösung, des Lösungsmittels vom spez. Gewicht s und Molekulargewicht M_0 aus dem Dampfdruck p der Lösung und dem des reinen Lösungsmittels p_0 bei der Temperatur T zu berechnen. Will man die relative Dampfdruckerniedrigung in unsere Formel einführen (S. 159), so erhält man, da näherungsweise:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \ln \frac{p + p_0 - p}{p} = \ln \left(1 + \frac{p_0 - p}{p} \right) = \ln \frac{p_0 - p}{p} = \frac{p_0 - p}{p}$$

ist:

$$P = \frac{1000 s \cdot 0,0821 \cdot T}{M_0} \cdot \frac{p_0 - p}{p}. \quad (\beta)$$

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung.

Aus Gründen, die wir früher erörtert haben, ist es vorzuziehen, statt der Dampfdruckerniedrigung die leicht beobachtbare Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung zu messen und die letzte Formel dementsprechend umzuändern. Dazu müssen wir statt der Dampfdrucke die Siedetemperaturen einführen mittels der Formel:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{R T^2}$$

oder integriert unter Voraussetzung von $\lambda = \text{Konstante}$

$$\ln p = \int \frac{\lambda}{R T^2} dT = -\frac{\lambda}{R T} + C.$$

Es ist nun der Dampfdruck p_0 des reinen Lösungsmittels, der der Siedetemperatur T der Lösung entspricht, erniedrigt worden auf den Atmosphärendruck B , bei dem die Lösung siedet. Diesem Druck B entspricht also der Siedepunkt T_0 des reinen Lösungsmittels, so daß wir erhalten:

$$\ln p_0 = -\frac{\lambda}{R T} + C,$$

$$\ln B = -\frac{\lambda}{R T_0} + C.$$

Folglich wird

$$\ln \frac{p_0}{B} = -\frac{\lambda}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right].$$

Mittels dieser Gleichung ist es uns möglich, die Dampfdrucke p_0 und B zu ersetzen durch T_0 und T .

Wir erhalten also aus Gleichung (β):

$$P = \frac{s}{M_0} \cdot R T \cdot \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{s T \lambda}{M_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

und, da

$$T \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{T}{T_0 T} (T - T_0) = \frac{t}{T_0}$$

ist, wo $T - T_0$ die Siedepunktserhöhung bezeichnet, so wird

$$P = \frac{s \lambda}{M_0 \cdot T_0} t. \quad (c)$$

Der osmotische Druck ist also proportional der Siedepunktserhöhung.

Schon früher sahen wir, daß eine ähnliche Formel für die Gefrierpunkts-erniedrigung gilt, nämlich:

$$P = \frac{s w}{M_0 \cdot T_0} t,$$

wo w die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels, s das spez. Gewicht, M_0 das Molekulargewicht, T_0 die Schmelztemperatur und t die Gefrierpunkts-erniedrigung bedeutet.

Andererseits sahen wir, daß die Gefrierpunkts-erniedrigung bedingt ist durch die Zahl der gelösten Moleküle, und zwar ist:

$$t = E \cdot \frac{m}{M}, \quad (d)$$

wo m das Gewicht der gelösten Substanz in 100 g Lösungsmittel, M ihr Molekulargewicht bedeutet. E ist die früher definierte molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung, die wir aus den beiden Gleichungen (c) und (d) müssen berechnen können. Es wird:

$$t = \frac{M_0 T_0 P}{s \cdot w} = E \frac{m}{M}$$

oder

$$E = \frac{M_0 \cdot T_0 \cdot P \cdot M}{s \cdot w \cdot m}.$$

Aus dieser Gleichung müssen wir noch alle jene Werte eliminieren, die nicht durch das Lösungsmittel als solches bedingt sind. Ist nun V das Volum des Lösungsmittels, in welchem 1 Mol Substanz gelöst ist, so muß nach den Gesetzen des osmotischen Druckes

$$P \cdot V = R T_0.$$

sein, so daß

$$E = \frac{M_0 \cdot R T_0^2}{w} \frac{M}{m \cdot V s}$$

wird.

Jetzt ist in $V \cdot s$ g Lösungsmittel 1 Mol Substanz und in 100 g Lösungsmittel $\frac{100}{V \cdot s}$ Mol Substanz gelöst. Es sollen aber auch in 100 g $\frac{m}{M}$ Mol gelöst sein, so daß wir erhalten:

$$\frac{100}{V \cdot s} = \frac{m}{M} \quad \text{oder} \quad \frac{M}{m \cdot V \cdot s} = \frac{1}{100}$$

und schließlich

$$E = \frac{M_0 \cdot R T_0^2}{100 w} = \frac{R T_0^2}{100 W},$$

wenn $W = \frac{w}{M_0}$ die Schmelzwärme des Lösungsmittels für 1 g bedeutet.

Dies ist die wichtige, von van't Hoff abgeleitete Formel für die molekulare Gefrierpunktniedrigung. Ihre ausgezeichnete Bestätigung durch die Erfahrung gehört zu den schönsten Erfolgen der Thermodynamik.

Das Gibbs-Thomsonsche Gesetz.

Hier ist nun auch der Ort, um die Ableitung des Gesetzes von Gibbs-Thomson nachzuholen, dessen wir uns früher schon in der Theorie der Adsorption bedient haben. Wir sahen, daß durch dieses Gesetz eine Beziehung zwischen der Größe der Adsorption eines Stoffes in einer Oberfläche und der Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration der Lösung hergestellt wird. Die Ableitung dieses Satzes geschieht am einfachsten, wenn wir einen isothermen Kreisprozeß betrachten, bei welchem durch Vergrößerung der Oberfläche aus der Lösung heraus Substanz in die Oberfläche getrieben, dann das Volumen vergrößert und infolge der dabei stattfindenden Konzentrationsänderung die Oberflächenspannung verändert, und schließlich die so erhaltene Änderung der Oberfläche und des Volumens wieder rückgängig gemacht wird. Die gesamte maximale Arbeit dieses Kreisprozesses muß dann gleich Null sein und eine wichtige Beziehung zwischen den in den Kreisprozeß eingehenden Größen, insbesondere zwischen der Änderung des osmotischen Drucks mit der Oberfläche und der Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration oder auch dem Volumen liefern.

Es sei eine Lösung vom Volumen v und der Oberfläche w gegeben. Die Oberflächenspannung dieser Lösung habe den Wert σ und der osmotische Druck den Wert p . Durch eine semipermeable Membran sei sie von reinem Lösungsmittel getrennt, so daß wir unter Gewinnung der maximalen Arbeit ihr Volumen vergrößern oder verkleinern können. Zunächst vergrößern wir die Oberfläche w um dw . Um diese Vergrößerung zu erzielen, muß die Arbeit $-\sigma dw$ geleistet werden. Andererseits aber wird dabei Substanz aus der Lösung in die neue Oberfläche befördert und infolgedessen deren osmotischer Druck p geändert. Er sei gleich $p + \frac{\partial p}{\partial w} dw$. Wenn wir jetzt das Volumen der Lösung bei Konstanthalten der Oberfläche vergrößern, so gewinnen wir dadurch die Arbeit $(p + \frac{\partial p}{\partial w} dw) dv$. Mit der Volumvermehrung ist aber eine Änderung der Oberflächenspannung σ verknüpft, da die Konzentration der Lösung infolge der Volumvermehrung geringer wird. Es sei σ zu $\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial v} dv$ geworden. Jetzt lassen

wir die Vergrößerung der Oberfläche und des Volumens wieder zurückgehen und gewinnen bei der Veränderung der Oberfläche um dw die Arbeit $\left(\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial v} dv\right) dw$.

Gleichzeitig mit der Verringerung der Oberfläche wird die frühere Adsorption wieder rückgängig gemacht und der osmotische Druck den alten Wert p erhalten, so daß zur Vollendung des Kreisprozesses die Arbeit $-p dv$ geleistet werden muß. Es sind also folgende Arbeiten gewonnen worden:

$$-\sigma dw \quad (1)$$

$$\left(p + \frac{\partial p}{\partial w} dw\right) dv \quad (2)$$

$$\left(\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial v} dv\right) dw. \quad (3)$$

$$-p dv. \quad (4)$$

oder

$$\frac{\partial p}{\partial w} dw dv + \frac{\partial \sigma}{\partial v} dw dv.$$

Da diese Arbeit insgesamt gleich Null sein muß, so folgt der S. 208 benutzte Satz:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial w}.$$

Die Phasenregel.

Die oben betrachtete Thermodynamik der Mischung stellt den Übergang zur Thermodynamik chemischer Reaktionen dar, einem Gebiet, das im Verlaufe der letzten Jahrzehnte eine außergewöhnliche Bereicherung erfahren hat. Ausgegangen ist dieser ganze Zweig der Forschung von den Untersuchungen Kirchhoffs, Horstmanns und vor allem Gibbs' und van't Hoff's, und zwar sind insbesondere die Grundlagen am vollständigsten von Gibbs bearbeitet worden, freilich in einer derart abstrakten und schwierigen Form, daß es langer Zeit bedurft hat, ehe sich die Gibbsschen Ansichten durchsetzen konnten.

Einer der wichtigsten Gibbsschen Begriffe ist der einer Phase. Wir haben schon früher in der Gleichgewichtslehre und in der Lehre von der Reaktionskinetik ständig mit diesem Ausdruck operiert und können uns deshalb auf die dort gegebenen Definitionen beziehen. Hier wollen wir uns zunächst einmal verständlich machen, daß nicht nur der Aggregatzustand einer Phase für ein chemisches System von Bedeutung ist, sondern daß auch ein eigentümlicher Zusammenhang zwischen der Zahl der Phasen, die ein System enthält, und seinem Gleichgewichtszustand bestehen muß.

Wir wollen uns den einfachsten Fall eines chemischen Systems vorstellen, der möglich ist, nämlich eine gasförmige, aus einem Stoff bestehende Phase, beispielsweise Wasserdampf. Der Zustand dieses Dampfes ist vollkommen bestimmt, falls wir wissen, welche Temperatur er besitzt und unter welchem Druck er steht. Wir können dies auch so ausdrücken, daß wir sagen: Der Zustand des Dampfes enthält zwei Freiheitsgrade, p und T , da wir sowohl p als auch T nach Belieben wählen können, vorausgesetzt natürlich, daß wir nicht das Existenzbereich des Dampfes überschreiten.

Sobald wir nun aber eine neue Phase, etwa flüssiges Wasser, zu dem System hinzufügen, ändert sich der Gleichgewichtszustand des Systems, und zwar wird, falls der Dampfdruck geringer war, als er dem Sättigungsdruck bei der herrschenden Temperatur entspricht, durch Verdampfen von Wasser stets der Sättigungsdruck sich einstellen. Es ist also bei gegebenem T der Druck p keineswegs mehr nach Belieben zu verändern, sondern solange die Phase des flüssigen Wassers zugegen ist, ist p durch T eindeutig bestimmt, und umgekehrt, wenn wir einen bestimmten Druck p erzielen wollen, dadurch T festgelegt. Das System hat demnach einen Freiheitsgrad verloren durch das Hinzutreten einer neuen Phase.

Es ist augenscheinlich, daß auch bei verwickelteren Systemen das gleiche gelten muß. So wird in einer beliebig zusammengesetzten Salzlösung die Konzentration eines bestimmten Bestandteiles, etwa des Kochsalzes, innerhalb weiter Grenzen variieren können. Sobald aber Kochsalz als Bodenkörper auftritt und damit eine neue Phase zu den bereits vorhandenen hinzukommt, ist die Konzentration des Kochsalzes eindeutig festgelegt als die Sättigungskonzentration unter den obwaltenden Bedingungen des Druckes, der Temperatur und der Konzentrationen der anderen Bestandteile der Phase.

Je mehr Phasen also vorhanden sind, um so geringer ist die Zahl der Freiheitsgrade des Systems, so daß man schließlich zu einer Anzahl von Phasen gelangen muß, bei der überhaupt keine Freiheit mehr möglich ist und alle Bedingungen, einschließlich Druck und Temperatur, festgelegt sind. Bewirkt so die Anzahl der Phasen eine Einschränkung der Freiheitsgrade des Systems, so muß umgekehrt die Zahl seiner unabhängigen Bestandteile eine Erhöhung der Freiheitsgrade bewirken. Denn offenbar läßt sich das System vielfältiger zusammensetzen, wenn es aus vielen, als wenn es nur aus wenigen Komponenten besteht. In voller Allgemeinheit hat Gibbs die Beziehung zwischen der Zahl der Bestandteile α , der Zahl der Phasen β und der Zahl der Freiheitsgrade F ausgedrückt durch die Formel:

$$\alpha + 2 = \beta + F.$$

Dies ist die Gibbssche Phasenregel.

Ihre Ableitung wird sich am einfachsten gestalten, wenn wir die Änderung der Energie des Systems im Gleichgewichtszustand unter der Voraussetzung betrachten, daß die gesamte Entropie unverändert bleibt. Es kann dann nämlich die Energie, welche Änderungen wir uns auch immer vorgenommen denken, nicht mehr kleiner werden, sondern für jede virtuelle Änderung muß die Energie die gleiche bleiben oder größer werden, d. h. eine wirkliche Änderung des Systems ist ausgeschlossen, da die Energie des Systems von selbst nicht größer werden kann. Die Energie ist also im Gleichgewichtszustand bei konstanter Entropie ein Minimum oder $\delta E = 0$. Welches sind nun bei einer chemischen Änderung die Variablen, von denen die Energie abhängig ist? Zunächst schreiben wir $dE = T dS - p dv$ (S. 420), wo S die Entropie und v das Volumen bedeutet. Weiter aber wird die Energie einer jeden einzelnen der β -Phasen abhängig sein von der Menge der in ihr enthaltenen α -Stoffe, und zwar wird die Änderung der Energie für jeden einzelnen Stoff gleich $\frac{\partial E}{\partial m_1} dm_1 = \mu'_1 dE$ sein, wo wir mit μ'_1 das „chemische Potential“ des Stoffes m_1 in der ersten Phase bezeichnen. Wenn wir dann mit $m_1, m_2 \dots m_\alpha$ die α verschiedenen Stoffe bezeichnen und durch die Strichelung andeuten, auf welche der β -Phasen sich jeder Ausdruck bezieht, so erhalten wir für die einzelnen Phasen:

Mehrfache Punkte und vollständige Gleichgewichte.

Die Phasenregel dient dazu, um sich mit ihrer Hilfe über die Natur der möglichen Gleichgewichtszustände eines Systems zu unterrichten und dadurch, zumal in komplizierten Fällen, einen Leitfaden zu haben, der die Natur dieser Gleichgewichte zu durchschauen gestattet.

Ist die Zahl der Phasen β um 2 größer als die Zahl der unabhängigen Bestandteile, so ist $\alpha + 2 = \beta$, und die Zahl der Freiheitsgrade muß gleich Null sein. Es ist also die Gesamtheit der Variablen bei dieser Zahl der Phasen bestimmt. Nicht nur die Zusammensetzung jeder Phase ist eindeutig festgelegt, sondern ebenfalls Druck und Temperatur. Das bedeutet aber, daß $\alpha + 2$ Phasen nur möglich sind in singulären Punkten, und zwar spricht man von dreifachen, vierfachen usw. Punkten, je nachdem sich in ihnen drei, vier oder mehr Phasen vereinigen. Besteht das System nur aus einem unabhängigen Bestandteil, z. B. aus Wasser, so besitzt es einen dreifachen Punkt. Beim Wasser liegt er bei $273 + 0,0075^\circ$ und 4,57 mm Druck. In diesem Punkte, und nur in diesem, sind die drei Phasen Eis, Wasser und Wasserdampf koexistent. Sobald wir uns aber von ihm entfernen, muß notwendig eine der Phasen verschwinden und an Stelle des dreiphasigen ein zweiphasiges System treten. Welche Phase verschwindet, hängt natürlich ganz davon ab, in welcher Richtung wir uns von dem mehrfachen Punkt entfernen. Lassen wir die Temperatur tiefer sinken, so wird das System aus Eis und Wasserdampf, lassen wir sie steigen, so wird es aus flüssigem Wasser und Wasserdampf bestehen.

Man pflegt zur besseren Übersicht Zustandskurven zu zeichnen, in denen man als Abszisse die Temperatur T und als Ordinate den Druck p verwendet. Für Wasser erhalten wir dann das Bild der Abb. 104. AB gibt hier die Kurve an, auf welcher flüssiges Wasser und Wasserdampf koexistent sind. Auf AC sind Flüssigkeit und Eis und auf AD Eis und Wasserdampf koexistent. In A stoßen alle drei Kurven zusammen. In ihm also sind drei Phasen koexistent, und A repräsentiert den oben beschriebenen dreifachen Punkt des aus Wassermolekülen gebildeten Systems.

Auf den Kurven AB , AC und AD sind $\alpha + 1$ Phasen vorhanden, und demnach ist auf ihnen die Zahl der Freiheitsgrade $F = 1$. Wir können also auf diesen Kurven über eine Variable nach Belieben verfügen. Beim Wasser ist uns dies aus der Erfahrung sehr wohl bekannt. Auf AB bestimmen wir z. B. irgendeinen Temperaturpunkt, wodurch dann der zugehörige Druck des Wasserdampfes festgelegt ist. Und umgekehrt kann ein bestimmter Dampfdruck nur bei einer einzigen Temperatur des Wassers eintreten. Solche Gleichgewichte nennen wir vollständige heterogene Gleichgewichte. Sie sind vollständig charakterisiert durch eine willkürlich festzustellende Variable. Vom Standpunkt aber des Phasengesetzes aus können wir sagen: daß ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht dann vorliegt, wenn die Zahl der Phasen um eins größer ist als die Zahl der unabhängigen Bestandteile.

Gerade diese Anwendung dürfte die wichtigste sein, welche die Phasenlehre bisher gefunden hat. Ihr Wert tritt natürlich bei den verwickelteren Systemen in höherem Maße hervor als bei den Systemen erster Ordnung, die nur aus einem unabhängigen Bestandteil bestehen. Große Dienste hat die

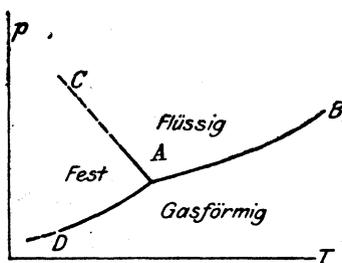


Abb. 104.

Phasenlehre vor allem geleistet bei den Untersuchungen van 't Hoff's über die Bildung der ozeanischen Salzlager, bei denen es darauf ankommt, die Existenzbedingungen der verschiedenartigen Doppelsalze festzustellen.

Bei einem System zweiter Ordnung, bestehend aus zwei unabhängigen Bestandteilen, ergibt sich ein Kurvenbild wie in Abb. 105.

Der Kurven des vollständigen heterogenen Gleichgewichtes wird es vier geben, die sich in A zu einem vierfachen Punkt vereinigen. Auf jeder der Kurven sind drei Phasen koexistent. Derartige Systeme sind uns in großer Anzahl bekannt. Jede Salzlösung gehört dazu, jede Mischung zweier Flüssigkeiten, die sich, wie Äther und Wasser, nicht unbegrenzt miteinander vermischen. So sind bei einem System Äther-Wasser bei Zimmertemperatur im allgemeinen drei Phasen vorhanden, so daß das System in vollständigem heterogenen Gleichgewicht ist. Bei einer bestimmten Temperatur ist die Zusammensetzung aller Phasen, der Gehalt des Wassers an Äther, der des Äthers an Wasser und der des Dampfes an beiden eindeutig bestimmt.

Wie nun aber, wenn eine Phase verschwindet, wenn also aus α -Bestandteilen nur α -Phasen gebildet werden? Die Phasenregel sagt uns, daß dann zwei Freiheitsgrade verfügbar sind. Auch dies ist uns bei einfachen Systemen gut bekannt. Beim Wasser ist ein einphasiges System nur als Dampf möglich, und der Zustand des Dampfes ist durch die Angabe der Temperatur allein noch nicht hinreichend bestimmt, vielmehr müssen wir in diesem Falle auch noch wissen, unter welchem Druck der Wasserdampf steht. Verschwindet in unserem Beispiel zweiter Ordnung die Phase des flüssigen Äthers, so daß nur noch zwei Phasen vorhanden sind, Wasser, das Äther enthält, und eine Dampfphase aus Wasser- und Ätherdampf, so sind ebenfalls zwei Variable nötig, um uns den Zustand des Systems kennen zu lehren. Wählen wir T und p als freie Variable, so wird dadurch die Zusammensetzung der beiden Phasen festgelegt. Im einzelnen besagt dies, daß bei einer bestimmten Temperatur nur dann ein bestimmter Dampfdruck des Systems möglich ist, wenn der Gehalt des Wassers an Äther ein ganz bestimmter ist. Es hindert uns aber nichts, und in der Praxis findet diese Wahl sogar häufiger statt, die Temperatur und die Konzentration des Äthers im Wasser als die beiden freien Variablen zu betrachten, wodurch dann der Dampfdruck des Systems bestimmt ist.

Je mehr unabhängige Bestandteile vorliegen, um so mehr Konzentrationen müssen wir aber festlegen, um den Zustand eines zweiphasigen Systems zu fixieren. Es dürfte klar sein, wie wertvoll bei Gleichgewichten dritter und höherer Ordnung der allgemeine naturgesetzliche Zusammenhang ist, den uns die Phasenregel über die Zahl der Bestandteile, der Phasen und der Freiheitsgrade an die Hand gibt.

Die maximale Arbeit unvollständiger Reaktionen. Das Gesetz der Massenwirkung, abgeleitet nach van 't Hoff.

Die Gebiete zwischen den Kurven des vollständigen Gleichgewichtes sind die Existenzgebiete für die unvollständigen Gleichgewichte, bei denen also α -Bestandteile höchstens α Phasen bilden. So ist in Abb. 104 $D A B$ das

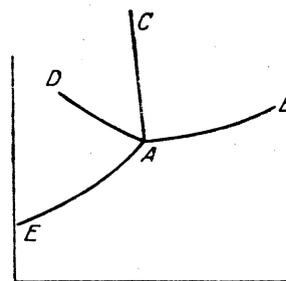


Abb. 105.

Gebiet des Wasserdampfes, CAB das des flüssigen Wassers und CAD das des Eises.

Beim Überschreiten einer Grenzkurve tritt statt einer verschwindenden eine neue Phase auf, und wir haben bereits früher gesehen, daß die bei diesem Vorgang entwickelte Reaktionswärme sich mit Hilfe des zweiten Wärmesatzes aus der maximalen Arbeit berechnen läßt. Es ist allgemein $Q = T \frac{dA}{dT}$, und da die maximale Arbeit $A = pV$ ist, so wird $Q = T V \frac{dp}{dT}$.

Im Falle des vollständigen Gleichgewichtes macht es nun keine Schwierigkeiten, diese Gleichung anzuwenden, da für jede Temperatur der Druck nur ein bestimmter sein kann und deshalb die maximale Arbeit bei isothermem Verlauf sich mühelos als $p \cdot V$ berechnen läßt. Sowohl bei der Verdampfung einer Flüssigkeit wie auch an einigen anderen Beispielen haben wir derartige Vorgänge bereits des näheren besprochen, und es bleibt uns nur übrig zu fragen, wie sich die thermodynamische Behandlung des unvollständigen Gleichgewichtes im Anschluß an den zweiten Wärmesatz durchführen läßt.

Worin liegen die Schwierigkeiten begründet, die sich einer solchen Anwendung in höherem Maße als bei dem vollständigen Gleichgewichte entgegenstellen? Eben darin, daß wir es nicht wie dort mit konstantem Gasdruck oder konstantem osmotischen Druck zu tun haben, und daß infolgedessen die Berechnung der maximalen Arbeit zunächst undurchführbar erscheint. Denn das unvollständige Gleichgewicht ist, wie wir bei der Besprechung des Massenwirkungsgesetzes gesehen haben, dadurch charakterisiert, daß der Dampfdruck oder osmotische Druck der einzelnen Bestandteile abhängig ist von dem gegenseitigen Massenverhältnis. Von diesen Drucken aber hängt, wie leicht ersichtlich, die maximale Arbeit, die bei einem chemischen Prozeß zu gewinnen ist, ab. Nun aber wissen wir, daß die maximale Arbeit bei einem isotherm geleiteten Prozeß unabhängig vom Wege ist. Wenn wir also eine Reaktion sich in der Weise vollziehen lassen, daß wir die reagierenden Körper isotherm und reversibel in eine Phase hineindestillieren lassen, in der sich in bezug auf die Reaktion ein unvollständiges Gleichgewicht eingestellt hat, und wenn wir weiterhin die entstehenden Körper, wiederum isotherm und reversibel, aus dieser Phase herausdestillieren lassen, so wird die gewonnene maximale Arbeit unabhängig von den Einzeldrucken der Stoffe in der Zwischenphase sein müssen.

Um dies deutlich zu machen, nehmen wir an, daß n Moleküle des Stoffes A sich mit m Molekülen des Stoffes B zu r Molekülen D vereinigen. Nach van 't Hoff denken wir uns nun eine Zwischenphase, die nur den Zweck hat, die isotherme und reversible Leitung der Reaktion ausführbar zu machen. Die Reaktionsgleichung lautet dann



In dieser Zwischenphase habe sich ein Gleichgewicht eingestellt, und zwar seien im Gleichgewichtszustand die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile C_A , C_B und C_D . Außerhalb der Zwischenphase seien die Konzentrationen C_α , C_β , C_δ . Wenn wir uns jetzt vorstellen, daß n Mole des Stoffes A und m Mole des Stoffes B isotherm und reversibel in die Zwischenphase hineindestillieren und daß gleichzeitig, also ohne daß die Zwischenphase ihre Zusammensetzung ändert, r Mole D herausdestillieren, so haben sich insgesamt n Mole A mit m Molen B isotherm und reversibel zu r Molen D vereinigt, und es muß sich

aus der isothermen Destillation die bei der Vereinigung erzielbare maximale Arbeit berechnen lassen.

Um 1 Mol des Stoffes A von der „Außen“konzentration C_α auf die Konzentration C_A der Zwischenphase zu bringen, müssen wir zunächst A isotherm und reversibel verdampfen. Dabei gewinnen wir die Arbeit $A_1 = p_\alpha \cdot V_\alpha$ unter der Voraussetzung, daß p_α sich durch die Verdampfung nicht ändert. Es genügt dazu, daß die A enthaltende Außenphase groß ist gegenüber der verdampfenden Menge A .

Weiter müssen wir jetzt A vom Druck p_α auf den Druck p_A bringen, welcher der Konzentration C_A der Zwischenphase entspricht. Wir erhalten dafür (vgl. S. 426)

$$A_2 = R T \ln \frac{p_\alpha}{p_A} = R T \ln \frac{V_A}{V_\alpha},$$

wo V das Volumen bezeichnet, das 1 Mol des Stoffes A enthält. Schließlich müssen wir A unter dem Druck p_A in die Zwischenphase hineinpresse, wozu wir die Arbeit

$$A_3 = p_A \cdot V_A$$

anwenden. Insgesamt haben wir also bei der Überführung von 1 Mol A in die Zwischenphase die Arbeit

$$A = R T \ln \frac{V_A}{V_\alpha} + p_\alpha \cdot V_\alpha - p_A \cdot V_A$$

gewonnen. Setzen wir nun voraus, daß es sich um verdünnte Lösungen oder geringe Dampfdrucke handelt, so wird

$$p_\alpha \cdot V_\alpha = p_A \cdot V_A = R T.$$

Und da weiterhin die Konzentrationen sich umgekehrt verhalten wie die Volumina, so wird

$$\frac{V_\alpha}{V_A} = \frac{C_A}{C_\alpha}.$$

Also erhalten wir die Gleichung:

$$A = R T \ln \frac{C_\alpha}{C_A}.$$

Und für die Überführung von n Molen A in die Zwischenphase die Arbeit:

$$A_A = n R T \ln \frac{C_\alpha}{C_A} = R T \ln \left(\frac{C_\alpha}{C_A} \right)^n.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es leicht, die maximale Arbeit der gesamten Reaktion zu berechnen. Denn die Arbeit, um m Mole B in die Zwischenphase zu bringen, wird sein

$$A_B = m R T \ln \frac{C_\beta}{C_B} = R T \ln \left(\frac{C_\beta}{C_B} \right)^m.$$

Ferner die Arbeit, um die r Mole des Reaktionsproduktes D aus der Zwischenphase, in der sie die Konzentration C_δ haben, zu entfernen und auf die Konzentration C_D zu bringen:

$$A_D = - r R T \ln \frac{C_\delta}{C_D} = - R T \ln \left(\frac{C_\delta}{C_D} \right)^r.$$

Die Arbeit der gesamten Reaktion ist demnach:

$$A = A_A + A_B - A_D = n R T \ln \frac{C_\alpha}{C_A} + m R T \ln \frac{C_\beta}{C_B} - r R T \ln \frac{C_\delta}{C_D} = \\ R T \ln \frac{C_D^r}{C_A^n \cdot C_B^m} + R T \ln \frac{C_\alpha^n \cdot C_\beta^m}{C_\delta^r}.$$

Die maximale Arbeit ist also abhängig von den äußeren Konzentrationen C_α , C_β und C_δ . Von den Konzentrationen der Zwischenphase kann sie aus den oben erörterten Gründen jedoch nicht abhängig sein, da es für den ganzen Verlauf des geschilderten Prozesses nur von Bedeutung ist, daß die Zwischenphase im Gleichgewicht sich befindet, nicht aber, ob z. B. C_A groß oder klein ist. Es

folgt also, daß $\ln \frac{C_A^n \cdot C_B^m}{C_D^r}$ eine Konstante sein muß oder auch

$$\frac{C_A^n \cdot C_B^m}{C_D^r} = K.$$

Im Zähler befinden sich hier die Konzentrationen der linken Seite der Reaktionsgleichung, im Nenner die der rechten Seite, mit anderen Worten, wir haben aus der Berechnung der maximalen Arbeit thermodynamisch das Massenwirkungsgesetz abgeleitet, als Folgerung des Satzes, daß die maximale Arbeit eines isothermen Prozesses unabhängig ist vom Wege.

Die Reaktionsisochore.

Auf die soeben benutzte maximale Arbeit wenden wir jetzt den zweiten Wärmesatz an.

Die maximale Arbeit der Reaktion war:

$$A = R T \ln K + R T \ln \frac{C_\alpha^n \cdot C_\beta^m}{C_\delta^r}.$$

Wenn wir uns die Reaktion vollzogen denken, indem wir von reinen Stoffen ausgehen und wieder reine Stoffe gewinnen, so werden sämtliche „äußere“ Konzentrationen C_α , C_β , C_δ gleich 1 und da $\ln 1 = 0$ ist, so wird

$$A = R T \ln K.$$

In diesem Falle steht also die maximale Arbeit in einer sehr einfachen Beziehung zu der Gleichgewichtskonstante K , ein Ergebnis, das, wie wir sehen werden, von der größten Tragweite ist für die Thermodynamik chemischer Reaktionen.

Da $A - U = T \frac{dA}{dT}$ ist, so wird

$$R T \ln K - U = T \frac{d(R T \ln K)}{dT} = T \cdot R \ln K + R T^2 \cdot \frac{d \ln K}{dT}$$

$$\left(\text{wegen } \frac{d(R T \ln K)}{dT} = R \ln K + R T \frac{d \ln K}{dT} \right).$$

Folglich wird

$$U = - R T^2 \frac{d \ln K}{dT},$$

eine Gleichung, mit deren Hilfe es möglich ist, die Reaktionswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten oder umgekehrt, aus der Reaktionswärme diesen Temperaturkoeffizienten zu berechnen.

Man nennt diese Gleichung nach Nernst die Reaktionsisochore, da sie sich auf konstantes Volum bezieht. Hinzufügen wollen wir noch, daß U die Änderung der Gesamtenergie, d. h. die Reaktionswärme ohne Leistung äußerer Arbeit, bezeichnet. Wo diese also mitgemessen wird, muß sie besonders berücksichtigt werden.

Das Prinzip von Le Chatelier.

Unsere erste Anwendung soll eine qualitative sein, hauptsächlich deshalb, weil das gewonnene Ergebnis uns mancherlei Aufklärung über biologische Reaktionen verschaffen wird. Aus der Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{U}{RT^2}$$

folgt, daß die Gleichgewichtskonstante sich nur wenig mit der Temperatur ändert, sobald die Reaktionswärme U einen geringen Betrag hat. Es treten dann also durch Temperaturschwankungen nur geringe Änderungen in der Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches ein. Nun sahen wir oben, daß alle hydrolytischen und damit die Mehrzahl der fermentativen Reaktionen unter geringer Wärmetönung verlaufen und deshalb unter die hier erörterte Gruppe gehören. Dies ist aber biologisch von nicht zu unterschätzender Bedeutung, da nämlich infolge der nahezu vollständigen Unabhängigkeit des Gleichgewichtes gegenüber Temperaturschwankungen die Konstanz des „Zellmilieus“ in hohem Grade gewahrt bleibt. Nehmen wir, um uns dies zu verdeutlichen, einmal an, die hydrolytischen Reaktionen hätten einen hohen Temperaturkoeffizienten des Gleichgewichtes. Dann würde, insbesondere bei den Kaltblütern, die Zusammensetzung ihrer Körperflüssigkeiten, z. B. der Gehalt an Spaltprodukten des Eiweiß oder der Kohlehydrate, erheblich mit der Temperatur sich ändern. Daß die Organismen auch für diese Schwankungen, ebenso wie für manche andere, geeignete Selbstregulationen zu schaffen imstande wären, unterliegt ja wohl keinem Zweifel. Aber andererseits ist es eine wichtige Tatsache, daß die geringe Wärmetönung der hydrolytischen Reaktionen den Organismen überhaupt die Schwierigkeiten eines mit der Temperatur wechselnden Zellmilieus erspart und ihnen von vorneherein eine konstante Zusammensetzung der die Zellen und Gewebe umspülenden Flüssigkeiten garantiert.

In qualitativer Hinsicht gestattet die Gleichung der Reaktionsisochore noch erheblich weiter führende Schlüsse. Wenn die Reaktionswärme U positiv ist, die Reaktion



also von links nach rechts unter Wärmeentwicklung verläuft, so wird die Konstante K mit steigender Temperatur kleiner. Und da nun im Zähler von K die Konzentrationen der rechten Seite, im Nenner aber die der linken Seite stehen, so bedeutet dies, daß mit steigender Temperatur die Gleichung von rechts nach links verläuft, in dem Sinne also, daß Wärme absorbiert wird. Bei negativem U hingegen wird K bei Temperaturerhöhung steigen und demnach die Reaktion sich von links nach rechts verschieben, ebenfalls wieder unter Wärmeabsorption. Man kann zusammenfassend sagen, daß bei Erhöhung der Temperatur eines auf konstantem Volum gehaltenen chemi-

schen Systems stets eine Verschiebung des Gleichgewichtes in dem Sinne eintritt, daß Wärme absorbiert wird.

Auch bei Änderungen des Druckes läßt sich ein ganz analoger Satz beweisen. Wenn nämlich ein chemisches System bei konstanter Temperatur einem erhöhten Drucke ausgesetzt wird, so geht die Gleichgewichtsverschiebung so vor sich, daß Volumverminderung eintritt. Wenn also z. B. Salmiak sich in NH_3 und HCl dissoziiert unter Vermehrung des Volums, so wird durch Erhöhung des Druckes die Dissoziation unter Volumverminderung zurückgedrängt. Und ist umgekehrt eine Reaktion mit Volumverminderung verknüpft, wie z. B. das Schmelzen des Eises, so wird Erhöhung des Druckes fördernd darauf wirken.

Sowohl gegenüber der Temperatur- wie auch der Druckänderung sucht also das chemische System gleichsam der Änderung auszuweichen, indem es in dem einen Fall Wärme, in dem andern, wenn man so sagen will, Druck absorbiert. Auf diese Analogie des Verhaltens hat zuerst Le Chatelier hingewiesen. Interessant ist sie deshalb, weil in der Physik Gesetze von ähnlicher Form mehrfach bekannt sind. So besagt in der Elektrodynamik die Lenzsche Regel, daß bei Annäherung zweier Stromkreise ein Induktionsstrom in der Richtung entsteht, daß er abstoßend wirkt und daß umgekehrt bei Entfernung die induzierten Ströme anziehend aufeinander wirken. Diese Analogien sind keineswegs rein formaler Natur. Helmholtz hat gezeigt, daß derartige Gesetze sich aus den allgemeinen energetischen Beziehungen ableiten lassen, insbesondere aus dem Prinzip der kleinsten Wirkung, dem die Gesetze der Elektrodynamik ebenso unterworfen sind wie die Gesetze der Mechanik und der Thermodynamik. Es möge genügen, auf diese Untersuchungen hinzuweisen, da eine nähere Ausführung uns zu weit von unserer eigentlichen Aufgabe entfernen würde.

Quantitative Anwendungen der Reaktionsisochore.

Die Reaktionsisochore $U = -R T^2 \frac{d \ln K}{dT}$ ist an zahlreichen Beispielen auf ihre quantitative Gültigkeit geprüft worden, indem man aus den Gleichgewichtskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen die Wärmetönung der betreffenden Reaktion berechnet und mit der calorimetrischen Messung verglichen hat. Für diese Rechnung ist es aber vorher nötig, die Gleichung zu integrieren. Es ist

$$d \ln K = - \frac{U}{R T^2} dT.$$

Wir integrieren unter der Voraussetzung, daß innerhalb des betrachteten Intervalles T_2 bis T_1 die Wärmetönung U konstant bleibt. Dann wird:

$$[\ln K]_1^2 = - \frac{U}{R} \int_1^2 \frac{dT}{T^2} = - \frac{U}{R} \left[- \frac{1}{T} \right]_1^2 = \frac{U}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

oder

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

und

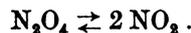
$$U = \frac{1,991 \cdot (\ln K_2 - \ln K_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{1,991 \cdot T_1 \cdot T_2 (\ln K_2 - \ln K_1)}{T_1 - T_2}.$$

Hier ist U die Wärmetönung der Reaktion gemessen in Calorien. Wir wollen sofort eine Anwendung dieser Gleichung auf die Lösungswärme einer Substanz machen. Zuvor aber wollen wir auch hier die Betrachtungsweise Le Chateliers anwenden. Wir wissen nämlich, daß bei der Mehrzahl der Stoffe die Lösungswärme negativ ist, da es der Zufuhr von Wärme bedarf, um sie aufzulösen. Als Gleichgewichtskonstante für eine Temperatur T ergibt sich die Konzentration c der gesättigten Lösung. Nach dem Prinzip von Le Chatelier muß bei negativem U die Löslichkeit c mit der Temperatur steigen. Findet aber die Lösung unter Wärmeentwicklung statt, so können wir umgekehrt schließen, daß die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. In der Praxis wird man, da die Wärmeentwicklung selten sehr groß ist, auf diesen letzteren Fall meistens dadurch aufmerksam, daß eine in der Kälte gesättigte Lösung beim Erhitzen Krystalle ausscheidet, die sich bei der Abkühlung wieder lösen. Dies ist u. a. beim Calciumsalz der Glycerinphosphorsäure der Fall.

Wir sagten schon, daß K gleich der Sättigungskonzentration c ist, wobei aber stets vorausgesetzt ist, daß die Lösung auch im Sättigungszustande als verdünnt zu betrachten ist und die van t'Hoff'schen Gesetze für sie gelten. Wir müssen c_1 und c_2 für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 kennen. van 'tHoff hat für Bernsteinsäure gefunden, daß sie in Wasser bei der absoluten Temperatur $T_1 = 273^\circ$ eine Sättigungskonzentration $c_1 = 2,88$ und bei $T_2 = 281,5^\circ$ die Konzentration $c_2 = 4,22^\circ$ hat. Daraus ergibt sich als Lösungswärme:

$$U = - \frac{1,991 \cdot 273 \cdot 281,5 (\ln 4,22 - \ln 2,88)}{8,5} = - 6900 \text{ cal.}$$

Die calorimetrische Messung Berthelots ergab den Wert $- 6700$ cal. Als weiteres Beispiel wählen wir die Dissoziation von Stickstofftetroxyd nach der Gleichung



Hier ist $K = \frac{c_2}{c_1}$, wo c_1 die Konzentration des N_2O_4 , c_2 die des NO_2 bedeutet.

Im Volum v sei 1 Mol enthalten, und zwar seien im Gleichgewicht x Mole N_2O_4 dissoziiert. Dann ist $c_1 = \frac{1-x}{v}$ und $c_2 = \frac{2x}{v}$, so daß wird:

$$K = \frac{4x^2}{v^2} \cdot \frac{v}{1-x} = \frac{4x^2}{v(1-x)}.$$

Es folgt also:

$$U = \frac{1,991 \cdot T_1 \cdot T_2 \left(\ln \frac{x_2^2}{(1-x_2)v_2} - \ln \frac{x_1^2}{(1-x_1)v_1} \right)}{T_1 - T_2}.$$

Der Dissoziationsgrad x läßt sich nun leicht aus der Dampfdichte berechnen. Die Dichte von N_2O_4 ist gleich 3,179, bezogen auf Luft. Werden nun x Mole N_2O_4 umgewandelt in $2x$ Mole NO_2 , so ist das Volum von 1 vergrößert auf $1+x$ und dementsprechend die Dichte D vermindert auf

$$\frac{3,179}{1+x} = D, \text{ woraus sich ergibt } x = \frac{3,179 - D}{D}. \quad (1)$$

Es bleiben uns nur noch die Volumina v_2 und v_1 zu berechnen, die ein Mol Substanz enthalten. 1 Mol eines idealen Gases ist in $0,0821 T$ Litern enthalten

(vgl. S. 90). Nun aber ist das Volum umgekehrt proportional der Dichte, so daß wir für v_1 erhalten:

$$0,0821 \cdot T \cdot \frac{3\,179}{D_1} \quad \text{und} \quad v_2 = 0,0821 \cdot T \cdot \frac{3,179}{D_2}.$$

Es wird folglich:

$$\begin{aligned} & \ln \frac{x_2^2}{(1-x_2)v_2} - \ln \frac{x_1^2}{(1-x_1)v_1} \\ &= \ln \frac{x_2^2 \cdot D_2}{(1-x_2) \cdot 0,0821 \cdot T_2 \cdot 3,179} \cdot \frac{(1-x_1) \cdot 0,0821 \cdot T_1 \cdot 3,179}{x_1^2 D_1} \\ &= \ln \frac{x_2^2}{(1-x_2)} \cdot \frac{(1-x_1)}{x_1^2} \cdot \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} = \ln \frac{x_2^2(1-x_1) \cdot T_1}{x_1^2(1-x_2) \cdot T_2}. \end{aligned}$$

Wenn wir also mit Hilfe der Formel (1) aus der Dichte D den Dissoziationsgrad x berechnen, und zwar für zwei verschiedene Temperaturen, so haben wir alle Daten, um die Dissoziationswärme U zu bestimmen.

Deville und Troost haben die nötigen Beobachtungen ausgeführt. Sie fanden für:

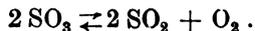
$$\begin{aligned} T_1 &= 273^\circ + 26,7^\circ & D_1 &= 2,65 & x_1 &= 0,1996. \\ T_2 &= 273^\circ + 111,3^\circ & D_2 &= 1,65 & x_2 &= 0,9267. \end{aligned}$$

Mit diesen Werten berechnet sich $U = -12\,900$ cal., während die Beobachtung $U = -12\,500$ ergeben hat.

Es sei auch hier nochmals betont, daß U die Wärmetönung der Reaktion ohne Leistung äußerer Arbeit bedeutet.

Es dürfte aus den beiden angeführten Beispielen bereits zur Genüge hervorgehen, von welcher Tragweite die Reaktionsisochore ist. Besonders wird sie in solchen Fällen Anwendung finden, in denen die calorimetrische Messung einer Wärmetönung undurchführbar ist. Stets wird es genügen, für zwei verschiedene Temperaturen den Stand des Gleichgewichtes zu kennen.

Wie solche Rechnungen im einzelnen durchgeführt werden, haben wir an dem Beispiel der Dissoziation des Stickstofftetroxydes gesehen. Es handelt sich dabei um ein Gleichgewicht im homogenen System. Ähnlich gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ergibt sich bei der technisch wichtigen Dissoziation des Schwefelsäureanhydrides in Schwefeldioxyd und Sauerstoff nach der Formel:



Die für homogene Gasreaktionen geltenden Formeln lassen sich, wie stets, sofort auch auf verdünnte Lösungen übertragen. Bei einer einfachen Dissoziation eines gelösten Stoffes in zwei Komponenten ist dieselbe Gleichung anwendbar, die wir für die Dissoziation des Stickstofftetroxydes entwickelt haben. Hiervon sind Anwendungen gemacht worden auf die elektrolytische Dissoziation von Säuren, deren Betrag gemessen wurde durch die Leitfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen. Es hat sich ergeben, daß z. B. bei der Dissoziation der Flußsäure mit steigender Temperatur die Dissoziation abnimmt und demnach die Dissoziation unter Wärmeentwicklung verläuft, im Gegensatz zu der Dissoziation der meisten Gase, wie N_2O_4 , NH_4Cl usw.

Auch auf heterogene Systeme läßt sich die Reaktionsisochore anwenden. Bei der Lösung der Bernsteinsäure haben wir bereits einen Fall betrachtet.

Ähnlich einfach ist z. B. die Dissoziation von Calciumcarbonat $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$. Hier ist die Gleichgewichtskonstante gleich dem Dissoziationsdruck der entwickelten Kohlensäure, so daß wir erhalten:

$$K = p \quad \text{und} \quad \frac{d \ln p}{dT} = -\frac{U}{RT^2},$$

eine Gleichung, die in Form und Bedeutung vollkommen der Clapeyron-Clausius'schen Formel für die Verdampfungs- und Sublimationswärme gleicht.

Das Maß der Affinität.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die Bedeutung der Reaktionsisochore zu erläutern. Diese Bedeutung ist deshalb so groß, weil die maximale Arbeit in einer einfachen Beziehung zur Gleichgewichtskonstante K steht und dadurch die Sätze der Thermodynamik anwendbar werden auf die Berechnung chemischer Gleichgewichte.

Hier nähern wir uns nun einer Frage, die, seit altersher fesselnd für alle, die sich mit der Theorie chemischer Reaktionen befaßt haben, neuerdings eine im Prinzip wenigstens vollständige Lösung gefunden hat: Die Messung chemischer Affinitätskräfte.

Bei unseren Ausführungen über die chemischen Verwandtschaftskräfte haben wir früher (S. 300) gesehen, daß zahlreiche Theorien über das Wesen dieser Kräfte aufgestellt wurden, ohne daß jedoch irgendeine dieser Theorien sich zu allgemeiner Anerkennung durchringen konnte. Es ist nun aber, um die chemischen Kräfte zu messen, keineswegs erforderlich, daß wir ein klares Bild über ihre Natur besitzen. Ist es ja doch auch möglich, elektrisch oder magnetisch Kräfte zu messen, ohne über ihr Wesen näher unterrichtet zu sein. Auch bei der Schwerkraft liegen die Verhältnisse im Grunde nicht anders, und nur darüber kann zunächst eine Aufklärung nötig sein, was wir als das Maß chemischer Kräfte zu definieren haben.

Berthelot hat geglaubt, daß man die Wärmeentwicklung bei einer Reaktion zum Maß der Affinität wählen könne und in der Tat ist uns aus zahlreichen Reaktionen bekannt, daß sie unter Entwicklung von Wärme verlaufen. Nach dem Berthelotschen Prinzip der maximalen Wärmetönung verläuft eine jede Reaktion in der Weise, daß dabei ein Maximum der Wärme entwickelt wird, d. h. daß dabei von mehreren möglichen Reaktionen diejenige eintritt, bei der die meiste Wärme sich bildet. Indessen zeigen bereits einfache Überlegungen, daß ein derartiges Prinzip unmöglich als richtig angesehen werden kann. Jeder endotherme Vorgang, jeder Vorgang also, bei dem Wärme absorbiert wird, ist bereits ein Gegenbeweis gegen das Berthelotsche Prinzip. Und ebenso ist ein solcher Gegenbeweis die Existenz der umkehrbaren Reaktionen. Denn nur in einer Richtung kann bei einer Reaktion Wärme entwickelt werden, und es müßte infolgedessen jede Reaktion nach dem Berthelotschen Prinzip bis zur Grenze, d. h. bis zur höchsten Wärmetönung verlaufen, während in Wahrheit die Reaktion vorher bereits zum Stillstand gelangt, bei einem Punkte, der der Gleichgewichtskonstanten entspricht.

Wenn also die Wärmetönung nicht das Maß der chemischen Kräfte abgibt, was haben wir dann als dieses Maß anzusehen? Offenbar muß dieses gesuchte Maß in einer engen Beziehung zur Gleichgewichtskonstanten K stehen, da durch diese Konstante der Endpunkt der Reaktion und daher die Energetik des

chemischen Vorganges eindeutig festgelegt ist. Auch zur maximalen Arbeit A muß eine enge Beziehung der Affinitäten vorliegen, da wir ja oben $A = RT \ln K$ abgeleitet haben. Es liegt deshalb nahe, mit van 't Hoff die maximale Arbeit A selber als Maß der Affinität anzusehen und zu sagen, daß alle chemischen Vorgänge in ihrem Verlauf bestimmt werden durch die Größe der gewinnbaren maximalen Arbeit A . Nur dann geht ein Vorgang in einer bestimmten Richtung vorstatten, wenn A einen positiven Wert hat. Ist A dagegen negativ für diese Richtung, so verläuft der Vorgang in entgegengesetztem Sinne. Von beiden Seiten eines Gleichgewichtszustandes aus muß deshalb die maximale Arbeit zur Erreichung des Gleichgewichtes positiv sein, während die Wärmetönung von der einen Seite aus ein anderes Vorzeichen besitzt als von der andern.

Die Berechtigung, die maximale Arbeit eines chemischen Prozesses als Maß der Affinität zu wählen, läßt sich sorgfältiger begründen unter Einführung des Begriffes der „freien Energie“. Damit bezeichnet Helmholtz diejenige Energie, die frei in Arbeit verwandelbar ist. Die Differenz zwischen der Gesamtenergie U eines Systems und der freien Energie F ist gleich der gebundenen Energie. Dieser Teil der Energie ist auf keine Weise in Arbeit umzuwandeln. Die freie Energie jedoch, deren Betrag für isotherme Vorgänge gleich ist der maximalen Arbeit, kann vollständig in Arbeit verwandelt werden und die Triebkraft eines Vorganges wird um so größer sein, je größer die freie Energie des Systemes ist. Im Sinne der Abnahme der freien Energie verläuft jeder natürliche Vorgang. Daraus aber entnehmen wir die Berechtigung, die freie Energie oder auch die maximale Arbeit als das gesuchte Maß für die chemischen Affinitäten zu betrachten.

Mit diesem Maße wollen wir nun weiter rechnen und uns zunächst vor Augen halten, daß in diesem Sinne die chemische Affinität eine Energie bedeutet und demnach in Calorien gemessen werden kann.

Die Berechnung der maximalen Arbeit.

Das oberste Ziel, das uns aber bei den hier besprochenen Problemen der Forschung vorschweben muß, ist die Berechnung der chemischen Affinitäten, die Berechnung der maximalen Arbeit. Wenn wir imstande wären, die maximale Arbeit zu berechnen, die bei dem Zusammentun irgendwelcher Körper verfügbar ist, so würde uns damit zugleich der Stand des Gleichgewichtes gegeben sein, bis zu welchem die chemische Reaktion sich abspielt. Mehr aber können wir augenscheinlich nicht zu wissen verlangen, da durch eine solche Berechnung eine vollständige Lösung des Problems, chemische Reaktionen zu berechnen, gegeben wäre. Wir wollen wieder ausgehen von der Gleichung:

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (1)$$

An Hand dieser Gleichung lautet das gestellte Problem jetzt so, daß wir A aus dieser Differentialgleichung berechnen müssen. U ist die Wärmetönung der Reaktion, jene Größe also, die nach Berthelot das Maß der chemischen Affinität abgeben sollte. Wir sehen schon hier, unter welchen Umständen das Berthelotsche Prinzip richtig ist, wann nämlich $U = A$ ist. Demnach für $T = 0$ oder $\frac{dA}{dT} = 0$, d. h. beim absoluten Nullpunkt oder bei einem Kulminationspunkt (Maximum oder Minimum) der Affinität. Vor allem interessant ist der erstere Fall, der besagt, daß beim absoluten Nullpunkt das

Berthelotsche Prinzip mit aller Exaktheit gültig ist. Beim absoluten Nullpunkt gibt es infolgedessen nur exotherme Reaktionen. Jeder chemische Vorgang verläuft unter der größtmöglichen Entwicklung von Wärme.

Um A für andere Temperaturen zu berechnen, müssen wir vor allem U als Funktion der Temperatur kennen. Wir wissen, daß $\frac{dU}{dT}$ gleich der Differenz der spez. Wärmen der beiden Seiten der Reaktionsgleichung sein muß. In erster Annäherung wachsen die spez. Wärmen linear mit der Temperatur. Bei genaueren Berechnungen wird es jedoch nötig, die funktionale Beziehung zwischen den spez. Wärmen und der Temperatur mehr im einzelnen kennenzulernen, und in dieser Notwendigkeit liegt es begründet, daß man in der neueren Zeit sich so sehr bemüht hat, diese Beziehung aufzudecken. Wie die Quantentheorie zur Aufstellung von Formeln für die spez. Wärmen geführt hat (Einstein, Nernst-Linnemann), haben wir früher gesehen.

Hier wollen wir mit der linearen Abhängigkeit rechnen. Wir erhalten also für die spez. Wärme eines jeden an dem System beteiligten Körpers eine Gleichung:

$$C_1 = a_1 + b_1 T;$$

und für $\frac{dU}{dT}$ die algebraische Summe dieser spez. Wärmen, also:

$$\frac{dU}{dT} = \sum n a + \sum n b T.$$

Daraus folgt für die Wärmetönung U :

$$U = U_0 + \sum n a T + \frac{1}{2} \sum n b T^2, \quad (2)$$

wo U_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt bedeutet.

Wenn wir diesen Wert in die Gleichung (1) einsetzen, so erhalten wir:

$$A - U_0 - \sum n a T - \sum n b_1 T^2 = T \frac{dA}{dT}.$$

Die Auflösung dieser Differentialgleichung ergibt:

$$A = U_0 - \sum n a T \ln T - \sum n b_1 T^2 + J T.$$

Daß diese Auflösung richtig ist, erkennt man, indem man daraus $\frac{dA}{dT}$ berechnet und den Wert für A und $\frac{dA}{dT}$ in Gleichung (1) einsetzt. J ist eine unbekannte Integrationskonstante, deren Wert mit Hilfe der bisherigen Sätze nicht bestimmbar ist. $\sum n a$ und $\sum n b_1$ dagegen sind Ausdrücke, die aus den Formeln für die Molekularwärmen aller an der Reaktion beteiligten Stoffe ohne Schwierigkeit ableitbar sind. Es fehlt uns also nur die Integrationskonstante J , damit wir aus der Wärmetönung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt, die nach der Formel (2) bestimmbar ist und aus den Koeffizienten $\sum n a$ und $\sum n b_1$ der spez. Wärmen die Affinität A der Reaktion als Funktion der Temperatur berechnen können.

Hier setzt nun das im Jahre 1906 von Nernst ausgesprochene neue Theorem ein, das eine Bestimmung der Konstanten J gestattet, unmittelbar freilich nur für sog. kondensierte Systeme. Dies sind Systeme, die keine gasförmige Phase enthalten, sondern nur feste und flüssige Phasen. Auch bezieht sich das Nernstsche Theorem nur auf Umsetzungen zwischen reinen Körpern. Indessen werden wir bald sehen, daß auch gasförmige Reaktionen sich mit Hilfe eines Kunstgriffes berechnen lassen.

Das Nernstsche Theorem.

Nernst hat sein Theorem ursprünglich als eine rein mathematische Hypothese aufgestellt, aber es hat sich später eine physikalische Begründung in engem Anschluß an die Plancksche Quantentheorie finden lassen. Da auf diese Weise das Theorem dem Verständnis erheblich zugänglicher ist, so wollen wir diesen letzteren Weg unserer Darstellung zugrunde legen.

Die Quantentheorie besagt, daß die Schwingungen der Moleküle sich nicht kontinuierlich ändern, sondern in bestimmten Quanten. Je tiefer nun die Temperatur wird, um so weniger wird sich, wie man bei der Durchführung der Quantentheorie erkennt, der Schwingungszustand der Moleküle mit der Temperatur ändern, eine Folgerung, die experimentell sich durch die Messung der spez. Wärmen bei tiefen Temperaturen hat bestätigen lassen. Aber nicht nur für die spez. Wärmen muß dieses Gesetz gelten, sondern für alle jene Eigenschaften, die abhängig sind von der Schwingungsenergie der Moleküle. Sie alle müssen in der Nähe von $T = 0$ einen sehr geringen Temperaturkoeffizient haben, ja, man kann mit Nernst annehmen, daß der Limes dieses Temperaturkoeffizienten für $T = 0$ gleich Null wird. Zu solchen Eigenschaften gehört aber sowohl die Gesamtenergie U wie auch die freie Energie A und wir erhalten deshalb

$$\lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = 0.$$

Dies ist der Ausdruck für das Nernstsche Wärmethem, wie Nernst es anfangs unabhängig von der Quantentheorie aufgestellt hat. Sehr schön läßt sich der Sinn dieses Theorems graphisch darstellen, indem man die Kurven für U und A aufzeichnet.

Die Kurve von U ist uns durch die Gleichung (2) gegeben. Von A wissen wir zunächst nur, daß beim absoluten Nullpunkt $A = U$ sein muß in Über-

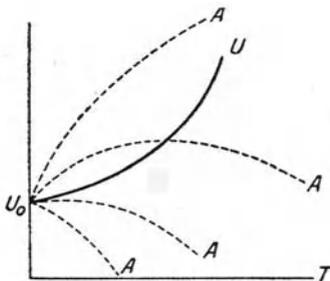


Abb. 106.

einstimmung mit dem Berthelotschen Prinzip. Es sind aber unendlich viele derartige Kurven für A möglich. Nur eine aber von all diesen Kurven erfüllt die Bedingung, daß sie im absoluten Nullpunkt die U -Kurve asymmetrisch berührt, entsprechend

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dU}{dT}.$$

Dadurch also, daß wir der A -Kurve diese Bedingung vorschreiben, wird aus der unendlichen Zahl eine bestimmte Kurve herausgewählt und damit die Lösung des Affinitätsproblems gefunden. Die Bestätigung der Nernstschen Hypothese kann selbstverständlich nur durch die experimentelle Prüfung der aus ihr fließenden Folgerungen gegeben werden.

Welches sind nun die Folgerungen, die sich für unsere Affinitätsgleichung:

$$A = U_0 - \sum n a T \ln T - \sum n b_1 T + J T$$

aus dem Nernstschen Theorem ergeben?

Soviel ist gewiß, daß dadurch die unbekannte Integrationskonstante J festgelegt wird, da ja durch das Theorem die A -Kurve eindeutig definiert ist.

Für $\frac{dA}{dT}$ finden wir:

$$\frac{dA}{dT} = -\sum n a \frac{d(T \ln T)}{dT} - 2 \sum n b_1 T + J = -\sum n a (\ln T + 1) - 2 \sum n b_1 T + J$$

Ferner ist:

$$\frac{dU}{dT} = \sum n a + 2 \sum n b T. \quad (3)$$

Aus $\lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = 0$ folgt zunächst, daß $\sum n a = 0$ sein muß. Und wenn wir diesen Wert in die Gleichung $\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = -\sum n a (\ln T + 1) + J = 0$ einsetzen, so erhalten wir, daß auch $J = 0$ sein muß. Infolgedessen werden unsere Gleichungen für U und A :

$$U = U_0 + \sum n b_1 T^2 \quad \text{und} \quad A = U_0 - \sum n b_1 T^2. \quad (4)$$

Wir haben also durch die Nernstsche Hypothese nicht nur die Integrationskonstante $J = 0$ bestimmt, sondern darüber hinaus noch das Ergebnis $\sum n a = 0$ erhalten, und wir müssen uns klar darüber werden, was für eine physikalische Bedeutung diese Gleichung besitzt.

Nach Gleichung (3) ist $\sum n a = \lim_{T=0} \frac{dU}{dT}$ oder auch gleich der algebraischen Summe der Molekularwärmen der an der Reaktion beteiligten Stoffe beim absoluten Nullpunkt. Wenn nun diese Summe gleich Null ist, so besagt das nichts anderes als daß die Molekularwärmen der linken und der rechten Seite der Reaktionsgleichung dieselben sind oder auch, daß die Molekularwärmen der entstandenen Verbindungen gleich sind den Molekularwärmen der reagierenden. Das ist aber nichts anderes als das S. 332 erwähnte Kopp - Neumannsche Gesetz, nach welchem die Molekularwärme einer Verbindung sich additiv berechnen läßt aus den Atomwärmen ihrer Komponenten. Aus dem Nernst'schen Theorem folgt also, daß das Kopp - Neumannsche Gesetz beim absoluten Nullpunkt strenge Gültigkeit hat¹⁾.

Die experimentelle Messung der Affinität.

Wie ist es nun möglich, die entwickelten Formeln auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen?

Mit Hilfe von Gleichung (1) erhalten wir aus den angegebenen thermischen Daten die maximale Arbeit, ausgedrückt in Cal. Damit zugleich ist auch der Wert der Gleichgewichtskonstante K bei einer beliebigen Temperatur T nach der Gleichung $A = RT \ln K$ gegeben. Andererseits liefert uns das Experiment unmittelbar die Gleichgewichtskonstante K , so daß wir den gefundenen Wert mit dem berechneten vergleichen können. Selbstverständlich steht auch nichts im Wege, aus dem gefundenen K die maximale Arbeit zu berechnen und mit dem theoretischen Werte in Vergleich zu setzen.

¹⁾ Es sei hinzugefügt, daß das eigentliche Nernst-Theorem $\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dU}{dT}$ lautet. Daraus erst wird dann abgeleitet, daß diese Limes Werte gleich Null sind, sowie daß $\sum n a$ und $J = 0$ sind. Da es uns hier nicht auf absolute Strenge der Beweisführung ankommt, so haben wir die für den Anfänger durchsichtigere Form gewählt und sofort nach der Quantentheorie $\lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = 0$ gesetzt.

Nernst und seine Mitarbeiter haben in dem letzten Jahrzehnt zahlreiche Methoden ausgebildet, um die K -Werte auch bei extremen Bedingungen des Druckes und der Temperatur zu bestimmen. Wie in einfachen Fällen K gemessen wird, hatten wir bei der Besprechung des chemischen Gleichgewichtes gesehen. Nun sind aber aus praktischen Gründen vielfach gerade solche Gleichgewichte von Interesse, die sich bei hohen Temperaturen einstellen, z. B. Gasgleichgewichte, wie sie bei technischen Reaktionen verwendet werden. Auch diese sind, wie wir weiter unten sehen werden, mit Hilfe des Nernstschen Satzes berechenbar. Ihre experimentelle Bestimmung ist aber deshalb häufig recht schwierig, weil die Gleichgewichte sich während der Abkühlung wieder verschieben und deshalb die Analyse der abgekühlten Gase kein zutreffendes Bild des bei hoher Temperatur eingestellten Gleichgewichtes ergibt.

Auf mehrere Arten ist es Nernst gelungen¹⁾, trotzdem das Gleichgewicht auch bei hohen Temperaturen, bis zu 3000° zu bestimmen. Die eine Gruppe dieser Methoden beruht darauf, daß man die Gase einer plötzlichen Abkühlung unterwirft, so daß sie nicht die Zeit haben, das erreichte Gleichgewicht merklich zu verschieben. Dies geschieht z. B. dadurch, daß man in den Reaktionsraum einen erhitzten Katalysator bringt. Die Gase nehmen dann jenen Zustand an, der der Temperatur des Katalysators entspricht, da sich in unmittelbarer Nähe des Katalysators das Gleichgewicht einstellt und die Gase, vom Katalysator wieder fortströmend, sehr schnell auf tiefe Temperatur abgekühlt werden. Bei dieser tiefen Temperatur aber ist vielfach die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, daß der am Katalysator erreichte Gleichgewichtszustand lange Zeit erhalten bleibt. Es ist also durch einfache Analyse das Gleichgewicht zu bestimmen, das der Temperatur des Katalysators entspricht.

Große Dienste hat auch die von Nernst und Pier ausgearbeitete Explosionsmethode geleistet. Man mißt den Maximaldruck, der sich bei der Explosion, z. B. von Knallgas entwickelt. Und da nun dieser Maximaldruck abhängig ist von der Einstellung des Gleichgewichtes, so läßt sich daraus die Lage des Gleichgewichtes berechnen, die das Reaktionsgemisch bei der Explosionstemperatur angenommen hat. Diese Methode insbesondere ist geeignet, Auskunft über Gleichgewichte bei sehr hohen Temperaturen zu geben, da es mit Hilfe der von Pier konstruierten Membranen von hoher Schwingungszahl möglich ist, den Druckverlauf während der Explosion auf das feinste zu registrieren.

Schließlich sei noch die Messung der Affinität aus der elektromotorischen Kraft eines Elementes erwähnt, dessen stromliefernder Prozeß die zu untersuchende Reaktion ist. Genaueres darüber werden wir in unseren Betrachtungen über Elektrochemie erfahren.

Berechnung der Affinität in kondensierten Systemen.

Nachdem wir uns so eine Kenntnis wenigstens einiger Methoden der experimentellen Affinitätsbestimmung verschafft haben, wollen wir zu der Berechnung der Affinität mit Hilfe der Formeln:

$$U = U_0 + \sum n b T^2$$

$$A = U_0 - \sum n b T^2$$

zurückgehen. Beide Formeln sind nur gültig für kondensierte Systeme. Über den allgemeinen Verlauf der Wärmetönung sowie der Affinität läßt sich aus ihnen entnehmen, daß ihre Temperaturkoeffizienten entgegengesetzte Werte haben,

¹⁾ Vgl. Nernst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1914, S. 615.

da $\frac{dU}{dT} = +2 \sum n b T$ und $\frac{dA}{dT} = -2 n b T$ ist. Wenn also mit steigender Temperatur die Reaktionswärme zunimmt, so muß umgekehrt die Affinität abnehmen. Dabei wird die Reaktion stets in dem Sinne verlaufen, daß A positiv ist. Wird A negativ, so bedeutet dies, daß die Reaktion im umgekehrten Sinne verläuft. Zwischen den positiven und negativen Werten von A muß aber ein Punkt liegen, an dem $A = 0$ ist, wo also beide Seiten der Reaktionsgleichung ohne Arbeitsleistung ineinander überführbar sind. Einen solchen Punkt nennt man einen Übergangspunkt.

Indem man $A = 0$ setzt, läßt sich die Temperatur, bei der dieses stattfindet, die sog. Umwandlungstemperatur, berechnen.

Das am besten beobachtete Beispiel für eine Reaktion im kondensierten System ist die Umwandlung von monoklinem in rhombischen Schwefel (S. 140). Um unsere Gleichungen anwenden zu können, müssen wir die Differenz der spez. Wärmen der beiden Schwefelmodifikationen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur kennen. Nach Nernst¹⁾ ist diese Differenz pro Mol:

$$\frac{dU}{dT} = 7,37 \cdot 10^{-4} T.$$

Es ist also:

$$\sum n b = 2 b = 7,37 \cdot 10^{-4}.$$

Die Umwandlungswärme läßt sich mit Hilfe der Differenz der spez. Wärmen darstellen durch die Gleichung:

$$U = 50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4} T^2,$$

woraus die Umwandlungswärme U_0 beim absoluten Nullpunkt $U_0 = 50,4$ sich ergibt. Für die Affinität erhalten wir dann:

$$A = U_0 - \sum n b T^2 = 50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Tabelle 2).

T	A beobachtet	A berechnet
273	23,1	22,8
288,5	20,5	19,6
298,5	18,3	17,6

In der Tabelle sind die Werte von A für einige Temperaturen berechnet. Gleichzeitig ist nach Brönstedt der beobachtete Wert angegeben, wie er aus Löslichkeitsbestimmungen der beiden Modifikationen erfolgt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung gut. Aber auch die Umwandlungstemperatur läßt sich mit großer Genauigkeit aus der Affinitätsformel berechnen. Wir brauchen nur:

$$A = 50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4} T^2 = 0$$

zu setzen und erhalten:

$$T = \sqrt{\frac{50,4}{3,69 \cdot 10^{-4}}} = 10^2 \sqrt{\frac{50,4}{3,69}} = 369,5,$$

während die Beobachtung den Wert 368,4 ergibt.

¹⁾ Nernst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1909, S. 280.

²⁾ Vgl. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinität nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz. Bd. XVII. Stuttgart. Ferd. Enke. 1912. S. 136.

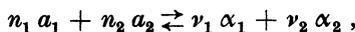
Auf ähnliche Art ist die Affinität berechnet worden für die Bildung von wasserhaltigen Krystallen aus Eis und wasserfreiem Salz unter Zugrundelegung der Bildungswärme der Krystalle und der spez. Wärmen der beteiligten Stoffe. Die experimentelle Bestätigung wurde dabei gewonnen aus dem Dampfdruck der wasserhaltigen Krystalle im Vergleich zum Dampfdruck des Eises bei der gleichen Temperatur, woraus sich die maximale Arbeit der Reaktion berechnen läßt. Auch hierbei ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte für die maximale Arbeit.

Gasreaktionen.

Ungleich wichtiger als die Reaktionen im kondensierten System sind jedoch solche Reaktionen, bei denen Gase beteiligt sind. Wir wollen hier nur daran erinnern, daß gerade Gasreaktionen eine ständig anwachsende Bedeutung in der chemischen Technik gewinnen, so die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak, die Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd bei dem Schwefelsäurekontaktverfahren, die Dissoziation von Halogenwasserstoff u. a. m.

Ihre thermodynamische Behandlung wird dadurch ermöglicht, daß man die Gasreaktion sich zurückgeführt denkt auf eine Reaktion im kondensierten System. Bei hinreichend tiefer Temperatur wird nämlich jedes der reagierenden Gase auch als Bodenkörper existenzfähig sein, und wir können uns vorstellen, daß die Reaktion im kondensierten System mit der Affinität A_{Kond} verläuft, wobei dann A_{Kond} dem Nernstschen Wärmetheorem folgen muß. Andererseits können wir uns aber die Reaktion auch in der Weise verlaufend denken, daß die beteiligten Stoffe isotherm und reversibel aus ihren Bodenkörpern verdampfen, als Gase reagieren und die Reaktionsprodukte isotherm und reversibel wieder komprimiert werden. Die hierbei insgesamt gewonnene maximale Arbeit muß gleich A_{Kond} sein.

Um die Stoffe isotherm und reversibel zu vergasen, müssen wir den Vorgang unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes sich abspielen lassen. Verläuft also eine Reaktion nach dem Schema:



so lassen wir n_1 Moleküle a_1 und n_2 Moleküle a_2 unter ihren Sättigungsdrücken π_1 und π_2 verdampfen. Diese lassen wir sodann als Gase reagieren und sich zu ν_1 Molekülen α_1 vom Sättigungsdruck π'_1 und ν_2 Molekülen vom Sättigungsdruck π'_2 vereinigen, wobei wir die maximale Arbeit:

$$A = RT \left(\ln \frac{\pi_1^{n_1} \pi_2^{n_2}}{\pi_1^{\nu_1} \pi_2^{\nu_2}} - \ln K \right)$$

gewinnen (vgl. S. 438). Die Reaktionsprodukte kondensieren wir wieder, und wir müssen dabei die Arbeit, die wir bei der Verdampfung gewonnen haben, wieder aufwenden, so daß also die maximale Arbeit der Reaktion im kondensierten System:

$$A_{\text{Kond}} = RT \left(\ln \frac{\pi_1^{n_1} \pi_2^{n_2}}{\pi_1^{\nu_1} \pi_2^{\nu_2}} - \ln K \right)$$

ist. Nun ist aber $-RT \ln K$ gleich der gesuchten Affinität A_{Gas} der Gasreaktion. Es wird also:

$$A_{\text{Gas}} = A_{\text{Kond}} - RT \ln \frac{\pi_1^{n_1} \pi_2^{n_2}}{\pi_1^{\nu_1} \pi_2^{\nu_2}}$$

oder allgemein

$$A_{\text{Gas}} = A_{\text{Kond}} - RT \sum \nu \ln \pi, \quad (1)$$

wo π die Dampfdrucke und ν die Anzahl der reagierenden Moleküle der betreffenden Substanz sind.

Wir müssen jetzt vor allen Dingen die Abhängigkeit der Sättigungsdrucke π von der Temperatur kennen, um die Affinität der Gasreaktion berechnen zu können. Es läßt sich nun ohne Mühe für π die folgende Gleichung ableiten:

$$\ln \pi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + i, \quad (2)$$

wo λ_0 die molare Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, α_0 die Differenz der Molarwärmen im gasförmigen und kondensierten Zustand beim absoluten Nullpunkt, β_0 eine Konstante, und i eine nur von der Natur des Gases abhängige Integrationskonstante ist.

(Die Ableitung dieser Gleichung sei der Vollständigkeit wegen kurz angegeben. Aus dem zweiten Wärmesatz ergibt sich für den Dampfdruck:

$$\frac{d \ln \pi}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2},$$

wo λ die Verdampfungswärme bedeutet.

Wenn wir jetzt:

$$\lambda = \lambda_0 + \alpha_0 T + \beta_0 T^2 \quad (3)$$

setzen, so wird:

$$d \ln \pi = \frac{\lambda_0}{RT^2} dT + \frac{\alpha_0}{RT} dT + \frac{\beta_0}{R} dT$$

und durch Integration:

$$\ln \pi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + i. \quad (4)$$

Die chemischen Konstanten.

Wir fanden oben, daß

$$A_{\text{Kond}} = A_{\text{Gas}} + RT \sum \nu \ln \pi \quad (5)$$

ist und können jetzt auf diese Gleichung den Nernstschen Satz anwenden. Zunächst beachten wir, daß $A_{\text{Kond}} = U_0 - \sum n b T^2$ war, daß also die Koeffizienten von T und $T \ln T$ der Gleichung (2) den Wert Null haben, in Konsequenz aus der Nernstschen Hypothese. Nun gilt für die Gleichgewichtskonstante der Gasreaktion nach dem zweiten Satz (S. 440) die Formel:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

woraus ebenso, wie oben bei der Dampfdruckgleichung (unter Zugrundelegung der Formel:

$$q = Q_0 + a_0 T + b_0 T^2 \quad (6)$$

folgt:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{a_0}{R} \ln T + \frac{b_0}{R} T + J \quad (7)$$

und für A_{Gas} :

$$-A_{\text{Gas}} = RT \ln K = -Q_0 + a_0 T \ln T + b_0 T^2 + JTR.$$

Es wird also:

$$-A_{\text{Kond}} = -Q_0 + a_0 T \ln T + b_0 T^2 + RJT - RT \sum \nu i \pi.$$

Wenn wir hier schließlich die Werte von π aus Gleichung (4) einsetzen und das Glied mit J berechnen, so finden wir dies als:

$$JRT - RT \sum \nu i.$$

Dies Glied soll bei kondensierten Systemen gleich Null sein, und wir erhalten folglich:

$$J = \sum \nu i.$$

Damit ist die bisher unbekannte Integrationskonstante der Gleichung (7) bestimmt als $\sum \nu i$. Es kommen also in Gleichung (7) nur Größen vor, die sich auf die Gase selbst beziehen. Einzig und allein J blieb unbestimmt. Mit Hilfe des Nernstschen Theorems ist es aber jetzt gelungen, J als die algebraische Summe $\sum \nu i$ der in den Dampfdruckformeln vorkommenden Integrationskonstanten i zu bestimmen. Diese Konstanten i sind durch Dampfdruckmessungen zu ermitteln. Sie sind entscheidend für den Verlauf der Affinität einer Gasreaktion, an dem das betreffende Gas beteiligt ist und werden deshalb chemische Konstanten genannt. Ihrer Bedeutung wegen wollen wir ihre Werte für eine Anzahl der wichtigsten Gase in der folgenden Tabelle anführen.

Chemische Konstanten.

H ₂ 1,6	HJ 3,4	N ₂ O 3,3	C ₂ H ₄ 2,8
N ₂ 2,6	CO 3,5	NH ₃ 3,3	C ₂ H ₆ 2,6
O ₂ 2,8	NO 3,5	CH ₄ 2,8	C ₂ H ₅ OH 4,1
Cl ₂ 3,1	H ₂ O 3,6	CCl ₄ 3,1	
Br ₂ 3,2	H ₂ S 3,0	CHCl ₃ 3,2	
J ₂ 3,9	SO ₂ 3,3	C ₂ H ₆ 3,0	
HCl 3,0	CO ₂ 3,2	(CN) ₂ 3,4	
HBr 3,0	CS ₂ 3,1	C ₂ H ₂ 3,2	

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Affinitätskonstante bei Gasreaktionen sich berechnen läßt nach der Gleichung:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{a_0}{R} \ln T + \frac{b_0}{R} T + J. \quad (8)$$

Hier ist Q_0 die Wärmetönung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt, a_0 und b_0 sind Summen von thermischen Konstanten (Gleichung 6), und zwar a_0 die algebraische Summe der molaren Wärmen der beteiligten Gase beim absoluten Nullpunkt, $\frac{b_0}{2}$ die algebraische Summe ihrer Temperaturkoeffizienten

(da $\frac{dq}{dT} = a_0 + \frac{b_0}{2} T$). J ist gleich der Summe $\sum \nu i$ der chemischen Konstanten.

Das Problem, die Affinität einer Gasreaktion zu berechnen, ist also durch Formel (8) im Prinzip als gelöst zu betrachten, wenngleich es praktisch nicht einfach ist, die Temperaturformeln für die spez. Wärmen, die zur Ermittlung von Q_0 , a_0 und b_0 nötig sind, mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Die Näherungsformel und ihre Verwendung.

Zwei Einflüsse sind es, allgemein gesprochen, die im Gegensatz zu der Berthelotschen Annahme die Ungleichheit der maximalen Arbeit $RT \ln K$ und der Wärmetönung Q bei den Gasen bedingen. Erstens, der Einfluß der

spez. Wärmen und zweitens der Einfluß von Volumänderungen. Die Konstanten a_0 und b_0 werden durch beide Faktoren beeinflusst, $\Sigma \nu i$ dagegen nur durch die Volumänderung und selbstverständlich auch durch die individuellen Werte von i .

Wenngleich nun auch der Einfluß der spez. Wärmen bei der exakten Berechnung keineswegs gering ist, so ist es doch bei mangelnder Kenntnis ihrer Werte für die erste Orientierung über den Affinitätsverlauf einer Reaktion häufig von großem Nutzen, sich einer Näherungsformel zu bedienen, für die es nicht nötig ist, die spez. Wärmen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen.

Nernst hat empirisch im Anschluß an die Formel (4) eine Dampfdruckformel aufgestellt, die lautet:

$$\ln \pi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{3,5}{R} \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + i.$$

Hier ist π der Dampfdruck bei der Temperatur T , λ_0 ist die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, ε und i sind individuelle Konstante. Der Vergleich mit Gleichung (4) ergibt, daß hier $a_0 = 3,5$ gesetzt ist, so daß also $\lambda = \lambda_0 + 3,5 T + \beta_0 T^2$ ist [Gleichung (3)]. Da nun $\frac{d\lambda}{dT}$ als die Änderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur gleich der Differenz der molaren Wärmen von Dampf und Flüssigkeit sein muß, so wird $\frac{d\lambda}{dT} = 3,5 + 2\beta_0 T$.

Ist uns β_0 unbekannt, so kennen wir den exakten Verlauf der spez. Wärmen nicht, indessen haben wir einen orientierenden Wert, wenn wir das Glied mit β_0 vernachlässigen und $\frac{d\lambda}{dT} = 3,5$ setzen. Ist nun eine Gasreaktion gegeben, so wird ihre Wärmetönung ebenfalls abhängen vom Verlauf der spez. Wärmen, und zwar wird sein:

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma \nu \cdot 3,5,$$

wo $\Sigma \nu$ die algebraische Summe der bei der Reaktion sich bildenden Mole Gas bedeutet.

Aus dieser Gleichung folgt aber:

$$Q = Q_0 + \Sigma \nu \cdot 3,5 \cdot T.$$

Und daraus schließlich, ähnlich wie Gleichung (6) durch Einsetzen von Q in $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu \cdot 3,5 \ln T}{R} + J.$$

Indem wir nun für Q_0 den Wert Q_1 der Wärmetönung bei Zimmertemperatur, und für J den Wert $\Sigma \nu C$ setzen und weiterhin die natürlichen Logarithmen durch Multiplikation mit 0,43429 in Briggs'sche verwandeln, erhalten wir die Näherungsgleichung:

$$\log K = -\frac{Q_1}{4,571 T} + \Sigma \nu \cdot 1,75 \log T + \Sigma \nu C.$$

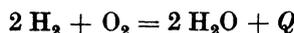
Hier sind C die in der Tabelle S. 452 mitgeteilten chemischen Konstanten. Außer ihnen haben wir zur Berechnung der Affinitäten nach dieser Näherungsformel nur noch die Wärmetönung der Reaktion nötig.

Um ihre Verwendung zu zeigen, wollen wir einige Beispiele betrachten.

Die Dissoziation des Wasserdampfes.

Bei der Berechnung ist es nötig, die Konstante K und die Wärmetönung Q in genau der gleichen Beziehung zueinander zu belassen, wie sie bei der Ableitung der Affinitätsgleichung benutzt wurde, d. h. wir schreiben die Reaktionsgleichung so an, daß sie von links nach rechts unter Wärmeentwicklung verläuft. Im Zähler von K stehen dann die Konzentrationen der linken, im Nenner die der rechten Seite.

Für die Dissoziation des Wasserdampfes erhalten wir demnach:



und

$$K = \frac{C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

oder indem wir die Partialdrucke einführen:

$$K = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Wir wollen mit Hilfe der Näherungsgleichung den Dissoziationsgrad x berechnen. Wenn 1 Mol H_2O sich in 2H_2 und 1O_2 zersetzt und der Dissoziationsgrad x ist, so sind nachher vorhanden: $1 - x$ Mol H_2O ; x Mole H_2 ; $\frac{x}{2}$ Mole O_2 . Das Gesamtvolum beträgt also $1 - x + x + \frac{x}{2} = 1 + \frac{x}{2}$ und die einzelnen Partialdrucke sind folglich, wenn P der Gesamtdruck ist:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(1-x)P}{1 + \frac{x}{2}}; \quad p_{\text{H}_2} = \frac{xP}{1 + \frac{x}{2}}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\frac{x}{2}P}{1 + \frac{x}{2}}.$$

Es wird also:

$$K = \frac{x^2 \cdot P^2}{\left(1 + \frac{x}{2}\right)^2} \cdot \frac{\frac{x}{2}P}{1 + \frac{x}{2}} \cdot \frac{\left(1 + \frac{x}{2}\right)^2}{(1-x)^2 P^2} = \frac{x^3 \cdot P}{2\left(1 + \frac{x}{2}\right)(1-x)^2} = P \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}.$$

Wenn jetzt x ein kleiner Wert ist, die Dissoziation also nicht sehr erheblich ist, so können wir setzen, falls $P = 1$ Atmosphäre ist:

$$K = P \frac{x^3}{2} \quad \text{oder} \quad \log K = 3 \log x - \log 2.$$

Setzen wir diesen Wert in die Näherungsgleichung, so erhalten wir zur Berechnung des Dissoziationsgrades x :

$$3 \log x - 0,301 = -\frac{Q_1}{4,571 T} + \sum \nu 1,75 \log T + \sum \nu C.$$

Die Reaktionswärme Q_1 ist gleich der Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von 2 Molen Wasserstoff mit 1 Mol Sauerstoff zu 2 Mol Wasserdampf, unter konstantem Druck und bei Zimmertemperatur. Q_1 ergibt sich aus den Messungen zu 115 160 cal.

Jetzt fehlt uns nur noch $\sum \nu C$. Nach der Tabelle auf S. 452 wird:

$$\sum \nu C = 2 C_{H_2} + C_{O_2} - 2 C_{H_2O} = 3,2 + 2,8 - 7,2 = -1,2.$$

$$\sum \nu \text{ ist } = 1.$$

Es folgt also:

$$\begin{aligned} 3 \log x &= -\frac{115\,160}{4,571 \cdot T} + 1,75 \log T - 1,2 + 0,301 \\ &= -\frac{25\,200}{T} + 1,75 \log T - 0,9. \end{aligned}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß $\log x$ einen negativen Wert hat, der Dissoziationsgrad x also, wie es selbstverständlich ist, einen echten Bruch darstellt. Mit steigendem T wird aber $\log x$ größer und deshalb ebenfalls der Dissoziationsgrad x größer. In der nachfolgenden Tabelle sind für einige Werte von T die berechneten und gefundenen Werte von $100x$ angegeben. Ihre absoluten Zahlen zeigen zwar keine hinreichende Übereinstimmung, wohl aber wird der Verlauf der Wasserdampfdissoziation durch die Näherungsformel über ein Temperaturintervall von 1000° befriedigend dargestellt¹⁾.

T	100 x berechnet	100 x beobachtet
1300	0,0012	0,0027
1500	0,0090	0,0197
1705	0,046	0,102
2257	0,88	1,77

Erheblich besser wird die Übereinstimmung, wenn man statt mit der Näherungsformel, mit der exakten Formel rechnet. In diesem speziellen Fall sind die nötigen Daten, nämlich die Molekularwärmen für Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf bekannt. Da die Rechnung jedoch ziemlich langwierig ist, so wollen wir nur ihr Resultat angeben.

T	100 x berechnet	100 x beobachtet
1500	0,0197	0,0197
2155	1,3	1,18
2257	2,06	2,77

Heterogene Systeme.

Ohne dies eingehend zu beweisen, wollen wir noch hinzufügen, daß die Näherungsgleichung:

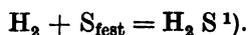
$$\log K = -\frac{Q_1}{4,571 T} + \sum \nu \cdot 1,75 \log T + \sum \nu C$$

ebenfalls gültig ist für heterogene Systeme. Die Summenbildung erstreckt sich dabei ausschließlich über die gasförmigen Phasen. Findet dabei keine Volumänderung statt, so wird $\sum \nu = 0$ und das zweite Glied fällt in diesem Falle fort.

¹⁾ Vgl. Pollitzer, loc. cit.

Dasselbe gilt natürlich auch für Gasreaktionen im homogenen Systeme, bei denen $\Sigma \nu = 0$ ist.

Als Beispiel einer Reaktion im heterogenen System untersuchen wir die Dissoziation von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



Die Wärmetönung der Reaktion beträgt 5000 cal. $\Sigma \nu$ ist gleich Null.

Ferner:

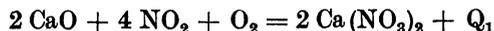
$$\Sigma \nu C = C_{\text{H}_2} - C_{\text{H}_2\text{S}} = 1,6 - 3,0 = -1,4.$$

Die Näherungsformel ergibt also:

$$\log K = \log \frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{S}} = -\frac{5000}{4,571 \cdot T} - 1,4 = -\frac{1092}{T} - 1,4.$$

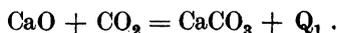
Auch nach dieser Gleichung ergeben sich hinreichend genaue Werte für die Dissoziationskonstante der Reaktion.

Die genaue Formel der Affinität für heterogene Systeme berücksichtigt ebenso wie die Formel für homogene Systeme, die Molarwärmen der beteiligten Gase. Außerdem sind aber noch die Molarwärmen der beteiligten festen oder flüssigen Stoffe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen. Dies alles auszuführen, fehlt es uns hier an Raum. Überdies mangelt es auch so ziemlich ganz an den nötigen thermischen Daten zur Anwendung der exakten Formeln im heterogenen System. Dagegen hat die Anwendung der Näherungsformel bereits manche äußerst interessante Ergebnisse gezeitigt, so z. B. in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die Dissoziation der Nitrate größer ist als die der Carbonate bei der gleichen Temperatur. Nach dem Berthelot'schen Prinzip sollte das Gegenteil der Fall sein, da die Bildungswärme der Nitrate größer ist als die der Carbonate. Im Lichte des Nernst'schen Theorems findet jedoch die leichtere Dissoziation der Nitrate dadurch ihre Erklärung, daß die Reaktion bei den Nitraten mit großer Volumvermehrung verläuft. Dadurch wird $\Sigma \nu$ sowie $\Sigma \nu C$ sehr groß, $\Sigma \nu = 5$ und $\Sigma \nu C = 22,1$. Es wird also trotz eines großen Wertes von Q_1 der Wert von $\log K$ in der Näherungsgleichung mit wachsender Temperatur schnell ansteigen, da das zweite und dritte Glied bedeutend größer sind als bei den Carbonaten. Auch K selbst muß deshalb schnell anwachsen, d. h. die Konzentration der linken Seite der Gleichung:



wird größer und die Dissoziation wächst.

Ein Vergleich mit der Dissoziation eines Carbonates ergibt ohne weiteres, daß hier der Einfluß der Volumvermehrung erheblich weniger ins Gewicht fällt.



Die biologische Bedeutung der freien Energie.

Die Untersuchungen über die freie Energie haben biologisch insofern eine nicht zu unterschätzende Bedeutung, als sie geeignet sind, eine tiefgreifende theoretische Unklarheit zu beseitigen, die allen Energiewechseluntersuchungen bei Organismen bisher angehaftet hat. Erst Höber sowie Oppenheimer haben diese Unklarheit beseitigt und die Theorie dieser Vorgänge ins Einvernehmen gesetzt mit den Anschauungen der neueren Thermodynamik.

¹⁾ Vgl. Pollitzer, loc. cit. S. 76 sowie Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 121 (1909).

Bei allen Studien über Energiewechsel ist bisher der Caloriengehalt der zugeführten Nahrungsstoffe als Maß ihrer Wirksamkeit im Körper verwendet worden. Solange man sich auf die Wärmeproduktion des Organismus beschränkt, steht dem nichts im Wege. Anders jedoch wird dies, sobald man die Untersuchung auf dynamische Fragen ausdehnt, also welche Arbeiten vom Organismus geleistet und wie diese durch die verschiedenen Nährstoffe gedeckt werden. Dann ist der Caloriengehalt keineswegs mehr das Entscheidende, sondern im Anschluß an den zweiten Wärmesatz wird es wichtig, die maximale Arbeit, die ein Nahrungsstoff bei seiner Verbrennung liefert, zu kennen, oder auch die damit gleiche freie Energie oder chemische Affinität der Verbrennung.

Oppenheimer hat die hiermit verbundenen interessanten theoretischen Probleme eingehend diskutiert¹⁾. Auf Grund unserer früheren Betrachtungen über thermodynamische Vorgänge ist es einleuchtend, daß nur die freie Energie der Nährstoffe für die Leistung von Arbeit in Frage kommen kann. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es dann sehr wohl möglich, daß die verschiedenen Nährstoffe, in gleicher Calorienzahl eingeführt, trotzdem erheblich verschiedene Arbeitswerte besitzen, da eben eine Calorie Fett vielleicht eine andere freie Energie haben kann als eine Calorie Kohlehydrat oder Eiweiß. Damit wäre zugleich das Rubnersche Gesetz der Isodynamie in Zweifel gestellt. Dieses Gesetz sagt aus, daß die Nahrungsstoffe sich im Organismus nach ihrem Caloriengehalt zu vertreten imstande sind. Es würde also zwar für die Wärmeproduktion seine Gültigkeit behalten, nicht aber für die Arbeitsleistungen, die von den einzelnen Nahrungsstoffen im Organismus vollbracht werden können. Und in der Tat hat Rubner ja auch gefunden, daß unter besonderen Bedingungen den Eiweißstoffen eine „spez. dynamische Wirkung“ zukommt, da sie weniger Arbeit zu leisten vermögen, als Fett und Kohlehydrate von gleicher Calorienzahl. Bei den Eiweißstoffen ist ein höherer Verbrennungswert nötig, um die gleiche freie Energie zu erhalten, so daß also überschüssige Wärme entsteht.

Auf zweierlei Arten können wir uns die Arbeitsweise der Organismen vorstellen. Entweder arbeitet der Organismus als thermodynamische oder aber als chemodynamische Maschine. Bei der Theorie der Muskelarbeit sahen wir schon, worin die Unterschiede bestehen. Bei der thermodynamischen Arbeitsweise wird zunächst der Nahrungsstoff verbrannt und dann mit Hilfe der erhaltenen Wärme nach dem zweiten Wärmesatz Arbeit erzeugt. Die maximale Arbeit ist dann einzig und allein bei gegebener Calorienzahl abhängig von der Temperatur, die bei der Verbrennung erzeugt wird, so daß Unterschiede der freien Energie nur durch Erzeugung verschieden hoher Verbrennungstemperaturen erklärt werden können. Insbesondere bei der Muskelarbeit ist die thermodynamische Arbeitsweise deshalb nicht sehr wahrscheinlich, weil der Wirkungsgrad des Muskels ein außerordentlich hohes Temperaturgefälle voraussetzen würde.

Dagegen ist bei chemodynamischen Prozessen theoretisch ein Wirkungsgrad von 0–100% möglich, je nach der freien Energie. Und gerade bei dieser Arbeitsweise ist dann die Calorie als exaktes Maß nicht zu verwenden, da es für den Arbeitswert eines Nährstoffes nicht auf seine Gesamtenergie, sondern auf seine freie Energie ankommt. Wir erhalten also das überraschende Ergebnis, daß die bisher ausschließlich bei Arbeitsversuchen benutzte Calorienrechnung theoretisch falsch ist und ersetzt werden muß durch die Berechnung der freien Energien.

¹⁾ Oppenheimer, Biochem. Zeitschr. 79, 290 (1917).

Glücklicherweise ist praktisch der Fehler nicht bedeutend, so daß das große experimentelle Material nicht unbrauchbar ist. Báron und Polányi¹⁾ haben auf Grund der Nernstschen Näherungsgleichung die freien Energien der wichtigsten Nahrungsstoffe berechnet und gefunden, daß sie nicht wesentlich von den Wärmetönungen verschieden sind. In der folgenden Tabelle sind ihre Ergebnisse zusammengestellt.

Reaktion für je 1 g	Wärmetönung Cal.	Veränderung der freien Energie Cal.
Verbrennung des Traubenzuckers	+ 3,94	— 4,24
„ „ Fettes	+ 9,50	— 10,01
„ „ Eiweiß	+ 4,10	— 4,40

Dies bedeutet aber, daß für die physiologisch in Betracht kommenden Reaktionen das Berthelotsche Prinzip der Gleichheit von Wärmetönung und freier Energie angenäherte Gültigkeit hat. Auch für die Verbrennung von Heizstoffen liegen die Verhältnisse ähnlich. So ergibt die Rechnung, daß die maximale Arbeit bei der Verbrennung von Kohle zu Kohlendioxyd gleich 98 Cal. bei Zimmertemperatur ist, während die Verbrennungswärme selbst 97,65 Cal. beträgt, also mit der maximalen Arbeit nahezu identisch ist.

Dieser günstigen Sachlage haben wir es zu verdanken, daß wir auch in Zukunft in der Physiologie unbeirrt mit der Calorie als Maßeinheit rechnen können, um so mehr, als der theoretisch richtigeren Verwendung der freien Energien noch aus einem anderen Grunde vorläufig unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege stehen. Die maximale Arbeit ist nämlich nur bei reversibler Leitung eines Vorganges zu erreichen. Inwieweit aber der Organismus reversibel oder irreversibel arbeitet, darüber haben wir nicht die geringste Vorstellung. Nur soviel wissen wir, daß von einer auch nur angenäherten Reversibilität keine Rede sein kann, da ja stets erhebliche Wärmemengen gebildet werden.

Es bleibt uns nur noch die Frage zu beantworten, worauf denn die spezifisch dynamische Wirkung der Eiweißstoffe beruht, da je nach den obigen Zahlen auch bei ihnen die maximale Arbeit nahezu gleich der Wärmetönung ist.

Es dürften hierfür mehrere Ursachen verantwortlich sein. So hat Zuntz nachgewiesen, daß Eiweißnahrung an sich anregend auf die Stoffwechselforgänge einwirkt, wodurch dann eine erhöhte Wärmeproduktion stattfindet, und die Arbeitsleistung relativ vermindert wird. Wichtiger aber ist, daß die Eiweißstoffe als solche wohl überhaupt nicht imstande sind Arbeit zu leisten. Dies folgt daraus, daß gesteigerte Muskelarbeit nur eine geringe Vermehrung der Stickstoffausscheidung im Harn nach sich zieht. Auch bei Eiweißfütterung wird demnach nicht das Eiweiß selbst zur Arbeitsleistung herangezogen, sondern stickstofffreie Umwandlungsprodukte. Diese Umwandlungsprodukte aber können nicht entstehen, ohne daß bereits freie Energie verlorengeht. Hier haben wir also in der Tat den Fall, daß der Caloriengehalt der Nahrung sich nicht vollkommen mit ihrem Arbeitswert deckt. Nur ist es nicht ihre absolute freie Energie, die geringer ist als bei den Fetten und Kohlehydraten, sondern ihre physiologisch verwertbare freie Energie. Die spez. dynamische Wirkung der Eiweißstoffe ist dadurch in die Sprache der Thermodynamik übersetzt.

¹⁾ Báron u. Polányi, Biochem. Zeitschr. 53, 1 (1913).

Praktisch wird folglich durch die mitgeteilten Betrachtungen nichts an der bisher gebräuchlichen Calorienrechnung verändert, indessen ist die begriffliche Klärung, die wir Höber und Oppenheimer verdanken, sicherlich von hohem Werte für unsere theoretischen Auffassungen.

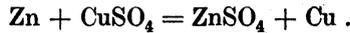
4. Elektrochemie.

Außer den kalorischen Wirkungen sind bei den im Organismus sich abspielenden chemischen Umsetzungen noch eine Reihe von anderen Wirkungen zu beobachten, die zwar weniger genau erforscht sind, deren Bedeutung aber keineswegs gering zu veranschlagen ist. Am besten bekannt sind uns die elektrochemischen Vorgänge, zu deren Erklärung uns ziemlich hoch entwickelte biologische Theorien zur Verfügung stehen. Dagegen sind jene Erscheinungen, die unter der Einwirkung des Lichtes vor sich gehen oder in deren Verlauf Licht produziert wird, noch in tiefes Dunkel gehüllt. So wichtig und grundlegend auch die photochemischen Vorgänge für die Organismen sind, über die Anfänge ist ihre Erkenntnis nicht hinausgekommen. Wohl sind uns zahlreiche lichtchemischen Reaktionen außerhalb des Organismus bekannt, aber wie ähnliche Vorgänge im Organismus ablaufen, wie insbesondere der Assimilationsprozeß der Pflanzen unter dem Einfluß der strahlenden Energie vor sich geht, darüber können wir vorläufig nur einiges wenige aussagen.

Wir beginnen mit dem besser geklärten Gebiet der Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte können bekanntlich auf sehr verschiedene Arten entstehen, durch Reibung, durch magnetische oder elektrische Induktion und, was uns hier hauptsächlich interessiert, durch Berührung verschiedenartiger Stoffe miteinander. Im letzteren Fall sprechen wir von Kontaktelektrizität, und wir wissen, daß Kontaktelektrizität entstehen kann durch Berührung eines Metalles mit einem andern Metall oder eines Metalles mit einem sog. Leiter zweiter Klasse, einem Elektrolyten oder schließlich zweier verschiedenartiger Elektrolyte, wozu wir auch verschieden starke Konzentrationen des gleichen Elektroyten rechnen.

Der Mechanismus der Stromerzeugung ist aber in diesen drei Fällen von Kontaktelektrizität keineswegs derselbe. Falls sich zwei Metalle miteinander berühren, so ist es uns nicht möglich, eine erhebliche chemische Veränderung aufzufinden. Es ist noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt, wie man sich das Entstehen der Kontaktkraft zweier Metalle zu denken hat, aber so viel ist gewiß, daß etwaige chemische Veränderungen nur sehr geringfügig sind, wenn wir sie mit solchen vergleichen, die bei der Berührung eines Metalls mit einem Elektrolyten oder bei Elektrolyten untereinander entstehen. In diesen Fällen treten sehr auffällige chemische Veränderungen ein. So werden z. B. Metalle an der Anode aufgelöst und an der Kathode abgeschieden, in den Elektrolytflüssigkeiten treten Änderungen der Zusammensetzung und der Konzentration ein, auch werden häufig Gase ausgeschieden und sekundäre Reaktionen vollzogen infolge der Einwirkung der primären Zersetzungsprodukte auf andere Stoffe. Diese verschiedenartigen chemischen Umsetzungen müssen naturgemäß in einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit den gleichzeitig ablaufenden elektrischen Erscheinungen stehen, und es ergibt sich daraus das wichtigste Problem der Elektrochemie, aus dem chemischen Umsatz eines galvanischen Elementes seine elektromotorische Kraft zu berechnen. So ist z. B. eins der bekanntesten Elemente das Daniellsche. Es besteht aus Zink in verdünnter Schwefelsäure und Kupfer in einer Lösung von Kupfervitriol. Ist das Element geschlossen, so geht Zink

an der Anode in Lösung, während sich an der Kathode Kupfer ausscheidet. Der stromliefernde Prozeß besteht also in der Gleichung



Welches nun auch die chemische Reaktion sein mag, durch die der elektrische Strom erzeugt wird, stets folgt aus dem Farada'schen Gesetz (S. 172), daß der Umsatz von einem chemischen Grammäquivalent verbunden ist mit dem Transport der gleichen Elektrizitätsmenge, nämlich 96 540 Coulombe (Ampèresekunden) oder 1 Faraday. Dadurch ist uns aber noch nicht die elektromotorische Kraft oder die Spannung der elektrischen Zelle gegeben. Wir erinnern daran, daß die Arbeit, die ein elektrischer Strom zu liefern vermag, gleich ist dem Produkt aus der Spannung und der Stromstärke. Die Arbeit des Stromes, die durch die Umsetzung eines Grammäquivalentes erzeugt wird, muß also gleich sein dem Produkt aus 1 Faraday und der Spannung E der Zelle. Mit andern Worten, diese Arbeit wird gemessen durch die Spannung E .

Die thermodynamische Theorie.

Es wird zunächst notwendig sein, die Arbeit beim Umsatz eines Grammäquivalentes in Calorien auszudrücken, um sie mit der Wärmetönung der chemischen Reaktion vergleichen zu können. Die Einheit der elektrischen Arbeit ist gleich 1 Coulomb \times 1 Volt oder 1 Ampèresekunde \times 1 Volt. Man nennt sie 1 Wattsekunde. Wir verwandeln diese Einheit in absolute Einheiten des cm-gr-sek.-Systems, also in Erg und setzen sie gleich dem Calorienwert des Erg.

Es ist nun:

$$1 \text{ Ampère} = 10^8 \text{ absolute Einheiten,}$$

$$1 \text{ Volt} = 10^{-1} \text{ „ „}$$

und folglich

$$1 \text{ Wattsekunde} = 10^8 \cdot 10^{-1} = 10^7 \text{ absolute Einheiten oder Erg.}$$

Andrerseits ist $1 \text{ Erg} = \frac{1}{41\,890\,000} \text{ cal.}$, so daß also ist:

$$1 \text{ Wattsekunde} = \frac{10^7}{41\,890\,000} \text{ cal.} = 0,2387 \text{ cal.}$$

Beim Umsatz eines Grammäquivalentes werden aber geleistet:

$$96\,540 \cdot E \text{ Wattsekunden} = 96\,540 \cdot 0,2387 \cdot E \text{ cal.} = 23\,046 E \text{ cal.}$$

Sobald wir demnach die elektromotorische Kraft des Elementes kennen, sind wir imstande, die von ihm pro 1 Äquivalent geleistete Arbeit zu berechnen.

Es liegt nun nahe, diese Arbeit ohne weiteres gleich der Wärmetönung der

Reaktion Q zu setzen. Dann wäre $Q = 23\,046 E$ und $E = \frac{Q}{23\,046} \text{ Volt}$. Beim

Daniellschen Element hat sich diese Annahme, die ursprünglich von Helmholtz und von W. Thomson gemacht wurde, gut bestätigt, da die Berechnung den Wert 1,085, die Messung 1,09 Volt ergibt. Trotzdem ist die Annahme allgemein nicht zutreffend, und wir müssen uns klarmachen, worin der bei ihr gemachte Fehler beruht.

Die Dinge liegen ähnlich wie bei der früher betrachteten chemischen Affinitätsmessung, bei der man nach Berthelot irrtümlich die Wärmetönung zum Maß der Affinität gemacht hat, während in Wirklichkeit die maximale

Arbeit das zu verwendende Maß darstellt. Wir sehen, daß die von dem Strom gelieferte Arbeit gleich 23 046 E cal. ist pro 1 Grammäquivalent. Damit diese Arbeit die maximale Arbeit darstellt, ist es nur nötig, daß wir das Element reversibel arbeiten lassen, eine Forderung, die bei zahlreichen Elementen sich verwirklichen läßt. Wenn man nämlich bei einem Element wie dem Daniellschen Strom liefern läßt, so wird 1 Äquivalent Zink gelöst und 1 Äquivalent Kupfer abgeschieden. Dabei wird die Arbeit 23 046 E cal. geleistet. Jetzt läßt sich der Vorgang dadurch umkehren, daß man einen elektrischen Strom von der Spannung E in entgegengesetzter Richtung hindurch schiebt, wobei die Arbeit 23 046 E cal. zugeführt wird. Gleichzeitig geht 1 Äquivalent Kupfer in Lösung und 1 Äquivalent Zink wird abgeschieden. Der Prozeß ist also durch Aufwand der früher gewonnenen Arbeit vollkommen wieder rückgängig gemacht. Infolgedessen muß nach den thermodynamischen Prinzipien die geleistete Arbeit die maximale Arbeit sein. Wir haben also einen neuen Weg gefunden, die maximale Arbeit oder Affinität eines chemischen Vorganges zu messen, nämlich durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft eines Elementes, dessen Strom durch die betrachtete Reaktion geliefert wird. Dies ist eine der einfachsten und exaktesten Methoden der Affinitätsmessung, die freilich nur in verhältnismäßig seltenen Fällen zu verwenden ist.

Für das uns augenblicklich interessierende Problem der Berechnung der elektrischen Spannung ergibt sich aber aus der ausgeführten Betrachtung, daß nicht die Wärmetönung der Reaktion die entscheidende Rolle dabei spielt, sondern ebenfalls wieder die maximale Arbeit. Wenn wir also vorhin die Affinität berechnet haben aus der gemessenen elektromotorischen Kraft, so muß es auch umgekehrt möglich sein, diese Kraft aus der maximalen Arbeit oder Affinität der stromliefernden Reaktion zu berechnen. Dadurch ist unsere Aufgabe aber auf die gleiche zurückgeführt, die wir im vorigen Abschnitt behandelt haben: Auf die Berechnung der Affinität einer Reaktion.

Der zweite und der dritte Wärmesatz geben uns die nötigen Gleichungen, um die elektromotorische Kraft zu berechnen. Die Gleichung des zweiten Wärmesatzes lautet:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}.$$

Wenn wir hier statt A die elektromotorische Kraft, ausgedrückt in cal. einsetzen, so erhalten wir:

$$E - U = T \frac{dE}{dT}. \quad (1)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es uns möglich, die elektromotorische Kraft zu berechnen, falls wir die Wärmetönung U der Reaktion kennen und den Temperaturkoeffizienten von E . Ist nun weiterhin U als Funktion der Temperatur bekannt, so können wir, ebenso wie sonst bei chemischen Affinitäten, auch hier unter Hinzuziehung des Nernstschen Theorems E als Funktion der Temperatur berechnen.

Aus der Formel (1), die bereits von Helmholtz entwickelt wurde, ersieht man, daß E nur dann gleich U ist, wenn $\frac{dE}{dT} = 0$ ist, wenn also die elektromotorische Kraft sich mit der Temperatur nicht ändert. Dies ist nahezu bei dem Daniellschen Element der Fall, weshalb auch bei diesem Element die obige Formel $E = \frac{Q}{23\,046}$ gut mit der Beobachtung übereinstimmt. Sobald aber

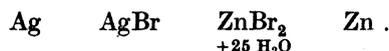
der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft von Null verschieden ist, müssen auch E und U voneinander verschieden sein. Ist $\frac{dE}{dT}$ positiv, so wird E größer als U , d. h. die maximale Arbeit des Elementes ist größer als seine Wärmetönung, und das Element muß sich bei der Stromlieferung abkühlen. Ist umgekehrt $\frac{dE}{dT}$ negativ, so ist E kleiner als U und es tritt infolgedessen eine Erwärmung des Elementes ein. Die erste Art von Elementen nennt man endotherme, die zweite exotherme. Der wichtige Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen von Elementen ist nur auf Grund des zweiten Wärmesatzes zu verstehen.

Konzentrationsketten, deren Strom geliefert wird durch die verschiedene Konzentration ein und desselben Elektrolyten, gehören stets zu den endothermen Ketten, vorausgesetzt, daß die Lösungen als verdünnte zu betrachten sind. Das Vermischen verdünnter Lösungen ist nämlich mit keiner nennenswerten Wärmetönung verknüpft, so daß also Q gleich Null und $E = T \frac{dE}{dT}$ wird. Innerhalb kleiner Temperaturintervalle wird hier $\frac{dE}{dT}$ konstant sein und die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette also proportional mit der absoluten Temperatur anwachsen. Wir werden später finden, daß man dieses Kriterium einer Konzentrationskette erfolgreich bei der Untersuchung der bioelektrischen Ströme der Muskeln, Nerven und elektrischen Organe verwendet hat.

Vorläufig gehen wir zurück auf die allgemeine Gleichung:

$$E - U = T \frac{dE}{dT}$$

und wollen sehen, ob sie im Einklang steht mit den gemachten Beobachtungen. Wir betrachten eine Kette, die in folgender Weise zusammengesetzt ist:



Die elektromotorische Kraft dieses Elementes beträgt 0,84095 Volt und der Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$ ist gleich $-1,06 \cdot 10^{-4}$ Volt. Die Wärmetönung U der Reaktion beträgt für 1 Grammäquivalent 19970 cal. Wir berechnen zunächst $\frac{dE}{dT}$ in Calorien und erhalten $\frac{dE}{dT} = -1,06 \cdot 10^{-4} \cdot 23\,046$ cal. oder $\frac{dE}{dT} = -2,44288$ cal. Wenn wir jetzt E berechnen wollen, so müssen wir U und $\frac{dE}{dT}$ in die Gleichung:

$$E = U + T \frac{dE}{dT}$$

einsetzen. Für T wählen wir 273°

Jetzt wird:

$$E = 19\,970 - 273 \cdot 2,44288 = 19\,304 \text{ cal.}$$

Um dies in Volt zu verwandeln, dividieren wir durch 23 046 und erhalten 0,8376 Volt, während gemessen wurde 0,84095 Volt.

Auch in zahlreichen anderen Fällen ist eine ähnlich gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung gefunden worden. Unter Benutzung

der Formel $E = \frac{Q}{23046}$ hätten wir eine elektromotorische Kraft von $\frac{19970}{23046} = 0,8665$ Volt gefunden, also nicht unwesentlich mehr als der Beobachtung entspricht. Mit Hilfe der früheren Auseinandersetzungen ist es nicht schwer zu sehen, daß infolge des negativen Wertes von $\frac{dE}{dT}$ die Kette zu den exothermen gehört und die Differenz $Q - E = 19970 - 19359 = 611$ cal. als Wärme abgegeben wird, ohne daß es möglich ist, diese 611 cal. in elektrische Arbeit zu verwandeln. Hier ist 19359 cal. die maximale Arbeit des Prozesses = $0,84095 \cdot 23046$.

Bei andern Elementen ist die Differenz zwischen Wärmetönung und maximaler Arbeit häufig bedeutend größer, so daß die alte, theoretisch falsche Formel zu gänzlich unbrauchbaren Ergebnissen führt.

Praktisch hat die Verwendung der Formel $E - U = T \frac{dE}{dT}$ zur Berechnung von elektromotorischen Kräften natürlich keinen Wert, da die Spannung E bei der Bestimmung von $\frac{dE}{dT}$ gleichfalls erhalten wird. Ihre Bedeutung liegt darin, daß man mit ihrer Hilfe die Differenz von Affinität und Wärmetönung berechnen kann. Will man die elektromotorische Kraft eines Elementes ohne Benutzung elektrischer Messungen berechnen, so ist auch das möglich, sobald wir auf irgendeinem andern Wege die maximale Arbeit der Reaktion bestimmen können. Ist z. B. die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette gesucht, so ist es auf einfache Art möglich, diese maximale Arbeit zu berechnen, die bei der Überführung von 1 Äquivalent des gelösten Stoffes von der Konzentration C_1 auf die Konzentration C_2 geleistet wird. Wir wollen diese Rechnung hier nicht durchführen, aber wir sahen früher, daß der erwähnte Prozeß nur auf reversible und isotherme Art geleitet werden muß, damit wir die maximale Arbeit erhalten. Dazu aber stehen uns die Wege der isothermen Destillation oder auch der Weg unter Benutzung des osmotischen Druckes zur Verfügung. Ist uns also die Abhängigkeit entweder der Dampfdrucke oder der osmotischen Drucke der Lösungen von der Konzentration bekannt, so haben wir alle Daten, um die maximale Arbeit und damit die elektromotorische Kraft des stromliefernden Prozesses zu berechnen.

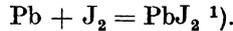
F. Dolezalek hat diese Rechnung für den Bleiakкумуляtor ausgeführt, wobei er die Dampfspannungen der wässrigen Schwefelsäure, die genau gemessen sind, benutzt hat. In der folgenden Tabelle sind seine Ergebnisse zusammengestellt. Die elektromotorische Kraft wurde für Akkumulatoren, die mit verschieden starker Schwefelsäure beschickt waren, durch Rechnung sowie durch Beobachtung bestimmt.

Nr.	Säuredichte	% H ₂ SO ₄	Dampfdruck des Wassers in mm Hg	Elektromotorische Kraft in Volt (0°)	
				berechnet	gemessen
1	1,553	64,5	0,431	2,383	2,355
2	1,420	52,15	1,297	2,257	2,253
3	1,266	35,26	2,975	2,103	2,103
4	1,154	21,40	4,027	2,000	2,008
5	1,035	5,16	4,540	1,892	1,887

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet, und zugleich der beste Beweis für die Richtigkeit der thermodynamischen Theorie der Stromerzeugung. Es

ist also in der Tat möglich, die elektrische Spannung einer Kette ohne elektrische Messungen im voraus zu berechnen. Ja, mittels des Nernstschen Satzes genügen dazu sogar rein thermische Größen.

Die Berechnung wird in diesem Falle genau so ausgeführt, wie die Affinitätsberechnungen, die wir früher (S. 448) betrachtet haben. Als Beispiel wählen wir die Vereinigung von Blei mit Jod zu Bleijodid als stromliefernden Prozeß:



Die elektromotorische Kraft, die durch diese Reaktion erzeugt wird, ist zwar unmittelbar nicht bestimmt worden, indessen läßt sie sich aus der Zersetzungsspannung von Bleijodid erhalten und ergibt sich zu 0,863 Volt bei 291° abs. Mit Hilfe des Nernstschen Satzes gestaltet sich die Rechnung folgendermaßen: Wir wenden die Gleichungen (vgl. S. 448):

$$U = U_0 + \Sigma n b T^2 \quad \text{und} \quad A = U_0 - \Sigma n b T^2$$

an. Die Wärmetönung U_0 ist = 39 800 cal. $\Sigma n b$ läßt sich berechnen aus den spez. Wärmen der an der Reaktion beteiligten Stoffe. Es ist nämlich die algebraische Summe der spez. Wärmen:

$$C_{\text{Pb}} + 2 C_{\text{J}} - C_{\text{PbJ}_2} = \frac{dU}{dT} = 2 \Sigma n b T$$

bestimmt worden zu $6,1 \cdot 10^{-4} T$, so daß also $\Sigma n b = 3,05 \cdot 10^{-4}$ wird. Folglich ist die maximale Arbeit $A = 39\,800 - 3,05 \cdot 10^{-4} T^2$.

Für $T = 291^\circ$ erhalten wir daraus:

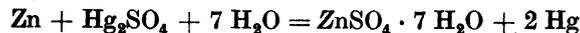
$$A = 39\,800 - 3,05(291)^2 \cdot 10^{-4} = 39\,775 \text{ cal.}$$

Dies ist die Arbeit, die sich bei der Umsetzung von 1 Mol Blei erzielen läßt. Für die Berechnung der elektromotorischen Kraft müssen wir jedoch die Arbeit auf 1 Grammäquivalent beziehen, d. h. da 1 Mol Blei gleich 2 Grammäquivalenten ist, A durch 2 dividieren. Es wird also $A = 19\,888$ cal. oder, indem wir durch Division mit 23 046 in Volt umwandeln:

$$E = \frac{19\,888}{23\,046} = 0,863 \text{ Volt,}$$

in vollkommener Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert.

Auch mit Hilfe der exakten Gleichungen für die maximale Arbeit sind Berechnungen elektromotorischer Kräfte ausgeführt und mit den Beobachtungen verglichen worden, z. B. bei dem Clarkschen Normalelement, dessen Reaktion nach der Formel:



verläuft.

Hierbei wurde von Pollitzer für die Abhängigkeit der spez. Wärmen mit der Temperatur die komplizierte Formel von Nernst-Linnemann benutzt. Auch hier ergab sich trotz der umständlichen Rechnungen der gleiche Wert zwischen Rechnung und Beobachtung, nämlich 1,456 Volt.

Die Nernstsche Theorie.

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um das Prinzip zu erläutern, nach welchem man thermodynamisch die elektromotorische Kraft einer Kette berechnen kann. Nun hat aber Nernst auf einem gänzlich abweichenden

¹⁾ Vgl. Pollitzer, loc. cit. S. 146.

Wege die Potentiale von Ketten berechnen können, den wir, da die ihm zugrunde liegende Theorie biologisch sehr bedeutsam geworden ist, eingehend betrachten wollen. Diese Theorie erlaubt nämlich die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus den Konzentrationen der an der galvanischen Kombination beteiligten Elektrolyte. Umgekehrt aber, und darin liegt ihr großer biologischer Wert, ist die von Nernst gefundene Gleichung auch anwendbar, um aus der elektromotorischen Kraft die Konzentration eines Elektrolyten zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wird sie in der Tat vielfach in der biologischen Forschung verwendet, sei es, daß man den Chlorgehalt eines Serums oder seinen Gehalt an Wasserstoffionen oder irgendeine andere Ionenkonzentration einer Körperflüssigkeit bestimmen will. Nicht nur ihre große Exaktheit und auch Bequemlichkeit hat dieser Methode, Ionenkonzentrationen durch elektrische Potentialmessungen zu bestimmen, überall Eingang verschafft, sondern mehr noch der Umstand, daß sie häufig überhaupt die einzige verwendbare Methode ist. (Vgl. S. 197.)

Auch für die theoretische Biologie ist die Nernstsche Auffassung der galvanischen Stromerzeugung wichtig geworden, da im Anschluß daran die Membrantheorie der bioelektrischen Ströme sowie der elektrischen Organe sich entwickelt hat. Um diese Fragen der modernen Elektrobiologie jedoch zu verstehen, wollen wir zuvor die Nernstsche Theorie in ihren Grundzügen darstellen.

Dazu ist es notwendig, daß wir uns verständlich machen, wie eine elektrische Potentialdifferenz an der Grenze eines Metalles und eines Elektrolyten entsteht.

Wenn wir ein Metall, z. B. Zink in eine Elektrolytlösung hineintauchen, so werden eine Anzahl von Zinkionen durch Auflösung des Metalles in die Lösung hineingelangen, und da diese Zinkionen positive Ladung führen, so wird sich die metallische Elektrode negativ laden. Die Elektrode wird sich um so stärker laden, je mehr Zinkionen in den Elektrolyten hineinwandern; indessen ist der Elektrolyt nicht unbegrenzt imstande, Zinkionen aufzunehmen, vielmehr wird bei einer bestimmten Konzentration eine Sättigung eintreten. In diesem Zustande hat sich zwischen den gelösten positiven Ionen und dem negativ gewordenen Metall ein elektrostatisches Potential eingestellt, das eine weitere Auflösung des Metalles unmöglich macht, da es die positiven Ionen aus der Flüssigkeit wieder in das Metall zurückzuziehen bestrebt ist. Und zwar wird für jede Kombination eines Metalles mit einem Elektrolyten ein ganz bestimmter derartiger Sättigungsdruck P vorhanden sein, den man den elektrolytischen Lösungsdruck nennt. (Vgl. S. 224.)

Wir wollen nun annehmen, ein Metall werde umspült von einer Lösung eines Elektrolyten, der aus einem Salze desselben Metalles besteht, z. B. Zink in einer Lösung von Zinksulfat. Falls die Lösung des Zinksulfates einen Gehalt an Zinkionen hat, der dem elektrolytischen Lösungsdruck P des Zinkes gegen wässrige Zinksulfatlösung entspricht, so werden offenbar keine neuen Ionen in Lösung gehen können und es wird sich kein elektrisches Potential bilden. Anders aber, wenn die Lösung einen geringeren Gehalt an Zinkionen hat. Dann gehen so lange Zinkionen in Lösung, bis der Lösungsdruck P erreicht ist. Je geringer also die ursprüngliche Konzentration des Elektrolyten ist, um so mehr Ionen gehen in Lösung und um so größer wird die zwischen Metall und Elektrolyt sich ausbildende Potentialdifferenz werden müssen. Gelingt es uns nun, diese Potentialdifferenz aus der Konzentration des Elektrolyten zu berechnen, so haben wir, um die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette kennenzulernen, nur nötig, die für den positiven wie auch für den negativen

Pol derart berechneten Spannungen zu addieren. Genau genommen kommen freilich noch jene Kräfte hinzu, die sich an den Grenzflächen der verschiedenen Elektrolyten ausbilden. Auch diese lassen sich, wie wir später sehen werden, unschwer mit Hilfe der osmotischen Theorie berechnen, gleichgültig, ob es sich um Lösungen desselben Elektrolyten verschiedener Konzentration oder um Lösungen verschiedener Elektrolyte handelt. Diese Kräfte sind aber im allgemeinen gegenüber den Spannungen, die an den Grenzen Metall-Elektrolyt entstehen, so gering, daß wir sie vorläufig vernachlässigen können.

Es wird also zunächst unsere Aufgabe sein, die Spannung E zwischen Metall und Elektrolyt zu berechnen, z. B. zwischen Silber und Silbersulfat. Auch hier wird es wieder wie stets darauf hinauslaufen, die maximale Arbeit bei der Auflösung von 1 Grammäquivalent Metall zu berechnen und sie gleich E zu setzen. Der elektrolytische Lösungsdruck des Silbers sei gleich P . Um 1 Mol Metall aufzulösen, falls in der lösenden Flüssigkeit der osmotische Druck der Metallionen den Betrag p hat, wird die maximale Arbeit $A = pv$ geleistet,

wo $v = \frac{RT}{p}$ ist, falls die Gesetze der verdünnten Lösungen gelten sollen. Während der Auflösung ändert sich aber der osmotische Druck des sich lösenden Äquivalentes, da es vom elektrolytischen Lösungsdruck P herabsinkt auf den osmotischen Druck p des Elektrolyten. Die hierbei geleistete Arbeit berechnet sich, wenn wir bedenken, daß 1 Äquivalent sich beim Herabsinken vom Druck $p + dp$ auf p um dv ausdehnt, wobei die Arbeit $p dv$ geleistet wird. Also wird für das Herabsinken des Äquivalentes vom Druck P auf den Druck p die Arbeit

$\int_P^p p dv$ geleistet. Nun ist $v = \frac{RT}{p}$ und folglich $dv = RT d\left(\frac{1}{p}\right) = -RT \frac{dp}{p^2}$, so daß $\int_P^p p dv = -\int_P^p RT \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{P}{p}$ wird.

Dies ist die maximale Arbeit, die bei der Auflösung von 1 Grammäquivalent Metall geleistet wird. Es ist also:

$$E = RT \ln \frac{P}{p}$$

oder indem wir statt der Lösungsdrucke die entsprechenden Konzentrationen einführen:

$$E = RT \ln \frac{C}{c}$$

Diese Formel bedarf noch einer Modifikation für den Fall, daß es sich nicht um ein einwertiges Metall handelt, sondern um ein n -wertiges. Um dann 1 Grammäquivalent in Lösung zu bringen und die Elektrizitätsmenge von 1 Faraday zu transportieren, bedarf es nicht eines Mols, sondern nur $\frac{1}{n}$ Mole Metall. Die Arbeit und demnach auch die elektromotorische Kraft ist dann um das n fache kleiner, so daß bei einem n -wertigen Metall:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$$

wird. Das gleiche gilt natürlich, wenn es sich nicht um eine Kombination Metall-Elektrolyt, sondern um eine solche handelt, bei der negative Ionen in Lösung gehen. Dies ist z. B. bei einer Kalomelektrode der Fall, bei der metallisches

Quecksilber mit Kalomel bedeckt ist. Die Spannung einer solchen Kette läßt sich nach den gleichen Grundsätzen, wie bei einer Metallelektrode berechnen. Es geht Chlor dabei in Lösung und der elektrolytische Lösungsdruck sowie der Druck p sind auf die Chlorionen der die Elektrode umspülenden Elektrolyte zu beziehen. Die Wertigkeit n des Anions wird dabei ebenso in Rechnung gesetzt wie beim Kation.

Die beiden, an den Elektroden eines Elementes sich bildenden Spannungen ergeben durch algebraische Addition die Gesamtspannung des Elementes. Wenn nämlich das Element z. B. gebildet ist aus Zink in einer Lösung von Zinksulfat und Kupfer in einer Lösung von Kupfersulfat, so werden sich am Zinkpol Zinkionen auflösen und hierfür wird die Arbeit $E_1 = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_1}{c_1}$ geleistet. Am Kupferpol dagegen scheidet sich 1 Äquivalent Kupfer ab, wozu die Arbeit $E_2 = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_2}{c_2}$ aufgewendet oder $-E_2$ geleistet werden muß. Die gesamte Arbeit bei der Umsetzung von 1 Grammäquivalent und demnach die gesamte Spannung des Elementes ist folglich:

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_1}{c_1} - \frac{RT}{n} \ln \frac{C_2}{c_2} = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_1 \cdot c_2}{C_2 \cdot c_1}.$$

Hier sind C_1 und C_2 die oben definierten elektrolytischen Lösungsdrucke. Falls wir die Werte C_1 und C_2 kennen würden, so wäre es uns möglich, die Einzelpotentiale der Elektroden festzustellen, eine Aufgabe, die vom theoretischen Standpunkte aus sehr fesselnd und die auf einem Umwege lösbar ist. Für gewöhnlich genügt es jedoch, die Differenz der Einzelpotentiale oder die Spannung der Gesamtkette zu kennen; dies ist nun besonders leicht, wenn $C_1 = C_2$ ist, wenn also die Elektroden aus demselben Metall oder auch Metalloid gebildet werden. Damit dann überhaupt eine elektromotorische Kraft entsteht, muß c_1 von c_2 verschieden sein. Wir haben es mit andern Worten zu tun mit einer Konzentrationskette. Beide Pole, die aus dem gleichen Stoff bestehen, werden umspült von einer Lösung, die Ionen dieses Stoffes enthält, und zwar in verschiedenen Konzentrationen. Das durch eine solche Kette erzeugte Potential beträgt:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_2}{c_1}. \tag{1}$$

Je größer die Differenz der Konzentrationen ist, um so größer wird auch die elektromotorische Kraft. Andererseits aber hängt das Potential der Kette nur ab von dem Verhältnis $\frac{c_2}{c_1}$; nicht von den absoluten Konzentrationen.

Die Spannung wird also dieselbe sein, wenn $c_1 = 1$; $c_2 = 10$ oder $c_1 = \frac{1}{10}$; $c_2 = 1$ ist. Die folgende Tabelle erläutert dies an einer Silbernitratkette und zeigt gleichzeitig die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment¹⁾.

Konzentration der AgNO ₃ -Lösungen	Verhältnis der Ionenkonzentration aus den Leitfähigkeiten berechnet	$E = RT \ln \frac{c_2}{c_1}$ Volt	E gefunden
$\frac{1}{10} : \frac{1}{100} n$	0,90	0,0563	0,0556
$\frac{1}{100} : \frac{1}{1000} n$	0,96	0,0580	0,0579

¹⁾ Vgl. Sackur, Die chemische Affinität und ihre Messung. S. 83. Braunschweig, Vieweg. (1908.)

Bei der Berechnung sind nicht die Konzentrationen der Lösungen an Silbernitrat zugrunde gelegt, sondern an Silberionen, wie sie sich aus den Leitfähigkeiten der betreffenden Lösungen ergeben. Wird die Gaskonstante $R = 1,98$ gesetzt, so erhält man E in Calorien und muß, um E in Volt zu erhalten, durch 23 046 dividieren. Bei den Rechnungen innerhalb der osmotischen Theorie ist es bequemer, R sofort in Volt auszudrücken. Es wird dann $R = \frac{1,98}{23\,046} = 0,86 \cdot 10^{-4}$ Volt.

Unter Verwendung dieses Wertes erhält man aus der Formel (1) das Potential sofort ausgedrückt in Volts.

Die Einzelpotentiale.

Jede galvanische Kette gibt uns nur die Summe zweier Potentiale, indessen gibt es einen indirekten Weg, um einen einzelnen Potentialsprung zwischen einem Metall und einem Elektrolyten aufzufinden. Um dieses Problem allgemein zu lösen, müssen wir für eine einzige Elektrode ihren absoluten Potentialwert kennen. Ist uns dieses gelungen, so folgen die Potentiale aller andern Elektroden dadurch, daß wir sie mit der bekannten Elektrode zu einem Element kombinieren und die Gesamtspannung dieses Elementes messen. Es sind uns dann alle Daten gegeben, um das Potential der gesuchten Elektrode kennenzulernen.

Die Forschungen von Lippmann, Helmholtz und Ostwald haben die Bestimmung des Einzelpotentials von metallischem Quecksilber gegen irgendeinen Elektrolyt, insbesondere gegen verdünnte Schwefelsäure möglich gemacht. In ungeladenem Zustand hat ein flüssiger Quecksilbertropfen eine Gestalt, die durch die Größe seiner Oberflächenspannung bestimmt ist. Wenn aber der Quecksilbertropfen in Berührung mit einem Elektrolyten steht, so nimmt er eine elektrische Ladung an, und es bildet sich nach Helmholtz auf seiner Oberfläche eine elektrische Doppelschicht aus (S. 224), die infolge ihrer gegenseitigen Anziehung bestrebt ist, die Oberfläche des Tropfens zu vergrößern. Das ist aber gleichbedeutend mit einer Verringerung der Oberflächenspannung. Hierbei ist es an sich ganz gleichgültig, ob der Quecksilbertropfen eine positive oder negative Ladung erhalten hat. Die Doppelschicht wird in beiden Fällen der Oberflächenspannung entgegenwirken, und der Tropfen wird nur dann das Maximum der Oberflächenspannung besitzen, wenn er ungeladen ist. Um dieses Maximum zu erreichen, legen wir also an den Tropfen ein solches Potential an, daß die Messung seiner Oberflächenform das Maximum der Oberflächenspannung anzeigt. Ist dieses der Fall, so wissen wir, daß das angelegte Potential gleich ist dem Potential Quecksilber-Elektrolyt und wir haben folglich dieses Einzelpotential auf Grund der Helmholtzschen Theorie bestimmen können.

Diese Methode hat jedoch praktisch einige Mängel.

Der Hauptnachteil ist der, daß die Messung der Oberflächenspannung gerade in der Nähe ihres Maximums durch Potentialdifferenzen verhältnismäßig wenig geändert wird. Man hat aber auf Grund der capillarelektrischen Erscheinungen sog. Nullelektroden konstruiert, d. h. Elektroden, bei denen zwischen Metall und Elektrolyt kein Potential besteht. Wird eine solche Nullelektrode mit irgendeiner anderen Elektrode kombiniert, so kann man unmittelbar das Einzelpotential der zweiten Elektrode bestimmen.

Die Nullelektroden sind in der Weise gebildet, daß man eine Quecksilbersäule in eine Glasröhre füllt, die unten in eine feine Spitze ausläuft (Abb. 107). Diese Spitze taucht in den Elektrolyten. Auf dem Boden des Elektrolytgefäßes befindet sich ebenfalls Quecksilber. Die Quecksilbersäule wird nun zunächst

gegenüber dem Elektrolyten eine bestimmte Ladung annehmen, z. B. gegen Schwefelsäure eine positive. Und zwar wird die Ladung auf der ganzen Oberfläche des Quecksilbers gegen den Elektrolyten verteilt sein. Sobald man nun aber das Quecksilber aus der Röhre heraustropfen läßt, so vergrößert sich diese Oberfläche außerordentlich und das Potential muß infolgedessen, da sich die ursprünglich gebildete Elektrizitätsmenge auf diese Oberfläche verteilt, sehr gering und praktisch gleich Null werden. Das fallende Quecksilber dieser Tropfenelektrode reißt gleichsam die positive Elektrizität der Trennungsfläche Quecksilber-Elektrolyt mit sich und die Folge wird sein, daß an dieser Trennungsfläche kein Potentialunterschied existiert: Die Tropfenelektrode ist eine Nullelektrode.

Helmholtz hat für die Tropfenelektrode Quecksilber-Schwefelsäure die Richtigkeit, dieser Auffassung experimentell bestätigt, und Ostwald hat dann diese Nullelektrode benutzt, um Einzelpotentiale anderer Kombinationen zu bestimmen. Es hat sich jedoch im Verlauf der Ostwaldschen Untersuchungen herausgestellt, daß die Herstellung einer vollkommenen Nullelektrode mit erheblichen praktischen Schwierigkeiten verknüpft ist, da die Entladung des Quecksilbers in der Röhre selten vollständig ist. Auch eine Verbesserung der Tropfenelektrode durch Paschen hat nicht zu einer restlosen Lösung der Frage geführt, und erst Nernst sowie Palmaer ist es gelungen, Nullelektroden zu konstruieren, die den geforderten Ansprüchen genügen.

Wenn nämlich das Quecksilber der Tropfenelektrode nicht vollständig entladen wird, sondern gegen den Elektrolyten ein Potential annimmt, so wird ein Quecksilbertropfen, der durch eine Quecksilberlösung hindurchfällt, auf seiner Oberfläche eine elektrische Doppelschicht ausbilden. Es werden sich, falls der Lösungsdruck des Quecksilbers geringer ist als der osmotische Druck der Hg-Ionen der Lösung, positive Quecksilberionen an ihn anheften und diese ihrerseits bei der Bewegung des Tropfens negative Anionen mit sich reißen. Dadurch finden Konzentrationsverschiebungen in der Quecksilberlösung statt, die Palmaer in der Tat analytisch nachweisen konnte. Es muß aber offenbar Quecksilberlösungen geben, deren osmotischer Druck gleich ist dem Lösungsdruck des Quecksilbers. In solchen Lösungen wird die Quecksilberelektrode keine Potentialdifferenz gegen den Elektrolyten annehmen und infolgedessen wird die Kombination eine wirkliche Nullelektrode darstellen. Palmaer ist es gelungen, eine solche Tropfenelektrode darzustellen aus Quecksilber und einer Lösung von Quecksilbersalzen¹⁾. Wenn durch diese Lösung Quecksilbertropfen hindurchfallen, so treten keine Konzentrationsverschiebungen ein, da die einzelnen Tropfen weder positive noch negative Ionen anziehen.

Mittels dieser Elektrode ist es möglich, das Einzelpotential jeder anderen Elektrode zu bestimmen. Insbesondere hat Palmaer das Potential einer Dezinormal-Kalomelektrode bestimmt, also von $\frac{\text{Hg}}{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ in $\frac{1}{10}$ -normal-KCl. Er erhielt 0,573 Volt. Diese Elektrode dient dann als Ausgang für alle weiteren Messungen, und es gelingt so ohne Mühe, z. B. das Potential irgendeines Metalles gegenüber einer Salzlösung desselben Metalles zu bestimmen.

¹⁾ Palmaer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 265 (1898); **28**, 257; **36**, 664; **59**, 129 (1907).

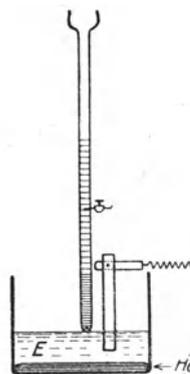


Abb. 107.

Früher sahen wir, daß ein solches Potential durch die Formel $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$ gegeben ist. Machen wir die Konzentration zu $\frac{1}{10}$ -normal, so wird $c = 1$ und $E = \frac{RT}{n} \ln C$. Dieser Ausdruck gibt an, welche maximale Arbeit gewonnen werden kann, wenn 1 Äquivalent eines Metalles übergeführt wird in eine Lösung, die in bezug auf die betreffenden Metallionen normal ist. Er repräsentiert gleichsam die Affinität des Metalles gegenüber der positiven Elektrizität, die das Metall bei dem Übergang in den ionisierten Zustand aufnimmt, und man bezeichnet $E = \frac{RT}{n} \ln C$ deshalb auch nach Abegg und Bodländer als die

Elektroaffinität des Metalles. Je größer der Lösungsdruck C des Metalles ist, um so größer ist auch seine Elektroaffinität. Für zweiwertiges Eisen ist sie gleich 0,19 Volt oder $0,19 \cdot 23046 \text{ cal.} = 4400 \text{ cal.}$ Das genauere Studium der Elektroaffinitäten verschiedener Metalle hat ergeben, daß ihr Zahlenwert deutliche Beziehungen zum periodischen System der Elemente aufweist. Zu berücksichtigen ist freilich, daß der absolute Wert der Elektroaffinität abhängig ist von dem verwendeten Lösungsmittel, indessen deuten die bisherigen Beobachtungen darauf hin, daß die Beziehung zum periodischen System auch bei nicht wässrigen Lösungsmitteln erhalten bleibt. Allgemein haben die Alkalimetalle starke Affinität zur positiven, die Halogene zur negativen Elektrizität.

Nachdem wir gesehen haben, auf welche Weise es möglich ist, Einzelpotentiale zu messen, wenden wir uns wieder den Voltaschen Ketten, und zwar vor allem den Konzentrationsketten zu. Ihr Potential beträgt: $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2}$, wo c_1 und c_2 die Konzentrationen der Elektrolyte an den betreffenden Ionen, ausgedrückt in Molen, bedeuten. Sind diese Ionen metallischer Natur, so macht es keine Schwierigkeit, die gewünschte Kette wirklich zu konstruieren. Falls es sich aber um andersartige Ionen handelt, z. B. Wasserstoff oder Chlor- oder Bromionen, so scheint es zunächst unmöglich, eine passende Elektrode aus Wasserstoff, Chlor oder Brom darzustellen.

Man gelangt nichtsdestoweniger zum Ziel, wenn man metallisches Platin mit einer Schicht von Platinschwarz überzieht und die so präparierte Elektrode in die betreffende Gasart, z. B. Wasserstoff hineinbringt. Das Platin nimmt dabei bekanntlich große Mengen Wasserstoff auf und die auf diese Weise gewonnene Wasserstoffelektrode verhält sich gegenüber Lösungen, die freie Wasserstoffionen enthalten, ganz so, als ob sie aus metallischem Wasserstoff bestünde. Das Platin selbst verursacht als edles Metall gegenüber den meisten Elektrolyten keine elektromotorische Kraft, und es ist folglich bei der Darstellung der Wasserstoffelektroden nur darauf zu achten, daß beide Elektroden unter gleichem Druck des Wasserstoffgases sich befinden, da davon wesentlich die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs und infolgedessen die Beschaffenheit der Elektrode abhängig ist.

Will man nun eine Wasserstoffionenkonzentration praktisch bestimmen, so stellt man sich eine Gaskette her. Beide Elektroden bestehen aus mit Wasserstoff gesättigtem Platin, wie es Abb. 108 zeigt. Die eine Flüssigkeit enthält Wasserstoffionen in genau bekannter Konzentration, z. B. $\frac{1}{10}$ -normal-Salzsäure¹⁾. Die andere Flüssigkeit ist diejenige, deren Wasserstoffionenkonzentration bestimmt werden soll. Beide Flüssigkeiten werden leitend ver-

¹⁾ Vergleichselektrode genannt.

bunden durch mehrere Baumwollfäden, die mit einer Lösung eines Elektrolyten getränkt sind und über den wir weiter unten einige Bemerkungen hinzufügen müssen. Mißt man das Potential, das die beiden Elektroden der Gaskette gegeneinander annehmen, so erlaubt uns die Formel:

$$E = RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

c_1 aus E , T und c_2 zu berechnen.

Statt der Vergleichselektrode bedient man sich nach Sørensens Vorgang einer Dezinormal-Kalomelektrode, wie sie Abb. 109 darstellt. Sie enthält unten in dem Elektrodengefäß sehr reines metallisches Quecksilber, das durch das Rohr R hindurch mittels eines Platindrahtes und einer Füllung von Quecksilber leitend nach außen verbunden ist. Das Quecksilber ist bedeckt mit Kalomel und darüber ist eine $\frac{1}{10}$ -normal-Lösung von Chlorkalium gegeben. Das Potential dieser Elektrode beträgt bei 18° gegenüber einer Wasserstoffelektrode in einer Lösung, die an Wasserstoffionen $\frac{1}{1}$ -normal ist, 0,3377 Volt. Wenn man also das Potential E_1 einer Lösung gegenüber der Kalomelektrode bestimmt hat, so erhält man durch Subtraktion von 0,3377 ihr Potential gegenüber einer $\frac{1}{1}$ -normal-Wasserstoffelektrode. Diesen Wert $E = E_1 - 0,3377$ benutzt man alsdann, um aus unserer obigen Formel c_1 zu berechnen. Da bei der $\frac{1}{1}$ -normal-Wasserstoffelektrode $c_2 = 1$ ist, so wird $E = -RT \ln c_1$. Daraus folgt, indem man für R den Wert $0,86 \cdot 10^{-4}$ und gleichzeitig statt der natürlichen Logarithmen die Briggschen einführt:

$$\log c_1 = - \frac{E}{0,0001983 T}$$

Es ist nämlich R in Volt ausgedrückt gleich $\frac{1,98}{23050} = 0,86 \cdot 10^{-4}$ Volt. Folglich wird $\frac{E}{RT} = \frac{E \cdot 0,4343}{0,86 \cdot 10^{-4} T}$, wo 0,4343 der Faktor zur Umwandlung der natürlichen Logarithmen in Briggsche ist.

Ist also z. B. bei irgendeiner Lösung die Spannung zu 0,5377 Volt bei $17,5^\circ$ gegen die Kalomelektrode gemessen worden, so wird

$$E = 0,5377 - 0,3377 = 0,2 \text{ Volt.}$$

Und

$$\log c_1 = - \frac{0,2}{0,0001983 \cdot 17,5} = - \frac{0,2}{0,00347} = -3,47.$$

Der Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration c_1 ist also negativ, d. h. c_1 ist ein echter Bruch. Nach den Regeln der Logarithmenrechnung finden wir:

$$\log c_1 = -3,47 = 0,53 - 4 \quad \text{und folglich} \quad c_1 = 3,47 \cdot 10^{-4}.$$

In den biologischen Untersuchungen ist es seit Sørensen vielfach üblich geworden, zur Abkürzung nicht den Numerus der Wasserstoffionenkonzentration

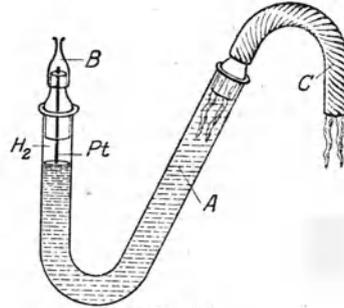


Abb. 108.

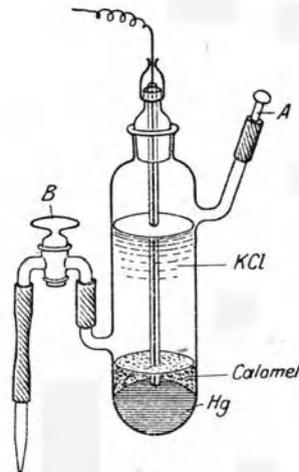


Abb. 109.

anzugeben, sondern den absoluten Wert des Logarithmus, welchen man den Wasserstoffexponenten p_H nennt. In obigem Falle ist $p_H = 3,47$ (S. 184).

Es bleibt uns aber noch ein gewichtiger Einwand zu widerlegen, den man prinzipiell gegen die gesamten bisher betrachteten Konzentrationsketten machen könnte. Da wir auf Grund dieses Einwandes eine ganz abweichende Art der Entstehung eines Potentials kennenlernen werden und darauf weiter bauend, unmittelbare biologische Anwendungen machen können, so wollen wir uns im folgenden eingehend damit beschäftigen.

Bei allen betrachteten Konzentrationsketten waren die beiden verschieden konzentrierten Elektrolyten unmittelbar miteinander in Berührung. Nun wird uns eine einfache Überlegung zeigen, daß an dieser Berührungsfläche ebenfalls ein Potentialunterschied entstehen muß, der bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft der Gesamtkette nicht ohne weiteres vernachlässigt werden darf und deshalb bei den bisher entwickelten Formeln hätte berücksichtigt werden müssen.

Nehmen wir an, es handle sich um Lösungen von $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{10}$ -normal-Silbernitrat. An der Grenzfläche wird dann ein Diffusionsstrom sowohl der Silber- wie auch der Nitrationen einsetzen, der von der konzentrierteren zur weniger

konzentrierten Lösung gerichtet ist. Hätten beide Ionen, die Ag^+ und die NO_3^- -Ionen, gleiche Wanderungsgeschwindigkeit, so würde durch diesen Diffusionsstrom zwar eine allmähliche Ausgleichung der Konzentrationen erfolgen, aber keine Gelegenheit zur Entstehung eines Potentials gegeben sein. Da aber in

Wirklichkeit die Wanderungsgeschwindigkeit von Ag^+ und NO_3^- verschieden ist, so werden die Ionen mit der größeren Wanderungsgeschwindigkeit vorauszuweichen versuchen. Es seien dies die positiven Ionen. Dadurch entsteht nun zwischen den positiven und den zurückgebliebenen negativen Ionen eine elektrostatische Kraft, die es verhindert, daß weitere positive Ionen vorausziehen, und es wird sich infolgedessen an der Grenzschicht eine stationäre Strömung ausbilden in der Art, daß die gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen in der Zeiteinheit durch sie hindurchwandert. Die treibenden Kräfte für beide Ionen sind aber bei dieser stationären Strömung einmal die osmotischen Kräfte, die ihren Ausdruck finden in den Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen, und zweitens die aus dem elektrischen Potential entspringenden Kräfte, die für beide Ionen gleich, aber entgegengesetzt gerichtet sind. Indem wir die unter dem Zusammenwirken beider Kräftearten wandernden Ionenmengen einander gleich setzen, erhalten wir eine Gleichung, aus der sich die Beziehung zwischen dem elektrischen Potential und den Konzentrationen der Elektrolyte ergeben muß.

Wir berechnen zunächst die Menge Ionen, die unter dem Einfluß der osmotischen Druckdifferenz durch die Grenzfläche q hindurchwandern würden. Ist U die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, so ist die Ionenmenge m auf alle Fälle U proportional, da U die Geschwindigkeit bedeutet, mit der 1 g-Ion unter dem Einfluß der Kraft 1 wandert. Ferner wird m proportional sein der Größe des Querschnitts q und der Zeit dt . Je größer nun weiterhin die Konzentration η der Ionen an der Grenzschicht ist, um so mehr Ionen müssen durch den Querschnitt unter dem Einfluß der auf 1 g-Ion wirkenden Kraft K hindurchwandern. Wir ersehen also, daß unter dem Einfluß von K durch den Querschnitt hindurchgehen:

$$K \cdot \eta \cdot q \cdot U \cdot dt \text{ Ionen.}$$

Unbestimmt ist hier nur noch K , die auf 1 g-Ion wirkende Kraft. Die in

der Grenzschicht wirkende Kraft ist gleich dem Gefälle $\frac{dp}{dx}$ des osmotischen Druckes. Auf 1 g-Ion wirkt also, da η die Konzentration in der Grenzschicht bedeutet, die Kraft $\frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx}$. Somit wird die Menge von Kationen, die unter dem Einfluß des osmotischen Drucke wandert:

$$m_0 = -\frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx} \cdot \eta \cdot q \cdot U \cdot dt = -\frac{dp}{dx} q \cdot U dt.$$

Ebenso ergibt sich für die Anionen:

$$n_0 = -\frac{dp}{dx} \cdot q \cdot V \cdot dt,$$

wo V die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen bedeutet.

Zu diesen Ionenmengen müssen wir aber noch jene hinzufügen, die unter der Einwirkung der elektrostatischen Kräfte durch den Grenzschnitt hindurchbefördert werden. Auch hier gilt wieder für das Kation:

$$m_e = K \cdot \eta \cdot q \cdot U \cdot dt.$$

Aber K ist jetzt gleich dem elektrostatischen Potentialgefälle $\frac{dP}{dx}$, so daß wird:

$$m_e = -\frac{dP}{dx} \cdot \eta \cdot q \cdot U \cdot dt.$$

Vorausgesetzt ist hier, daß die Kationen langsamer wandern als die Anionen, so daß für die Kationen die elektrostatische Kraft im gleichen Sinne wirkt wie die osmotische. Die Menge n_e der unter dem alleinigen Einfluß der elektrostatischen Kräfte wandernden Anionen wird ähnlich:

$$n_e = +\frac{dP}{dx} \cdot \eta \cdot q \cdot V dt.$$

Nun muß nach unseren obigen Ausführungen sein:

$$m_0 + m_e = n_0 + n_e$$

oder

$$-\frac{dp}{dx} \cdot q \cdot U dt - \frac{dP}{dx} \cdot \eta \cdot q \cdot U \cdot dt = -\frac{dp}{dx} q \cdot V \cdot dt + \frac{dP}{dx} \eta q \cdot V dt.$$

Daraus folgt:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{dp}{dx} \cdot \frac{V - U}{V + U}$$

Es wird also, indem wir U und V durch die ihnen proportionalen Ionenbeweglichkeiten u und v ersetzen:

$$dP = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{v - u}{v + u} \cdot dp$$

oder indem wir berücksichtigen, daß $p = \eta RT$ nach den Gesetzen van 't Hoff's über den osmotischen Druck ist:

$$dP = \frac{1}{\eta} \frac{v - u}{v + u} \cdot RT d\eta.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$P_1 - P_2 = \frac{v - u}{v + u} RT \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}. \quad (1)$$

Mittels dieser Formel ist es möglich, die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier verschiedenen Konzentrationen desselben Elektrolyten, das Diffusionspotential, aus den Konzentrationen, sowie aus den Ionenbeweglichkeiten zu berechnen. Sind die Beweglichkeiten von Anion und Kation gleich groß, so wird:

$$P_1 - P_2 = 0.$$

Die Formel (1) ist durch Messungen an Flüssigkeitsketten annähernd bestätigt worden. In den meisten Fällen sind die derartig erzeugten Potentialdifferenzen gering im Vergleich mit den früher betrachteten, mitunter können sie jedoch nahezu 0,5 Volt betragen. Es ist deshalb auf jeden Fall nötig, bei der Theorie der Konzentrationsketten das Diffusionspotential an der Grenze der verschieden konzentrierten Flüssigkeiten zu berücksichtigen, und zwar ist dieses auf zweierlei Arten möglich: Einmal, durch Benutzung der entwickelten Formel (1) und zweitens durch Vernichtung des störenden Diffusionspotentials.

Bei dem ersten Verfahren addieren wir zu $E = RT \ln \frac{c_2}{c_1}$ das Potential:

$$P_1 - P_2 = \frac{-u + v}{u + v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

und erhalten:

$$E_g = RT \ln \frac{c_2}{c_1} + \frac{v - u}{u + v} RT \ln \frac{c_1}{c_2} = -\frac{2u}{u + v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (2)$$

Die Vorzeichen der drei Einzelpotentiale ergeben sich dabei aus der Überlegung, daß an den Grenzen Metall-Elektrolyt das Metall sich in der verdünnteren Lösung positiv ladet. An der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten nimmt die verdünntere Lösung das Potential der schneller beweglichen Ionen an.

Experimentell zieht man jedoch im allgemeinen vor, nicht die Formel (2) zu verwenden, welche die Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten voraussetzt, sondern das Diffusionspotential zu vernichten. Dies geschieht, indem man die beiden Lösungen, z. B. die zu bestimmende und die Flüssigkeit der Dezinormal-Kalomelektrode, nicht direkt miteinander in Berührung bringt, sondern zwischen sie eine möglichst konzentrierte Lösung von Chlorkalium einschleibt. Die Stromleitung innerhalb der Flüssigkeiten wird dann so gut wie vollständig von der Chlorkaliumlösung übernommen, und da die Wanderungsgeschwindigkeit der Kaliumionen nahezu gleich ist derjenigen der Chlorionen, so ist an den neuen Grenzflächen keine Gelegenheit zur Entstehung von Flüssigkeitspotentialen gegeben. Es ist infolgedessen das Diffusionspotential praktisch so gut wie vernichtet und die gesamte elektromotorische Kraft der Zelle ausschließlich aus den Potentialen Metall-Elektrolyt bzw. Gaselektrode-Elektrolyt zusammengesetzt.

Die Theorie der Flüssigkeitspotentiale ist von Planck auch auf solche Fälle ausgedehnt worden, bei denen in der Grenzfläche sich verschiedene Elektrolyte berühren. Da hierdurch aber prinzipiell nichts Neues geboten wird, so wollen wir die entwickelten Formeln übergehen, um so eher, als die bisherigen Betrachtungen über Flüssigkeitspotentiale ausreichend sind, um uns als Grundlage für die Theorie der bioelektrischen Ströme zu dienen.

Die bioelektrischen Ströme.

Indem wir uns jetzt den biologischen Anwendungen der Elektrochemie zuwenden, wird es gut sein, zunächst einige der wichtigsten Tatsachen der Elektrobiologie in die Erinnerung zurückzurufen.

Bekanntlich sind es physiologische Versuche Galvanis gewesen, die auf die Entdeckung der Kontaktelektrizität hingeführt haben. Volta zeigte freilich, daß es sich bei den Galvanischen Versuchen nicht um tierische Elektrizität handeln konnte, sondern daß die Berührung verschiedenartiger Metalle die Ursache der Zuckungen des Froschschenkels war. Und obgleich Galvani selbst Zeit seines Lebens an der Existenz der Bioelektrizität festgehalten hat, ist erst durch die späteren Forschungen Nobilis, Matteuccis und vor allem Du Bois-Reymonds die Existenz und die Gesetzmäßigkeit der bioelektrischen Ströme außer Zweifel gestellt worden. Und zwar hat sich ergeben, daß nicht nur im ruhenden Muskel und Nerven bestimmte Potentialdifferenzen nachweisbar sind, sondern, was noch wichtiger ist, daß bei der Funktion beider Organe eigentümliche Änderungen sich zeigen, die auf das empfindlichste den Verlauf der Erregungsvorgänge im Molekül oder Nerv zu verfolgen gestatten. Dabei ist dann von jeher speziell beim Nerven die Frage von hohem Interesse gewesen, ob diese „Aktionsströme“ gleichbedeutend sind mit der eigentlichen Funktion des Nerven oder ob sie nur eine mehr zufällige Begleiterscheinung darstellen. Wie aber auch diese Frage letzten Endes entschieden werden mag, ihre Bedeutung für die Diagnose der Erregungsvorgänge wird stets eine erhebliche sein. Praktisch findet dieses seinen Ausdruck in der vielseitigen Verwendung, die von den biologischen Strömen bei der Diagnose der Nervenfunktionen und vor allem der Herzfunktionen (Elektrokardiogramme) gemacht wird.

Wenn man einen Muskel, und das gleiche gilt auch für den Nerven, durch zwei künstliche Querschnitte begrenzt, so läßt sich durch Verbindung der Längsoberfläche des Muskels mit einem der Querschnitte ein Strom ableiten, der von dem Längsschnitt zum Querschnitt fließt (Abb. 110). Es hat also der Längsschnitt gegenüber dem Querschnitt eine positive Ladung. Sie beträgt bei frischen Froschmuskeln 0,04—0,08 Volt. Die stärkste Potentialdifferenz entsteht, wenn man den Mittelpunkt des Längsschnittes mit dem Mittelpunkt des Querschnittes verbindet. Aber auch durch Verbinden anderer Stellen entstehen wenngleich schwächere Ströme. Ja, auch durch Verbinden verschiedener Stellen des Längsschnittes oder des Querschnittes miteinander.

Es würde zu weit führen, näher auf die Einzelheiten der bioelektrischen Ströme einzugehen, so fesselnd das ganze Gebiet auch sein mag. Nur folgendes mag noch in aller Kürze erwähnt werden. Am unverletzten Muskel ist so gut wie gar kein Strom wahrzunehmen. Erst bei Veränderungen des Muskels, wie sie durch Herstellen künstlicher Quer- oder Längsschnitte entstehen, treten Potentialdifferenzen auf, eine Tatsache, die für die später zu besprechende Theorie der Muskelströme von Bedeutung ist. Sobald der Muskel abgestorben ist, verschwindet das Potential ebenfalls, so daß wir es also bei den beobachteten Strömen mit Erscheinungen zu tun haben, die auf das engste mit den Vorgängen des Lebens verknüpft sind. Es genügt, einen in der vorhin beschriebenen Weise präparierten Muskel auf 50° zu erhitzen, um alle elektrischen Ströme zum Erlöschen zu bringen.

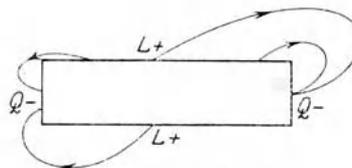


Abb. 110.

Wenn man von einem Muskel einen Längsquerschnittstrom ableitet und nun den Muskel in einiger Entfernung von den abgeleiteten Stellen reizt, so beobachtet man, wie Du Bois - Reymond zuerst feststellte, daß der abgeleitete Strom Veränderungen erleidet. Der Muskelstrom verliert an Stärke, und man nennt deshalb die bei der Reizung beobachtete Veränderung die „negative Schwankung“. Am deutlichsten tritt sie bei tetanischer Reizung auf, aber auch bei einem Einzelreiz ist sie mit empfindlichen Galvanometern wahrzunehmen. Daß die negative Schwankung mit dem Erregungsprozeß des Muskels eng zusammenhängt, geht besonders daraus hervor, daß bei Ermüdung des Muskels, wie sie sich nach längerer tetanischer Reizung einstellt, die Größe der negativen Schwankung abnimmt, und in dem Maße, wie sich der Muskel bei Aussetzen der Reizung erholt, wieder zunimmt.

Ist nun die negative Schwankung ursächlich gleichbedeutend mit dem Erregungsprozeß im Muskel und Nerven oder ist sie nur eine zufällige Begleiterscheinung? Es ist das Verdienst Bernsteins, auf diese Frage wenigstens in gewissem Sinne eine Antwort gegeben zu haben. Bereits Helmholtz hatte die Geschwindigkeit der Erregung im Nerven gemessen und dabei gefunden, daß sie verhältnismäßig recht gering ist, beim motorischen Froschnerven 26—30 m in der Sekunde. Durch diese Messung war es sichergestellt, daß die Fortpflanzung der Nervenenerregung nichts mit der Fortpflanzung eines elektrischen Stromes zu tun hat, wie vor Helmholtz vielfach angenommen wurde. Dazu ist die Geschwindigkeit der Reizleitung viel zu gering. Man muß vielmehr annehmen, daß mit der Reizleitung irgendwelche chemische Umsetzungen der Muskel- und Nervensubstanz verknüpft sind, Umsetzungen, die sich gleichsam explosiv durch die ganze Faser hindurch fortpflanzen.

Bernstein fand nun, indem er die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der negativen Schwankung am Muskel und Nerven studierte, daß diese Geschwindigkeit gleichgroß ist wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregungen, d. h. beim Nerven die gleiche Geschwindigkeit hat wie die Erregungswelle, die durch die Kontraktion eines Muskels konstruiert wird und beim Muskel wie die Kontraktionswelle selbst, die über den an irgend-einer Stelle gereizten Muskel hinweggleitet. Die Beobachtungen wurden am Muskel in der Weise ausgeführt, daß von einem präparierten Muskel ein Längsquerschnittstrom $l-q$ (Abb. 111) abgeleitet wurde. Dann wurde der Muskel in r gereizt und die Zeit bestimmt, die

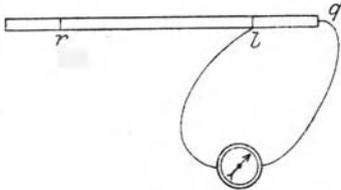


Abb. 111.

die negative Schwankung braucht, um von r zu l zu gelangen. Andererseits wurde auch die Zeit bestimmt, die bis zum Einsetzen der Muskelkontraktion in l verläuft. Indem man nun die Reizstelle r näher oder weiter zu l legt, ist es möglich, für die Geschwindigkeit sowohl der negativen Schwankung wie auch der Kontraktionswelle genaue Zahlen zu erhalten. Bernstein fand etwa 3 m in der Sekunde. Sehr merkwürdig und als fundamentale Tatsache bedeutsam ist, daß die beiden Wellen, obzwar gleich Null, doch nicht gleichzeitig verlaufen. Die Kontraktionswelle hat ein Latenzstadium von 0,004 bis 0,01 Sekunden. Die negative Schwankung setzt dagegen sofort ein, und die Folge ist, daß die negative Schwankung stets der Kontraktionswelle vorausläuft. Die Reizung der einzelnen Muskelemente erfolgt infolgedessen zum größten Teil in einem Stadium, in dem die Kontraktionswelle noch nicht bis dorthin gelangt ist. Es ist also der chemische Vorgang, so müssen wir mit Bernstein

schließen, der bei über Muskelkontraktion sich abspielt, kein einheitlicher, sondern er besteht aus zwei verschiedenen Teilprozessen: einem, der der elektrischen Erregungsleitung und einem andern, der der eigentlichen Kontraktion entspricht. Der zweite Vorgang dürfte jener sein, der für die Energiebilanz des Vorganges die entscheidende Rolle spielt und über den wir wenigstens einiges aus energetischen Forschungen Erschlossenes früher mitteilen konnten.

Den verschiedenen zeitlichen Verlauf der mit gleicher Geschwindigkeit fortschreitenden Reiz- und Kontraktionswelle des Muskels zeigt Abb. 113.

Auch über die Art des Verlaufs der negativen Schwankung sind wir durch sorgfältige Messungen genau unterrichtet, über ihr Ansteigen zu einem Maximum und über ihr allmähliches Absinken. Die Untersuchungen mußten mit Instrumenten ausgeführt werden, die imstande sind, möglichst schnell den Schwankungen des elektrischen Stromes zu folgen. Als solche sind hauptsächlich zwei benutzt worden: Das Capillarelektrometer von Lippmann und das Saitengalvanometer von Einthoven. Mit ihrer Hilfe wurde gefunden, daß die elektrische Reizwelle beim Muskel sehr schnell zu einem Maximum ansteigt (vgl. Abb. 113), um dann relativ langsam auf den Nullwert wieder herabzusinken, während die Kontraktionswelle eine nahezu symmetrische Gestalt besitzt. Die negative Schwankung ist aber niemals imstande, die Richtung des Muskelstromes umzukehren. Im allgemeinen bewirkt sie nur, daß dieser Strom abgeschwächt wird. Höchstens vermag sie ihn bis Null zu reduzieren, größere, die Richtung verändernde Werte der negativen Schwankung sind aber noch nicht beobachtet worden.

Eigentümliche Veränderungen im elektrischen Verhalten des Muskels und vor allem des Nerven stellen sich ein, wenn man eine Strecke von einem elektrischen Strom durchfließen läßt. Diese Veränderung bezeichnet man nach Du Bois - Reymond als Elektrotonus. Der Elektrotonus beruht auf inneren Polarisierungen des Nerven, und zwar ist nicht nur die vom Nerv durchflossene Strecke polarisiert, sondern auch die extrapolare Strecke. Hat der konstante Strom im Nerven die Richtung $A - K$ (Abb. 112),

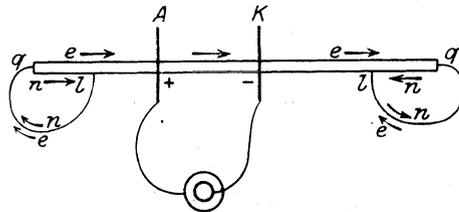


Abb. 112.

wo A die Anode, K die Kathode bedeutet, so wird auf der Seite der Anode der Nervenstrom verstärkt, auf der Seite der Kathode dagegen geschwächt. An der Anode hat der normale Längsquerschnittstrom die Richtung $l - q$ außerhalb des Nerven, so daß also, da er im Elektrotonus verstärkt wird, auch der elektrotonische Strom die gleiche Richtung hat. An der Kathode fließt der normale Strom außerhalb der Nerven ebenfalls von l nach q und der schwächende elektrotonische Strom infolgedessen von q nach l . Daraus ergibt sich, daß auf der extrapolaren Strecke der Anode wie auch der Kathode der Polarisationsstrom im Nerven die gleiche Richtung wie der konstante Strom hat. Daß es sich bei diesen Strömen nicht um rein physikalische Leitung, sondern um innere Polarisierungen handelt, wird dadurch bewiesen, daß auch nach Unterbrechung des konstanten Stromes noch Polarisationsströme im lebenden Nerven nachweisbar sind. Diese Ströme, die auf der intrapolaren Strecke recht erheblich sind, breiten sich mit abnehmender Intensität auch auf die extrapolaren Strecken der Nerven aus. Beim Muskel sind sie mit Sicherheit nicht nachzuweisen.

Der enge Zusammenhang zwischen der Erregbarkeit des Nerven und seinem elektrischen Verhalten, wie er sich bei der negativen Schwankung gezeigt hat, wird nun auch bestätigt durch die Veränderungen der Erregbarkeit, wie sie als Folgen des Elektrotonus auftreten. An der Kathode, die sich im Zustande des Katelektrotonus befindet, ist die Erregbarkeit des Nerven erhöht, an der Anode dagegen, deren Zustand man entsprechend Anelektrotonus nennt, vermindert. Ist z. B. die Strecke $p-p'$ des Nerven in der Richtung des Pfeiles (Abb. 113) von einem konstanten Strom durchflossen, und hat vor der Schließung des Stromes ein Reiz an der Stelle r eine eben merkliche Zuckung hervor-

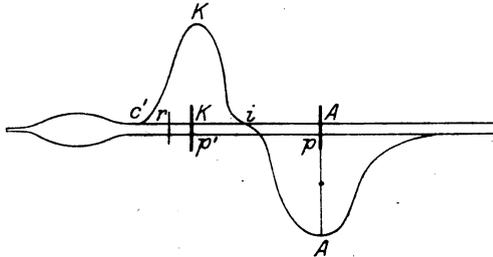


Abb. 113.

vorgebracht, so wird bei Schließung des Stromes der gleiche Reiz erheblich kräftiger wirken, da sich die Stelle p' im Katelektrotonus befindet. Wird aber der Strom in umgekehrter Richtung hindurchgeschickt, so herrscht in p' Anelektrotonus, und der frühere Reiz wird überhaupt keine Wirkung ausüben.

Die Veränderung der Erregbarkeit ist in Abb. 113 durch die Kurve $c'K i A c$ dargestellt. Positive Werte der Ordinate bedeuten Erhöhung, negative Verminderung der Erregbarkeit.

Durch diese Erregbarkeitsänderungen des Nerven erklären sich die sog. Pflügerschen Zuckungsgesetze. Nach Pflüger findet nämlich dort bei Öffnung oder Schließung eines elektrischen Stromes eine Erregung statt, wo eine Erhöhung der jeweiligen Erregbarkeit eintritt, d. h. beim Schließen des Stromes an der Kathode, und beim Öffnen des Stromes, wenn die erhöhte Erregbarkeit des Katelektrotonus wieder verschwindet und die verminderte Erregbarkeit des Anelektrotonus wieder auf ihr normales Maß emporsteigt, an der Anode. Auch beim Muskel ist dies der Fall, da nach v. Bezold beim Schließen eines den Muskel durchfließenden Stromes die Kontraktion an der Kathode, beim Öffnen dagegen an der Anode beginnt.

Aus dem bisher geschilderten Verhalten von Nerv und Muskel lassen sich alle bisher beobachteten Tatsachen mühelos ableiten. Besonders gilt dies für die Zuckungsgesetze, auf die näher einzugehen hier nicht vonnöten ist. Dagegen wird uns um so mehr die Frage interessieren, ob wir imstande sind, die Gesamtheit der betrachteten Erscheinungen, also die Existenz der bioelektrischen Ströme, ihre Veränderung durch die Erregung und schließlich die Beeinflussung (negative Schwankung) der Erregbarkeit durch elektrische Ströme (An- und Katelektrotonus), einheitlich durch eine Theorie zu erklären, die mit unseren früher entwickelten elektrochemischen Anschauungen verträglich ist.

Die Membrantheorie.

Eine solche Theorie ist in der Tat von Bernstein geschaffen worden. Die erste Anregung dazu ist von Ostwald ausgegangen.

Ganz allgemein unterscheidet man zwei verschiedene Arten von Theorien der bioelektrischen Ströme. Die Präexistenztheorien und die Alterationstheorien. Nach den letzteren bestehen im normalen Zustand keinerlei elektrische Polarisationen in den Muskel- und Nervenfibrillen, vielmehr kommen die beobachteten Erscheinungen erst dadurch zustande, daß ein Teil der Fibrille beim Anlegen

des künstlichen Querschnitts abstirbt und durch den Kontakt der toten mit den lebenden Gewebsteilen Potentialdifferenzen auftreten. Die Erregung würde dann ebenso wirken wie ein Absterben der fibrillären Substanz.

Wenngleich nun auch eine unzweideutige Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien kaum möglich sein dürfte, so ist es zweifellos vorzuziehen, die elektrischen Potentialdifferenzen bereits in der unverletzten Fibrille anzunehmen, vor allen Dingen deshalb, weil dadurch eine enge Verbindung zwischen den elektrischen und den chemischen Vorgängen in der Fibrille vorausgesetzt wird: Dadurch wird es aber auch weiterhin möglich, die elektrischen Erscheinungen von einem umfassenden Gesichtspunkt aus zu betrachten und sie für manche, bisher noch mangelhaft erklärten biologischen Vorgänge nutzbar zu machen. Bei den Alterationstheorien dagegen ist der elektrische Strom, den wir an der Fibrille beobachten, gleichsam nur eine pathologische Nebenerscheinung, eine Auffassung, die vor allem unbefriedigend wirkt angesichts der zu erheblichen Leistungen befähigten elektrischen Organe des Zitterwelses, Zitterrochenes und Zitterraales, da ja diese Organe sich ontogenetisch aus Muskel-fibrillen ableiten lassen.

Die Bernsteinsche Membrantheorie fußt auf den oben von uns näher untersuchten Konzentrationsketten. Von vorneherein ist klar, daß es sich nur um Flüssigkeitsketten handeln kann, da ja metallische Leiter in den Fibrillen nicht vorkommen. Indessen würden einfache Diffusionspotentiale nach kurzer Zeit infolge Vermischung der verschieden konzentrierten Elektrolyte bald wieder verschwinden und auf keinen Fall einen dauernden Zustand schaffen können. Anders ist dies jedoch, sobald man sich vorstellt, daß in der Fibrille eine Membran enthalten ist, die die Eigenschaft der Semipermeabilität gegenüber den in der Fibrille enthaltenen Ionen besitzt. Es würde also, wenn wir uns der Einfachheit wegen einen binären Elektrolyten, z. B. Kaliumphosphat vorstellen, die Membran für die eine Ionenart durchlässig sein, für die andere dagegen nicht. Aus den beobachteten Erscheinungen folgt, daß die positiven Ionen, in unserm Beispiel die Kaliumionen, die durchlässigen sind. Ebensovienig aber, wie bei einer Konzentrationskette eine erhebliche Trennung der positiven und negativen Ionen auf Grund ihrer verschiedenen Beweglichkeit möglich ist, da das entstehende elektrische Potential der fortschreitenden Diffusion entgegenwirkt, ebensowienig ist dies bei einer semipermeablen Membran der Fall. Die positiven Ionen können nur so lange durch die Membran hindurchdiffundieren, wie es die zwischen ihnen und den zurückbleibenden negativen Ionen bestehende elektrostatische Anziehung gestattet. Außen um die Membran herum bildet sich demnach ein positiver, innen ein negativer Belag, in der Art, wie es Abb. 114 andeutet.

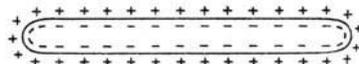


Abb. 114.

In diesem Zustand der Membran, der dem unverletzten lebenden Muskel oder Nerven entspricht, ist von verschiedenen Stellen aus kein elektrischer Strom abzuleiten. Sobald wir nun aber, wie in Abb. 115, einen künstlichen Querschnitt herstellen, wird das bestehende elektrische Gleichgewicht gestört. An der verletzten Stelle findet eine Neutralisation der durch die Membran getrennten Ionen statt, und es bildet sich dort ein Diffusionspotential, das auf der verschiedenen Konzentration des Elektrolyten innerhalb und außerhalb der Membran beruht. Dieses Potential ist aber erheblich schwächer als das Membranpotential,

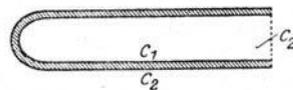


Abb. 115.

so daß, wenn wir eine Stelle der Membran an den künstlichen Querschnitt leiten, der bekannte Längsquerschnittstrom entstehen muß.

Um mit Hilfe der Membrantheorie die negative Schwankung zu erklären, machen wir die Annahme, daß durch die Erregung der Membran eine Veränderung ihrer Struktur in der Weise erfolgt, daß sie für die bisher zurückgehaltenen negativen Ionen permeabler wird. Dadurch muß an der gereizten Stelle das Membranpotential sinken und folglich diese Stelle sich gegenüber nicht gereizten Stellen negativ verhalten, genau wie es der negativen Schwankung entspricht. Eine große Bestätigung erhält die Annahme der wachsenden Permeabilität der Membran dadurch, daß beim Abtöten einer Strecke der Faser der abgestorbene Teil sich ebenfalls negativ gegen die unverletzten Teile verhält, im Sinne der Membrantheorie, weil die abgestorbene Membran auch für die negativen Ionen permeabel geworden ist.

Schließlich müssen wir noch die Erscheinungen des Elektrotonus auf Grund der Membrantheorie zu verstehen suchen. An der Anode wird innerhalb der Membran eine Anziehung der negativen Ionen an die Membran stattfinden und dadurch das Potential erhöht werden. An der Kathode dagegen werden umge-

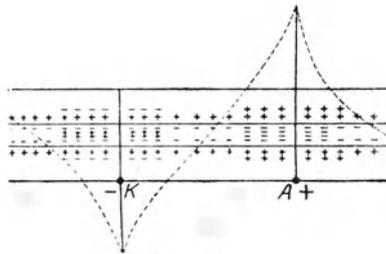


Abb. 116.

kehrt positive Ionen des inneren Elektrolyten angezogen und das Potential an der Kathode infolgedessen vermindert (Abb. 116). Ebenso ergibt sich für die Elektrolyte außerhalb der Membran, daß an der Anode sich positive Ionen anlagern, an der Kathode dagegen negative Ionen. Die Folge dieser Polarisationen beim Durchleiten eines konstanten Stromes wird also sein, daß an der Anode infolge der Erhöhung des Potentials ein verhältnismäßig stabilerer Zustand der Mem-

bran geschaffen wird als an der Kathode. Deshalb wird es an der Anode eines stärkeren Reizes bedürfen, um eine Erregung hervorzurufen als an der Kathode, d. h. die Erregbarkeit ist im Anelektrotonus geringer als im Katelektrotonus.

Im vorhergehenden haben wir gesehen, daß die Bernsteinsche Membrantheorie imstande ist, in einheitlicher Weise von dem elektrischen Verhalten des Muskels und Nerven Rechenschaft zu geben, und zwar unter alleiniger Benutzung der Theorie der Flüssigkeitsketten. Reine Diffusionsketten würden freilich ein zu geringes Potential ergeben. Aus diesem Grunde haben wir mit Wilh. Ostwald und Bernstein die Annahme gemacht, daß in den Fibrillen Membrane vorhanden sind, die gleichsam als „Ionensiebe“ fungieren und die Eigenschaft der Semipermeabilität besitzen.

Es ist nun in gewisser Hinsicht möglich, die entwickelte Theorie der bioelektrischen Ströme auf ihre Zulässigkeit zu prüfen. Wir haben oben eine Formel für die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten entwickelt und gefunden, daß sie proportional der absoluten Temperatur ist. Diese Forderung der Theorie hat Bernstein geprüft und gefunden, daß zwischen den Temperaturen 0–32° C die elektromotorischen Kräfte des Muskels den absoluten Temperaturen annähernd proportional sind. Die folgende Tabelle¹⁾ zeigt, wie genau dies der Fall ist.

¹⁾ Vgl. Bernstein, Elektrobiologie, S. 92. Vieweg, Braunschweig. (1912.) Bd. 44 der Sammlung „Die Wissenschaft“.

<i>T</i>	<i>E</i> beobachtet	<i>E</i> berechnet
287,5	647,30	649,30
285,5	640,50	641,11
279,5	623,70	625,54

Die elektromotorischen Kräfte sind hier in Graden des benutzten Kompensators angegeben.

Auch die weitere Folgerung steht damit im Einklang, daß am unverletzten Muskel sich ein Strom muß nachweisen lassen, wenn eine Stelle auf höhere Temperatur gebracht wird. In der Tat ist dann ein Thermostrom abzuleiten, der von der wärmeren Stelle außerhalb des Muskels zur kälteren fließt und in Übereinstimmung mit der Theorie der Temperaturdifferenz proportional ist. Auch wenn man bei Entnahme eines Längsquerschnittstromes die Längsschnittstelle erwärmt, wächst die elektromotorische Kraft. Dagegen ist Erwärmung der Querschnittsstelle ohne Einfluß, ein Beweis dafür, daß der Hauptsitz des Potentialsprungs im Sinne der Bernsteinschen Theorie an der unverletzten Membran sich befindet. Bestünde die Herrmannsche Alterationstheorie zu Recht, so müßte umgekehrt eine Temperaturänderung der verletzten Querschnittsstelle auf den elektrischen Strom von Einfluß sein.

Höber hat zur Bestätigung der Membrantheorie noch weiteres, wertvolles Material geliefert, indem er die Einwirkung von Salzlösungen auf die Muskelströme untersucht hat. Bereits vorher hatte Biedermann gefunden, daß eine Stelle eines unversehrten Froschmuskels, in eine Lösung von Kaliumsalz getaucht, negativ wird gegen die übrigen Stellen. Andere Salze, z. B. Lithiumsalze, bewirken eine positive Ladung der umspülten Strecke. Diese Erscheinungen erklärt Höber dadurch, daß er, ähnlich wie bei der Erregung, eine Veränderung der Plasmamembran unter dem Einfluß der Salzlösungen annimmt. Und zwar müssen alle Salze, die wie die Kalisalze eine Verminderung des Potentials hervorrufen, die Membran permeabler machen, indessen die andern Salze eine Verdichtung der Membran zur Folge haben.

Auch an Nerven sind Versuche über die Abhängigkeit des Potentials mit der Temperatur ausgeführt worden. Aber nur im Intervall von 0°—18° ist hier die theoretisch geforderte Proportionalität vorhanden. Bei höheren Temperaturen ist das Potential geringer als der Berechnung entspricht, so daß auf irgendeine Veränderung der Permeabilität der Membran bei höheren Temperaturen geschlossen werden muß.

Innerhalb des gleichen Intervalls fanden Bernstein und Tschermak die Proportionalität zwischen Potential und absoluter Temperatur auch bei dem elektrischen Organ des Torpedo (Zitterrochen) bestätigt. Dadurch wird es nahe gelegt, die Membrantheorie ebenfalls auf die elektrischen Organe der oben erwähnten Fische anzuwenden. Die Entladung dieser Organe erfolgt infolge eines Nervenreizes. Nun haben wir schon bei der negativen Schwankung gesehen, daß eine Erregung mit wachsender Permeabilität der Membran verbunden ist. Es müßten also auch bei den elektrischen Organen die erregten Stellen permeabler und infolgedessen negativ elektrisch gegen die unerregten Stellen werden.

Die anatomische Struktur der elektrischen Organe steht mit dieser Ansicht in Übereinstimmung. Beim Zitteraal besteht das elektrische Organ, das sich am Schwanzende des Tieres befindet, aus einer großen Anzahl longitudinal gerichteter Säulen. Jede einzelne Säule ist durch Querscheiben in eine Reihe von Zellen eingeteilt, die man als elektrische Zellen aufzufassen hat. Nur an

die eine Seite der diese Zellen umgebenden Gallertplatte treten Nerven heran. Diese Seite, beim Zitteraal die Schwanzseite, wird bei der Funktion des Organes erregt und muß nach der obigen Theorie negativ werden. Die Beobachtung bestätigt dies. Auch beim Zitterwels und beim Zitterrochen wird in gleicher Weise die Nervenseite des elektrischen Organes negativ. Die Abb. 117 deuten schematisch an, wie man sich demnach die Entladung der elektrischen Organe vorzustellen hat.

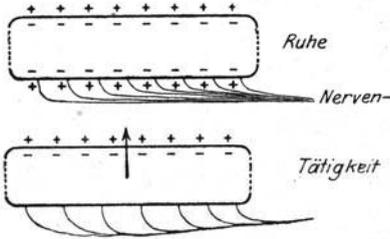


Abb. 117.

Außer durch die Messung der Temperaturveränderlichkeit des Potentials haben Bernstein und Tschermak noch einen anderen Weg eingeschlagen, um thermo-

dynamisch die Membrantheorie der elektrischen Organe zu bestätigen. Wir hatten früher gesehen, daß die elektromotorische Kraft einer Kette mit der Wärmetönung der stromliefernden Reaktion durch die Gleichung:

$$E = Q + T \frac{dE}{dT}$$

verknüpft ist. Bei den Konzentrationsketten wird nun aber gar kein chemischer Umsatz vollzogen, so daß $Q = 0$ ist und die gesamte freie Energie E auf Kosten der Umgebung geliefert wird. Die Kette muß sich folglich während ihrer Tätigkeit abkühlen. In der Tat ergaben die Versuche, daß die elektrischen Organe, mit einer empfindlichen Thermosäule beobachtet, in einer großen Zahl von Fällen eine deutliche Abkühlung zeigten. Selbst bei den stärksten Leistungen trat nur eine ganz geringfügige Temperaturerhöhung ein, von $\frac{2}{1000}$ — $\frac{4}{1000}$ °C. Daß überhaupt in diesen Fällen eine Erhöhung der Temperatur stattfindet, dürfte seine Erklärung darin finden, daß das Organ im ruhenden Zustande stromlos ist und infolge der Reizung gewisse Änderungen der Membran vor sich gehen müssen, die eine positive Wärmetönung haben. Jedenfalls ist aber diese Temperaturerhöhung des elektrischen Organes, besonders wenn man sie mit der Erwärmung des arbeitenden Muskels vergleicht, so gering, daß die Membrantheorie dadurch nicht widerlegt, sondern im Gegenteil bestätigt wird.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß das elektrische Organ trotz seines sehr hohen Wassergehaltes reich an Aschebestandteilen ist. Besonders Chloride und Phosphate sind reichlich darin vorhanden, so daß auch in chemischer Hinsicht die Voraussetzungen der Membrantheorie hinreichend erfüllt sind.

Die Nernstsche Erregungstheorie.

Man hat mehrfach versucht, sich genauere Vorstellungen über die Natur der semipermeablen Membranen zu machen. Nur eine dieser Vorstellungen, wie sie von Nernst und Riesenfeld entwickelt wurde, möge erwähnt werden. Sie beruht darauf, daß man sich die Membran nicht einfach als Diaphragma vorstellt, entsprechend der Bernsteinschen Ansicht, sondern als eine Substanz, die imstande ist, die Ionen der Elektrolyte ebenso zu lösen, wie die wässrige Lösung innerhalb der Membran. Sie funktioniert also nach Nernst und Riesenfeld als eine zweite Phase. Mit Hilfe einer derartigen zweiten Phase läßt sich nun eine Konzentrationskette konstruieren, die eine erheblich größere Kraft hat, als eine gewöhnliche Flüssigkeitskette. Wenn nämlich zwei verschieden konzentrierte wässrige Lösungen eines Elektrolyten miteinander in Berührung

stehen, und beide voneinander durch eine zweite Phase getrennt sind (Abb. 118), so wird sich der Elektrolyt auch in der zweiten Phase lösen, und zwar auf Grund des Verteilungssatzes so, daß an den Grenzschichten das Verhältnis

der Konzentrationen $\frac{c_1}{c'_1} = \frac{c_2}{c'_2}$ ist. Dadurch aber ent-

steht auch in der zweiten Phase eine Konzentrationsdifferenz, ebenso wie in der ersten Phase, und zwar ergibt die Summe der Potentialsprünge in 3 und 4 den Ausdruck:

$$\pi = 0,0575 \left(\frac{u - v}{u + v} - \frac{u' - v'}{u' + v'} \right) \log \frac{c_1}{c_2} .$$

Diese Gleichung ist leicht ableitbar auf Grund der auf S. 474 entwickelten Formeln. u und v sind die Beweglichkeiten der Ionen in der ersten, u' und v' in der zweiten Phase. Ist nun die Beweglichkeit eines der Ionen in der zweiten Phase sehr gering, z. B. v' , so ergibt sich für π ein außergewöhnlich großer Wert. Es wird nämlich für $v' = 0$:

$$\pi = -0,0575 \cdot \frac{2v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} ,$$

d. h. wir erhalten einen Ausdruck von der gleichen Form, wie auf S. 474 für eine Konzentrationskette unter Verwendung einer Metallelektrode.

Die zweite Phase ist also dadurch, daß ihre Beweglichkeit für die eine Ionenart nahezu gleich Null gesetzt wird, imstande, eine Konzentrationskette von hoher elektromotorischer Kraft zu erzeugen. Sie ist praktisch von gleicher Wirkung wie eine semipermeable Membran, da sie für die Ionen der Beweglichkeit v' so gut wie undurchlässig ist.

Schon mehrfach haben wir gesehen, daß die Erregung eines Muskels oder Nerven in unmittelbarer Beziehung zu den Konzentrationen seiner Elektrolyten an seinen Membranen steht. Die Beziehung ist natürlich eine wechselseitige und ebenso wie wir aus den Erregungen und den damit gleichbedeutenden Konzentrationsänderungen auf die Richtung und Größe der bioelektrischen Ströme schließen konnten, ebenso können wir den Einfluß von äußeren Strömen auf die Konzentrationsänderungen berechnen und daraus die mit den Konzentrationsänderungen verknüpften Erregungen vorausbestimmen. Diese Umkehrung unseres bisherigen Problems ist für Momentanreize von Nernst zu einer Lösung geführt worden, die in hohem Maße mit der Erfahrung übereinstimmt.

Nernst¹⁾ geht davon aus, daß durch den elektrischen Strom eine ganz bestimmte Konzentrationsänderung an der Membran erzeugt werden muß, um eine Erregung hervorzurufen, und indem er nun berechnet, welche Konzentrationsänderung ein bekannter Wechsel- oder Gleichstrom hervorruft, ist er imstande, die Bedingungen der eben merklichen Erregung festzustellen.

Die Konzentrationsänderung, die nun ein Strom an einer semipermeablen Membran hervorruft, sucht sich wieder auszugleichen durch eine entgegengesetzte Diffusion und im stationären Zustand wird die Konzentrationsänderung derart sein, daß die von dem elektrischen Strom an die Membran beförderte Salzmenge gleich ist der durch den Diffusionsstrom wieder fortgeführten.

Hat der Strom die Intensität i und wird durch die Einheit der Intensität die Salzmenge ν an die Membran herangeführt, so wird in der Zeit dt die Salz-

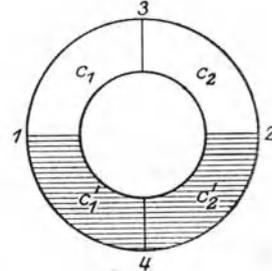


Abb. 118.

¹⁾ Nernst, Archiv f. d. ges. Physiol. 122, 275. (1908.)

menge $v i dt$ transportiert. Die Dichte des Diffusionsstromes ist gleich $k \frac{dc}{dx}$, wo k der Diffusionskoeffizient und $\frac{dc}{dx}$ die Änderung der Konzentration mit der Entfernung x von der Membran ist. Nun gilt für den Diffusionsvorgang die Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

wie aus jedem Lehrbuch der theoretischen Physik zu ersehen ist. Um diese partielle Differentialgleichung integrieren zu können, müssen wir ihre Grenzbedingungen kennen. Für $x=0$, d. h. an der Membran gilt die Gleichung:

$$v i = k \frac{\partial c}{\partial x}$$

und für $x = \infty$ ist $c = c_0$, da dort die Konzentration ungeändert bleibt. Wenn wir jetzt noch die Intensität des Stromes i kennen, so ist es möglich, die Konzentration c an der Membran zu berechnen und insbesondere festzustellen, wann die Differenz der ursprünglichen Konzentration c_0 gegenüber der Konzentration c die konstante Schwelle A erreicht.

Die Lösung, die sich mathematisch an die Fouriersche Theorie der Wärmestrahlung anschließt und uns hier zu weit von unseren eigentlichen Zielen entfernen würde, ist ausgeführt worden für Gleichstrom, Wechselstrom und Kondensatorentladung.

Für einen Sinus-Wechselstrom von der Periodenzahl $\frac{n}{2\pi}$ in der Sekunde, wird $i = a \sin\left(nt + \frac{\pi}{4}\right)$, wo a die Amplitude, t die Zeit bedeutet. Dieser Wert für i in die obige Differentialgleichung eingesetzt, führt zu der Lösung:

$$c - c_0 = \frac{a v}{\sqrt{n} \sqrt{k}} \sin\left(nt + \frac{\pi}{4}\right) = K \frac{i}{\sqrt{n}}.$$

Es ist also die Konzentrationsdifferenz oder die Erregung direkt proportional der Stromstärke und umgekehrt proportional der Wurzel der Frequenz des Wechselstromes. Für eine eben merkliche Erregung muß dann die Konzentrationsdifferenz und demnach auch $\frac{i}{\sqrt{n}}$ konstant sein. Je größer die Frequenz n ist, um so größer ist die zur Erregung notwendige Stromstärke i , eine Folgerung, die bestätigt wird durch die physiologische Unwirksamkeit der hochfrequenten Teslaströme.

Die Forderung der Nernstschen Theorie der Erregung $\frac{i}{\sqrt{n}} = \text{konst.}$ ist vielfach an der Erfahrung geprüft worden. Die folgende Tabelle, die von Nernst auf Grund der Versuche von v. Kries berechnet wurde, gibt ein Bild von der Exaktheit der Ergebnisse:

n	i beobachtet	i berechnet	$\frac{i}{\sqrt{n}}$
100	38	32	3,8
300	56	55	3,2
600	77	81	3,1
1000	102	101	3,2

Wenn man berücksichtigt, daß die Frequenzen bis auf den zehnfachen Betrag und die zur Erregung erforderlichen Stromstärken fast auf den dreifachen Betrag ansteigen, so ist die Übereinstimmung als eine ganz vorzügliche anzusehen. Und da auch ähnlich gute Übereinstimmungen sich bei anderen Formen des elektrischen Stromes finden, bei Gleichstrom und Kondensator-entladung, vorausgesetzt, daß es sich um Momentanreize handelt, so ist es nicht zu viel gesagt, wenn Höber der Nernstschen Theorie „eine in der Physiologie bisher wenig gewohnte Exaktheit“ nachrühmt. Auch für Gleichstrom läßt sich die obige Differentialgleichung integrieren. Als Resultat erhält man¹⁾ für die Konzentrationsdifferenz:

$$c_0 - c = K i \sqrt{t}.$$

Um also bei konstantem Strom einen Reiz des Stromes zu erhalten, muß $i \sqrt{t} = \text{konstant}$ sein. Dieses Gesetz gilt jedoch nicht für beliebig große Zeit, sondern Voraussetzung bei der Anwendung ist, daß es sich um Stromstöße handelt, t also hinreichend kleine Werte hat. Daß die Nernstsche Theorie einer solchen Einschränkung bedarf, geht schon daraus hervor, daß bei strenger Gültigkeit der Gleichung $i \sqrt{t} = \text{konstant}$ jeder noch so schwache Strom einen Reiz ausüben müßte, falls er nur hinreichend lange einwirkt. In Wahrheit aber ist dieses nicht der Fall und bei der quantitativen Prüfung der Theorie finden wir, daß bei größer werdendem t die Werte für i nicht entsprechend der obigen Quadratwurzelgleichung sinken, sondern der zur Erregung nötige Wert von i größer sein muß als es die Theorie erfordert.

Für Stromstöße findet man das Gesetz ausgezeichnet bestätigt, wie folgende Tabelle zeigt.

Froschmuskel, erregt durch den Nerv bei 24,5°²⁾.

$t \cdot 10^3$	i beobachtet	i berechnet	$i \sqrt{t} \cdot 10^3$
0,33	270	270	155
0,60	187	191	152
1	155	155	155
1,5	126	126	155
2	115	110	163
2,5	112,5	98	178
3	112	90	194

Erst von $t = 2$ ab ist die Wirkung des Stromes geringer als sie der Theorie entspricht. Bei den verschiedenen Substraten ist die Grenze, innerhalb deren die Theorie gültig ist, verschieden. So z. B. versagt das Gesetz beim sensiblen Nerven erst bei Reizdauern oberhalb von $\frac{1}{10}$ Sekunde, Froschpräparate dagegen folgen bereits bei $\frac{1}{100}$ Sekunde nicht mehr. Auch mit wachsender Temperatur wird das Gültigkeitsgebiet des Gesetzes eingeschränkt, kurz, es wird nötig, irgendwie eine Erklärung dafür zu suchen, daß das Gesetz trotz seiner Anwendbarkeit in einem relativ großen Intervall, darüber hinaus durch andere Faktoren in seiner Einfachheit gestört wird.

Die Akkommodation.

Die gefundene Abweichung erklärt Nernst in der Weise, daß er die Mitwirkung einer zweiten semipermeablen Membran, wie sie in der Zelle stets

¹⁾ Vgl. Nernst, loc. cit. S. 287.

²⁾ Messungen von Lapique, Berechnung von Nernst.

vorhanden ist, in Rechnung setzt. Bei Vorhandensein nur einer Membran hatten wir bei den obigen Gleichungen vorausgesetzt, daß in hinreichender Entfernung von der Membran keine Änderung der Konzentration vorhanden ist, also $c = c_0$ für $x = \infty$. Liegt aber der ersten Membran eine zweite gegenüber, so wird bei einem kurzdauernden Strom in der Mitte zwischen beiden Membranen kein Konzentrationsgefälle entstehen, da keine Zeit vorhanden ist, daß sich die verschiedenen, an den beiden Membranen auftretenden Konzentrationsdifferenzen durch die Flüssigkeit hindurch ausgleichen. Die Membranen beeinflussen sich also gegenseitig in keinerlei Weise, und verhalten sich, als ob sie unendlich weit voneinander entfernt wären. Anders jedoch bei länger dauerndem Strom. Dann wird sich die erhöhte Konzentration an der einen Membran durch die ganze Flüssigkeit hindurch auszugleichen suchen mit der erniedrigten Konzentration der andern Membran, und die Folge ist, daß der Diffusionsstrom stärker wird als vorher. Damit wird aber die Konzentrationsdifferenz, die der Strom an den Membranen hervorruft und somit auch der Reizeffekt herabgesetzt.

Noch eine andere Wirkung ist jedoch bei länger dauernden Strömen zu beachten. Das sog. „Einschleichen“ des Stromes. So bezeichnet man die Erscheinung, daß ein Strom, der bei kurzer Einwirkung erregend wirkt, dies nicht mehr tut, sobald man ihn allmählich erst zu seiner endgültigen Stärke anschwellen läßt. Man spricht hierbei von einer *Akkommodation*, und gewisse Erscheinungen legen es nahe, sich diese Akkommodation vorzustellen als eine Veränderung der semipermeablen Membran. Durch diese Veränderung, die man sich in ihrem Verlauf als eine chemische Reaktion vorstellen könnte, würde dann die Reizschwelle der Membran gegenüber Konzentrationsänderungen erhöht. Bei schnell verlaufenden Stromstößen würde jedoch die relativ langsam ablaufende Veränderung der Membran nicht zur Geltung kommen und infolgedessen der Stromstoß ungeschwächt auf die Membran einwirken. Mit dieser Auffassung steht besonders in Einklang, daß die Gültigkeit der obigen Gesetze bei tieferer Temperatur sich über ein weiteres Gebiet ausdehnt als bei höherer Temperatur, entsprechend dem Umstand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Membranveränderung in hohem Maße mit der Temperatur wachsen wird.

Haut- und Drüsenströme.

Eigentümlich ist, daß auch tierische Häute elektrische Potentialdifferenzen aufweisen, zumal solche, in denen sich sezernierende Drüsen befinden. Die Kraft dieser Haut- und Drüsenströme beträgt 40–90 Millivolt. Die sezernierende Fläche ist dabei negativ gegen die innere Fläche geladen.

Auch auf diese Ströme hat Bernstein seine Membrantheorie angewendet. Die Anatomie der Drüsen lehrt, daß sie kleine Einstülpungen in der Hautober-

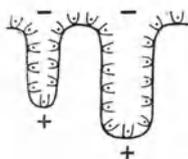


Abb. 119.

fläche darstellen und daß die sezernierenden Zellen innen von einer sie umhüllenden Membran umgeben, außen an der sezernierenden Seite mehr oder weniger geöffnet sind (Abb. 119). Es herrschen also dieselben Bedingungen wie bei einem künstlichen Längsquerschnitt am Muskel oder Nerv. Auf der Innenseite der Drüse besteht das Membranpotential, das infolge der Durchlässigkeit der Membran für die positiven Ionen außen positiv, innen negativ ist. Auf der sezernierenden Seite da-

gegen ist dieses Potential nicht mehr vorhanden, und infolgedessen muß der Strom die Richtung von außen nach innen haben.

Durch Erhitzen der Haut, sowie durch Narkotisieren mittels Chloroform wird der Hautstrom vernichtet. Auch die Abhängigkeit des Potentials von der Temperatur und sein Anwachsen proportional zur absoluten Temperatur zwischen 10 und 18° steht mit der Membrantheorie in Übereinstimmung. Bei höherer Temperatur versagt auch hier die Theorie, indessen wird uns dies bei der Empfindlichkeit der organischen Stoffe gegen höhere Temperaturen, sowie nach allem, was wir an früheren Stellen über das Verhalten der bioelektrischen Ströme bei höherer Temperatur gehört haben, nicht weiter verwundern.

Über die Bedeutung, die den semipermeablen Membranen sowie den durch ihre Tätigkeit ausgebildeten Potentialen für die Zelle zukommen dürfte, haben wir schon früher das Wichtigste mitgeteilt (vgl. S. 478).

Unsere letzte Aufgabe wird jetzt sein, uns Rechenschaft zu geben über die chemischen Erscheinungen, die sich unter dem Einfluß des Lichtes abspielen, sowie die Folgerungen, die sich daraus für unsere Kenntnis der Organismen ergeben.

5. Die Photochemie.

Wenn wir die Energiebilanz der gesamten organischen Natur betrachten, so finden wir, daß außer der Wärme und der chemischen Energie nur noch strahlende Energie den Organismen in erheblichem Betrag zugeführt wird. Letzten Endes ist alle Energie der Organismen auf die strahlende Energie des Sonnenlichtes zurückzuführen, da die Tiere auf die Ernährung durch die Pflanzenwelt angewiesen sind, diese aber ihren gesamten Energiebedarf deckt durch die photochemische Reduktion der Kohlensäure zu Kohlehydraten, wie sie unter dem Einfluß des Chlorophylls oder anderer Pflanzenfarbstoffe vonstatten geht. Alle andern sich im Pflanzenkörper abspielenden chemischen Prozesse, die Bildung der Fette, der Eiweißkörper, der Alkaloide sind, welches auch immer ihr Mechanismus sein mag, Zwischenstufen oder Fortbildungen dieses primären Assimilationsvorganges.

Auch sonst sind noch zahlreiche Erscheinungen in der lebenden Substanz mit Strahlungsvorgängen verknüpft. Dabei müssen wir von vorneherein zwischen zweierlei Arten unterscheiden, wie Strahlen, die auf der Netzhaut den Eindruck des Lichtes hervorrufen, entstehen können. Einmal nämlich in bekannter Weise durch Erzeugung hoher Temperaturen. Die Gesetze dieser Art der Strahlenerzeugung sind durch die neueren Theorien, hauptsächlich durch die Plancksche Quantenhypothese in hohem Grade aufgeklärt. Besonders das wichtigste Problem, die Energieverteilung auf die verschiedenen Wellenlängen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die Plancksche Strahlungsformel in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung dargestellt. Bedeutend weniger entwickelt ist dagegen die Theorie jener Erscheinungen, bei denen Lichtstrahlen ohne Erzeugung hoher Wärmegrade auftreten. Hier ist noch so gut wie alles einer späteren Forschung vorbehalten. Man faßt diese Erscheinungen unter dem gemeinsamen Namen der Luminescenzerscheinungen zusammen, und man spricht, je nachdem die Lichtstrahlen bei Reibungsvorgängen, bei chemischen Reaktionen usw. auftreten, von Triboluminescenz, Chemoluminescenz usw. In der Biologie interessieren solche Phänomene beispielsweise bei dem Leuchten des Meeres, von verwesendem Laub oder Holz, von faulendem Fleisch. In diesen Fällen sind Bakterien oder Pilze als Träger des Leuchtens nachgewiesen. Auch bei Käfern finden sich bekanntlich Luminescenzerscheinungen. Auch chemische Vorgänge sind vielfach mit

Leuchten verbunden, so die langsame Oxydation des Phosphors, sowie mancher organischen Stoffe, ferner das Auskrystallisieren von Kaliumsulfat. Auch beim Leuchten von Gasen und Dämpfen ist die Natur der Strahlung unter Mitwirkung von Lumineszenz zu verstehen, da eine Strahlung infolge hoher Temperaturen keine Erklärung für die spez. Natur der ausgesandten Strahlen gibt, wie wir sie in Wirklichkeit bei den leuchtenden Gasen und Dämpfen vorfinden und wie sie in der Spektralanalyse benutzt wird. Es spielen in dieses ganze Gebiet Vorgänge der Molekular- und Atomdynamik hinein, die wir vorläufig nur höchst mangelhaft zu durchschauen vermögen. Soviel ist aber sicher, daß in zahlreichen Fällen das Aussenden von Strahlen keine ausschließliche Folge von Wärmevorgängen ist, sondern auf direkter Umwandlung chemischer oder anderer Energie in strahlende beruht.

Die Bedeutung der Lichtfarbe.

Gleichsam die Umkehrung der Chemolumineszenz ist die Beeinflussung chemischer Reaktionen durch strahlende Energie. Derartige photochemische Reaktionen sind in großer Zahl bekannt geworden, und bei der Bedeutung, welche die Photochemie für die Biologie besitzt, besonders von biologisch interessierten Forschern eingehend untersucht worden. Nun befindet sich aber im Vergleich zur Thermo- und zur Elektrochemie die Photochemie insofern in schwierigerer Lage, als die Variationsfähigkeit der wirkenden Energie von vorneherein viel größer ist. Ist es ja doch nicht gleichgültig, welche Art von Strahlen zur Erzielung der photochemischen Wirkung benutzt wird, ob die langwelligen roten, die kurzwelligen violetten oder schließlich infrarote oder ultraviolette Strahlen. So wirkt auf die in der Photographie benutzten Silberverbindungen, Silberchlorid und Silberbromid, besonders der violette Teil des Spektrums. Dagegen ist bei der Photoreduktion der Kohlensäure bei Gegenwart von Chlorophyll der wirksamste Teil des Spektrums der gelbe. In wie hohem Maße sich das Maximum der photochemischen Wirkung an die herrschenden Verhältnisse anzupassen vermag, zeigt sich daran, daß bei den roten und braunen Meerestiefen nach Engelmanns Forschungen die blauen Strahlen am wirksamsten sind. In größeren Meerestiefen leben diese Pflanzen nämlich infolge der Absorption des langwelligen Lichtes durch das Wasser in vorwiegend blauem Lichte. Für dieses hat sich deshalb die Pflanze angepaßt, indem ihr die Photosynthese vermittelnde Farbstoff die Komplementärfarbe des herrschenden Lichtes angenommen hat, d. h. aus weißem Licht nur das Blaue zurückbehält. Zum wenigstens ist dieses das Hauptphänomen, das uns biologisch an der Farbe des Chlorophylls sowie des Phäophylls und Rhodophylls ins Auge fällt. Daneben spielt aber noch eine andere Erscheinung mit, die wir weiter unten untersuchen wollen.

Zunächst betrachten wir einige der wichtigsten Formen photochemischer Reaktionen.

Auch hier haben wir zwei vom energetischen Standpunkt aus fundamental verschiedene Einflüsse des Lichtes zu unterscheiden: Entweder wirkt das Licht ausschließlich katalytisch, indem es einen Vorgang, der auch ohne sein Zutun sich abspielen würde, wenngleich unter Umständen mit unendlich kleiner Geschwindigkeit, beschleunigt, oder es wirkt, indem die Energie des Lichtes selbst für den Ablauf des Prozesses benötigt wird. Im ersten Fall ist die photokatalytisch beschleunigte Reaktion mit einem Verlust von freier Energie verbunden. Im zweiten Fall wird hingegen den reagierenden Körpern die freie Energie

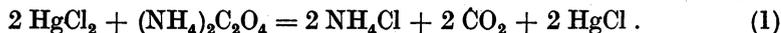
des Lichtes zugeführt und dadurch, wie bei der Chlorophyllsynthese, das chemische Potential erhöht. Hier ist dann im Prinzip wenigstens die Möglichkeit eines reversiblen Verlaufes gegeben, da bei Entfernen der Lichtquelle die freie Energie wieder abgegeben werden kann und dabei die Ausgangsprodukte sich zurückbilden. Evident ist auch, daß in diesem letzteren Fall eine thermodynamische Behandlung der Lichtreaktion möglich sein muß. Und in der Tat werden wir sehen, daß dies von A. Byk bei der Umwandlung von Anthracen in Dianthracen durchgeführt wurde.

Am bekanntesten von allen Lichtreaktionen ist die Reduktion des Silberbromids durch kurzwelliges, auch ultraviolettes Licht. Hierbei wird an den belichteten Stellen das Silberbromid reduziert. Dieser Vorgang zählt zu der zweiten Gruppe der oben beschriebenen und Luther hat in der Tat nachgewiesen, daß er umkehrbar ist. Man nahm früher im allgemeinen an, daß bei der Reduktion ein Silbersubbromid entsteht¹⁾. Indessen ist durch neuere Arbeiten wahrscheinlich gemacht worden, daß es sich bei den sog. Photohaloiden um eine feste Lösung von reduziertem Silber in Halogensilber handelt. Wird nach der Belichtung die photographische Platte mit einer reduzierenden Substanz, einem Entwickler in Berührung gebracht, z. B. mit Amidophenol oder Pyrogallol, so findet an denjenigen Stellen, die das Lichtreaktionsprodukt enthalten, eine schnellere weitere Reduktion des Silberbromids zu Silber statt, und zwar um so schneller, je stärker die betreffende Stelle belichtet war. Dadurch wird das photographische Bild sichtbar, und durch Herauslösen des nicht veränderten Bromsilbers mittels Fixiersalz (Natriumthiosulfat) wird schließlich das entstandene Bild fixiert.

Aktinometer.

Eingehende Untersuchungen über Lichtreaktionen sind von Ciamician und Silber, sowie mit Berücksichtigung biologischer Fragen von C. Neuberg gemacht worden.

Eine der ersten photochemischen Beobachtungen stammt bereits von Berthollet, der 1785 feststellte, daß sich in belichtetem Chlorwasser Salzsäure und Sauerstoff bildet. 1809 entdeckten Gay-Lussac und Thénard, daß sich Chlorgas und Wasserstoffgas im Licht zu Chlorwasserstoff vereinigen. Eine weitere, in der Geschichte der Photochemie bedeutsame Reaktion ist die Oxydation der Oxalsäure im Lichte bei Gegenwart von Quecksilberoxydsalzen, auch Uranoxyd- und Eisenoxydsalzen. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Sowohl auf Grund der Chlorknallgas- wie auch auf Grund der hauptsächlich von Eder studierten Oxalatreaktion sind Apparate konstruiert worden, mit deren Hilfe es möglich ist, die Gesetze der photochemischen Wirkung zu verfolgen. Besonders bei der letzten Reaktion sind die Bedingungen eines gleichmäßigen Reaktionsverlaufes unter dem Einfluß des Lichtes gut erfüllt, so daß das Quecksilberoxalataktinometer von Eder vielfach benutzt wird. Man bestimmt dabei die Menge des gebildeten Quecksilberchlorids, wobei man natürlich berücksichtigen muß, daß die Einwirkung des Lichtes proportional der vorhandenen Menge Quecksilberchlorid ist und deshalb bei gleicher Intensität der Beleuchtung die Menge des in der Zeiteinheit ausgeschiedenen Queck-

¹⁾ Vgl. jedoch Reinders, Zeitschr. f. physikal. Chemie **77**, 213, 356, 677. (1911.) — Konrad Sichling, ebendort **77**, 1. (1911.)

silberchlorürs abnehmen wird. Da ferner die photochemische Wirkung proportional der Intensität J des Lichtes ist, so erhält man für die in der Zeit dt umgesetzte Menge ds lichtempfindlicher Substanz den Ansatz:

$$ds = -J s dt,$$

woraus durch Integration folgt:

$$Jt = -\int_{s_0}^s \frac{ds}{s} = -[\ln s]_{s_0}^s = \ln \frac{s_0}{s}$$

oder, indem wir Briggsche Logarithmen einführen:

$$\log \frac{s_0}{s} = 0,4343 Jt.$$

Diese Formel hat jedoch nur dann Gültigkeit, wenn die Intensität J konstant ist, eine Bedingung, die deshalb schwer zu erfüllen ist, weil mit dem Fortschreiten der Lichtreaktion die Absorptionsverhältnisse in der belichteten Flüssigkeit andere werden. Eine weitere Einschränkung des obigen Ansatzes liegt auch darin begründet, daß die Proportionalität des Umsatzes mit s eine nach monomolekularem Schema verlaufende Reaktion voraussetzt, d. h. bei dem Quecksilberoxalataktinometer muß beispielsweise, da die Reaktionsgleichung (1) nicht monomolekular ist, entweder das Quecksilberchlorid oder das Oxalat in solchem Überschuß vorhanden sein, daß seine Konzentrationsänderung praktisch nicht in Betracht kommt und die Reaktion deshalb nach der Gleichung einer monomolekularen berechnet werden kann.

Elektrische Aktinometer. Man ist nun aber beim Studium der photochemischen Gesetzmäßigkeiten nicht auf die chemischen Aktinometer allein angewiesen. Bunsen und Roscoe haben bei ihren klassischen Untersuchungen die Schwärzung von Chlorsilberpapier als Maß der photochemischen Wirkung benutzt und gezeigt, wie sich ein gleichmäßiges photographisches Papier herstellen läßt. Am empfindlichsten sind aber die elektrischen Aktinometer. Ihr Prinzip beruht darauf, daß eine mit Jodsilber überzogene Silberplatte in angesäuertem Wasser im Lichte ein anderes Potential gegen die Lösung annimmt, als im Dunkel. E. Becquerel hat daraufhin eine galvanische Kette konstruiert, deren Strom bei Belichtung der einen Elektrode unmittelbar ein Maß für die Wirkung des Lichtes auf das Jodsilber liefert. Da an der belichteten Elektrode sich Silberionen ausscheiden und Jodionen in Lösung gehen, so geht der Strom in der wässrigen Lösung von der unbelichteten zur belichteten Elektrode. Die belichtete Elektrode stellt also die Kathode, die unbelichtete die Anode dar. Auch andere photoelektrische Aktinometer sind konstruiert worden. Wie aber auch die benutzten Aktinometer beschaffen sein mögen, ob rein chemisch oder photoelektrisch, stets sind die Angaben der Apparate rein individueller Natur und nicht untereinander zu vergleichen, vor allem deshalb, weil für jede benutzte Reaktion die Maxima der Wirksamkeit an anderen Stellen des Spektrums gelegen sind. Nur die Form des photochemischen Gesetzes muß die gleiche bleiben: Die Proportionalität der Wirkung mit der Intensität des Lichtes.

Photochemische Reaktionen biologisch wichtiger Stoffe.

Bevor wir näher auf die photochemischen Gesetze eingehen, wollen wir noch einen Blick werfen auf die Bedeutung des Lichtes für die Organismenwelt. Da bei derartigen Studien nicht nur die sichtbaren Strahlen von Interesse sind,

sondern auch die ultravioletten, so ist es nötig, dafür zu sorgen, daß diese nicht durch gläserne Apparate, Glaslinsen usw. absorbiert werden. Man benutzt deshalb, falls man die ultravioletten Strahlen in die Untersuchung einbeziehen will, Gefäße und Linsen aus Bergkrystall, der im Gegensatz zu gewöhnlichem Glas für die ultravioletten Strahlen durchlässig ist. Will man den Einfluß einer bestimmten Strahlengattung studieren, so verwendet man farbige Gläser oder Lösungen, oder man läßt die Reaktion sich an einer bestimmten Stelle des Spektrums abspielen.

Schon oben unterschieden wir irreversible und reversible Lichtreaktionen. Plotnikow hat, auf dieser grundlegenden Unterscheidung weiter bauend, eine Klassifikation der bisher bekannt gewordenen photochemischen Reaktionen versucht und unterscheidet, abgesehen von zahlreichen Kombinationen, folgende Grundtypen¹⁾.

I. Irreversible Vorgänge: A) Photokatalytische Reaktionen. Hierzu gehören solche, die im Dunkeln entweder gar nicht oder mit erheblich kleinerer Geschwindigkeit verlaufen als im Lichte, z. B. das Ausbleichen von Farbstoffen oder die Zersetzung von Jodwasserstoff.

B) Reine photochemische Katalyse. Das Charakteristicum dieser Klasse liegt darin, daß die Reaktion nur auf Zusatz eines Katalysators im Lichte verläuft. Ein Beispiel ist die oben erwähnte Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat, von der Wintner gezeigt hat, daß sie nur dann verläuft, wenn geringe Mengen Eisensalz zugegen sind.

C) Indirekte photochemische Katalyse. Auch hier bedarf es eines Katalysators, um die Lichtreaktion auszulösen. Wenn aber im Licht einmal der Anstoß zu der Umsetzung gegeben ist, so verläuft die Reaktion auch im Dunkeln weiter. Es findet eine Nachwirkung statt infolge der Bildung eines Dunkelkatalysators. Dieser Reaktionstypus ist verwirklicht bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferricyankali. Durch Belichtung wird das Blutlaugensalz derart verändert, daß es katalytisch auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, und zwar geht die Zersetzung, einmal eingeleitet, im Licht und im Dunkel mit gleicher Geschwindigkeit vor sich.

II. Reversible Vorgänge. Bei diesen wird sich ein Gleichgewicht einstellen, und zwar ist es einmal möglich, daß das Gleichgewicht überhaupt erst unter dem Einfluß des Lichtes entsteht, da der eine Teilprozeß eine reine Lichtreaktion ist und zweitens, daß ein im Dunkel bestehendes Gleichgewicht durch das Licht verschoben wird, da eine verschiedene Beeinflussung der das Gleichgewicht bedingenden Teilreaktionen stattfindet. Dem ersten Schema folgt die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen. Im Dunkel wird kein Dianthracen gebildet. Auch die Silberhaloide zeigen diese Reaktionsform. Dem zweiten Schema folgt ein von Wigand studiertes Gleichgewicht zwischen zwei Formen des flüssigen Schwefels. Im Licht wird dieses Gleichgewicht nach der Seite des unlöslichen Schwefels verschoben.

Für den Biologen haben sich auf Grund von Neubergs Arbeiten als besonders wichtig die photochemischen Katalysen erwiesen. Innerhalb weniger Stunden, ja selbst Minuten vollziehen sich im Lichte bei Gegenwart von Eisen- oder Uranylsalzen tiefgreifende Umsetzungen der verschiedenartigsten organischen Stoffe. Wenn entweder der Katalysator oder das Licht fehlt, so findet keine Einwirkung statt. Dabei sind die erzielten Reaktionen von großer Mannigfaltigkeit. Meistens handelt es sich um Abbaureaktionen, bei denen Stoffe entstehen, die große Reaktionsfähigkeit besitzen und deshalb zu vielfältigsten

¹⁾ Plotnikow, Zeitschr. f. physikal. Chemie **77**, 472. (1911.)

Umsetzungen im Organismus Gelegenheit bieten. So werden aus Alkoholen Aldehyde gebildet. Aus mehrwertigen Alkoholen entstehen Oxaldehyde oder Oxyketone. Aus Säuren bilden sich unter Kohlensäureabspaltung Aldehyde. Aus Benzoesäure sogar Salicylsäure. Glucoside, Glyceride, Polysaccharide und organische Phosphorsäureester werden hydrolysiert, Aminosäuren desamidiert, kurz, fast stets findet eine Molekülverkleinerung unter dem Einfluß des Lichtes statt.

Alle diese Reaktionen zeigen uns einen geringen Temperaturkoeffizienten. Die relative Unabhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Temperatur ist ein allgemeines Kennzeichen der Lichtreaktionen und so charakteristisch, daß es vielfach zur Bestätigung der photochemischen Beeinflussung der Reaktion verwendet wird. Rein chemische Prozesse verlaufen, wie wir früher gesehen haben, meistens mit sehr hohen Temperaturkoeffizienten. Von 10 zu 10° wird nach van 't Hoff ihre Reaktionsgeschwindigkeit etwa verdoppelt. Bei Lichtreaktionen ist dies nicht der Fall. Im Durchschnitt gilt hier nach Plotnikow

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1,16.$$

Die Tragweite der mitgeteilten photochemischen Reaktionen für die Stoffwechselforgänge im tierischen und vor allem im pflanzlichen Organismus läßt sich zur Zeit noch nicht übersehen, da uns vorläufig die Einzelheiten der in der Zelle sich abspielenden Reaktionen überhaupt noch so gut wie verschlossen sind. Sicher ist aber, daß alle, auch die Mikroorganismen durch das Licht in hohem Grade beeinflußt werden. Die moderne Biologie hat diese Lichtwirkungen seit Finsen sorgfältig untersucht, und nicht nur eine Fülle von neuem Wissen geschaffen, sondern auch die Einwirkungen des Lichtes zu wichtigen, neuen Heilverfahren zu verwenden gewußt.

Biologisch am intensivsten wirksam sind die kurzwelligen Strahlen, zumal die ultravioletten. Mit Hilfe von Sammellinsen vermochte Finsen Bakterien in 5—7 Minuten zu töten. Dabei wurde selbstverständlich bei diesen sowie bei allen ähnlichen Versuchen darauf geachtet, daß die beobachtete Schädigung nicht durch Wärmewirkung, sondern ausschließlich durch Lichtwirkung hervorgerufen wurde. Zu diesem Zwecke wurde das Licht zuvor durch eine Schicht Wasser hindurchgeleitet und, wenn nötig, auch die Bakterienkultur durch dauernde Berieselung vor Temperaturerhöhung geschützt.

Im Sonnenlicht sind nun aber verhältnismäßig wenig von den wirksamen ultravioletten Strahlen vorhanden, da die Mehrzahl dieser Strahlengattungen durch Absorption in der Atmosphäre entfernt werden. Infolgedessen vermochte Finsen nur einen sehr geringen Unterschied in der Wirksamkeit des Sonnenlichtes zu finden, wenn er es das eine Mal durch Bergkrystall-, das andere Mal durch Glaslinsen konzentrierte. Kulturen von *Prodigiosus* wurden in vier resp. fünf Minuten abgetötet. Ganz anders, wenn man das an ultravioletten Strahlen reiche Licht des elektrischen Kohlenbogens benutzt. In diesem Falle wurden bei Benutzung gewöhnlicher Glaslinsen die Kulturen in Finsens Experimenten in 35 Minuten, bei Benutzung von Bergkrystallinsen dagegen in 2—3 Sekunden getötet. Daß die ultravioletten Strahlen für sich allein imstande sind, bactericid zu wirken, kann man ebenfalls beweisen, indem man die Strahlen vorher durch eine Scheibe aus blauem Steinsalz hindurchgehen läßt. Dieses hat nämlich die Eigenschaft, alle Strahlen mit Ausnahme der ultravioletten, durchzulassen. Am stärksten ist die Wirkung des Lichtes bei den ultravioletten Strahlen von 300—200 $\mu\mu$. Nach den Versuchen von Sophus Bang ist sie dort 3000—4000 mal stärker als im blauen Teil des sichtbaren Spektrums.

Aber selbst die roten und gelben Strahlen haben eine, wenn auch geringe hemmende Wirkung auf das Wachstum der Bakterien, wobei freilich hier ebenso, wie bei den rein photochemischen Vorgängen, die große Individualität der gefundenen Ergebnisse zu berücksichtigen ist. Jede Bakterienart zeigt ihre besondere Empfindlichkeit gegenüber den Lichtstrahlen. Zu den widerstandsfähigsten gehören die Typhusbacillen, hingegen wird *Bacillus pyocyaneus* ziemlich schnell abgetötet.

Eine wichtige Frage ist nun aber, ob bei der Schädigung der Bakterien das Licht als solches einwirkt, oder ob durch die Belichtung giftige Stoffe in den Nährböden erzeugt werden und diese erst sekundär die Bakterien beeinflussen. Bereits die ersten Forscher auf diesem Gebiete, Downes und Blunt, haben diese Möglichkeit diskutiert. Später hat Roux diese Frage wiederaufgenommen und gefunden, daß unter Umständen allerdings eine indirekte Schädigung bei der Bestrahlung mitspielt. Wenn Nährbouillon einige Stunden dem Lichte ausgesetzt wird, so ist sie nachher nicht mehr geeignet, Milzbrandsporen zum Keimen zu bringen. Die Sporen werden zwar nicht getötet, aber sie vermögen sich nicht in der belichteten Bouillon zu entwickeln, und zwar, wie man gefunden hat, deshalb nicht, weil durch die Belichtung Wasserstoff-superoxyd entstanden ist. Wenn man Nährbouillon einem kräftigen elektrischen Bogenlicht aussetzt, so werden erhebliche Mengen dieses Stoffes gebildet. Es läßt sich also nicht leugnen, daß ein Teil der bactericiden Einwirkung des Lichtes auf die primäre Entstehung desinfizierender Stoffe zurückzuführen ist, aber trotzdem sprechen zahlreiche Gründe dafür, daß wir es in der Hauptsache mit einer unmittelbaren Wirkung des Lichtes auf das Protoplasma zu tun haben. Einmal nämlich sind die wirksamsten Strahlen, die des äußersten Ultravioletts, kaum imstande, Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen, während sie, falls ihr Einfluß nicht direkter Natur wäre, diesen Stoff am intensivsten erzeugen müßten. Vor allem aber werden die Bakterien durch das Licht auch unter solchen Bedingungen geschädigt, unter denen sich bisher Wasserstoffsuperoxyd oder irgendein anderes Desinficiens nicht hat nachweisen lassen, z. B. in destilliertem Wasser, auf Kleidungsstücken usw.

Sehr förderlich für die Wirkung des Lichtes erweist sich aber stets die Gegenwart von Sauerstoff. Auch ohne diesen haben die Strahlen bactericide Eigenschaft, zumal die ultravioletten, aber bei Gegenwart von Sauerstoff wird die Wirksamkeit der langwelligen Strahlen außerordentlich erhöht. Daraus ergeben sich von selbst wichtige Konsequenzen für die Hygiene, wie ja überhaupt das Gebiet der Lichtbiologie reiche Anwendungsmöglichkeiten für die Praxis darbietet. Hygiene und Therapie werden in gleicher Weise durch diese Forschungen gefördert.

Photodynamische Erscheinungen ¹⁾.

Daß auch die höheren Organismen durch das Licht weitgehend beeinflusst werden, ist allgemein bekannt. Aus der Fülle der Beobachtungen wollen wir eine herausgreifen, die vom theoretischen Standpunkt aus besonders interessant ist.

Wenn Paramäcien sich in einer Flüssigkeit befinden, die geringe Mengen von salzsaurem Acridin enthält, so werden sie dadurch, solange sie im Dunkeln bleiben, nicht geschädigt. Auch im zerstreuten Tageslichte ohne salzsaures Acridin ist nichts Besonderes zu bemerken. Sobald aber die Infusorien in der

¹⁾ Vgl. hierzu das Referat von v. Tappeiner, Ergebnisse d. Physiol. 8, 698. (1909.)

mit Acridin versetzten Lösung an das Tageslicht gebracht werden, zeigt sich, daß die Tiere in längstens einer Stunde zugrunde gehen.

v. Tappeiner und seine Schüler Raab und Jodlbauer haben diese Beobachtung noch wesentlich erweitert. Außer Acridin wirken noch eine große Zahl anderer Stoffe „photodynamisch“. Hierzu gehören Eosin, Fluorescein, Methylenblau, Dichloranthracendisulfosäure. Auch bei Hämatorporphyrin ist photodynamische Wirkung festgestellt worden, ein Verhalten, das vielleicht mancherlei pathologische Hauterkrankungen unter dem Einfluß des Lichtes erklärt. Auch bei Fermenten, Toxinen, sowie den Zellen höherer Organismen, insbesondere Erythrocyten der Säugetiere zeigt sich die photodynamische Wirkung in oft auffälligem Maße, z. B. bei weißen Mäusen, denen man Eosin eingespritzt hat. Bei schwarzen Mäusen, die durch das Pigment der Haut geschützt sind, ist keine Wirkung des Lichtes festzustellen.

Alle Stoffe, die photodynamisch wirken, haben nun eine Eigenschaft gemein, nämlich die Fähigkeit zu fluorescieren. Dies scheint zunächst eine leichte Erklärung für die beobachtete Erscheinung an die Hand zu geben. Fluorescenz eines Stoffes besteht nämlich darin, daß er in stande ist, Licht einer bestimmten Wellenlänge in solches einer anderen Wellenlänge umzuwandeln, z. B. wenn er von ultraviolettem Lichte bestrahlt wird, dieses in langwelligeres sichtbares Licht zu verwandeln und als solches auszustrahlen. Dieses Verhalten wird bei der Untersuchung der ultravioletten Strahlen benutzt, indem man sie auf einen Schirm fallen läßt, der mit fluoreszierendem Bariumplatincyanür bestrichen ist. Wo die Strahlen den Schirm treffen, werden sie in sichtbare verwandelt und als solche zurückgeworfen. Über die Ursache freilich der Fluorescenz bestehen bisher nur Vermutungen, und man nimmt an, daß unter der Einwirkung des Lichtes eine Veränderung der Moleküle der fluoreszierenden Substanz eintritt, bei deren alsbald erfolgender Rückbildung Luminescenzerscheinungen auftreten. Man könnte sich demnach die photodynamische Wirkung in der Weise vorstellen, daß durch die fluoreszierenden Stoffe auch solche Strahlen photochemisch wirksam werden, die ohne Veränderung ihrer Wellenlänge ohne Einfluß bleiben. Da man auch sonst derartige Sensibilisierungen kennt, so wird es gut sein, wenn wir uns zuvor über diese allgemeineren Erscheinungen unterrichten.

Chemische und optische Sensibilisierung.

Unter Sensibilisierung versteht man die erhöhte Empfindlichkeit, die ein chemisches System durch Zusatz des sensibilisierenden Stoffes für eine bestimmte Strahlenart erhält.

Dabei lassen sich aber zwei verschiedene Ursachen der Sensibilisierung unterscheiden. Die chemische und die optische. Der erstere Fall liegt dann vor, wenn eine photochemische Reaktion durch das Auftreten eines Reaktionsproduktes eine Hemmung erleidet und wenn durch den Zusatz des Sensibilisators dieses Reaktionsprodukt aus dem Gemisch entfernt wird. Nach den Gesetzen der chemischen Reaktionskinetik muß dadurch eine Erhöhung des Umsatzes eintreten.

Anders ist der Verlauf einer optischen Sensibilisierung. Der zuge setzte optische Sensibilisator absorbiert Lichtstrahlen, die ohne ihn keinen merklichen Einfluß auf das System ausüben. Da nun die Mehrzahl der optischen Sensibilisatoren fluoresciert, so liegt es nahe, sich auch hier den Vorgang der Sensibilisierung ähnlich wie bei der photodynamischen Wirkung als Umwand-

lung von photochemisch nicht wirksamen Strahlen in wirksame vorzustellen. Indessen stehen einer solchen Erklärung manche Hindernisse entgegen. Vor allem gibt es sensibilisierende Farbstoffe, die nicht fluorescieren. Auch tritt, wenn photographische Platten durch Farbstoffe sensibilisiert werden, z. B. durch Eosin oder Dijodfluorescein, die gesteigerte Empfindlichkeit zwar im allgemeinen für solche Strahlen ein, wie sie von dem betreffenden Farbstoff absorbiert werden, indessen ist die Wirkung nicht der Fluoreszenz des Farbstoffes proportional, sondern nimmt seltsamerweise damit ab. Im Gegensatz zu der gewöhnlichen optischen Sensibilisierung ist nun aber die photodynamische Wirkung unzweifelhaft an fluorescierende Stoffe gebunden. Auch hier sind nur solche Strahlen imstande, zu wirken, die von den zugesetzten Stoffen absorbiert werden, bei Eosin also nur das grüne Licht des Spektrums. Nur fluorescierende Stoffe sind bisher wirksam befunden worden. Dagegen ist auch hier ebenso wie bei der optischen Sensibilisierung keine einfache Beziehung zwischen der Stärke des Fluoreszenzlichtes und dem Grade der Wirkung festzustellen. Fluorescein z. B. ist stark fluorescierend, aber nur wenig photodynamisch wirksam, hingegen Anthrachinonderivate nur schwach fluorescierend und photodynamisch überaus intensiv wirksam. Vor allem ist auch merkwürdig, daß das ausgesandte Fluoreszenzlicht als solches keine Wirkung ausübt. Die fluorescierenden Stoffe müssen in der Flüssigkeit, in der sich die beeinflussten Organismen befinden, zugegen sein, andernfalls bleibt die Wirkung aus, selbst dann, wenn nur eine ganz geringe Luftschicht den fluorescierenden Stoff und die Organismen voneinander trennt. Es ist demnach, wie v. Tappeiner sich ausdrückt, die in der fluorescierenden Lösung verbleibende Energie als das Wirksame anzusehen.

Schon oben sahen wir, daß kurzwelliges Licht auch ohne die Gegenwart von Sauerstoff zu wirken vermag, langwelliges dagegen nur mit Sauerstoff zusammen eine nennenswerte Wirkung ausübt. v. Tappeiner und Jodlbauer haben nun gefunden, daß trotz der Anwesenheit der fluorescierenden Stoffe auch die Gegenwart von Sauerstoff zur Erzielung der photodynamischen Wirkung notwendig ist. Es wird also der photochemische Charakter der langwelligen Strahlen durch die fluorescierenden Stoffe nicht verändert, insbesondere ihnen nicht der Charakter der kurzwelligen Strahlen verliehen, die ohne Sauerstoff auf Organismen zu wirken vermögen. Dadurch wird es unmöglich, diese Art der Sensibilisierung in der einfachen Weise zu erklären, wie wir es oben versucht haben. v. Tappeiner meint, daß der primäre Vorgang der photodynamischen Wirkung ein Spaltungsvorgang ist, der in kurzwelligem Licht sehr tief geht, in langwelligem jedoch nicht sehr weit verläuft. Ist aber Sauerstoff zugegen, so werden die Spaltprodukte oxydiert und es wird dann auch in langwelligem Licht allmählich zu einer weitgehenden Spaltung kommen. Die Bedeutung der fluorescierenden Stoffe liegt dann darin begründet, daß durch ihre Gegenwart die Oxydation beschleunigt und dadurch indirekt die Lichtwirkung intensiver gemacht wird. Mehr läßt sich über den Mechanismus der Wirkung der fluorescierenden Stoffe zur Zeit nicht aussagen.

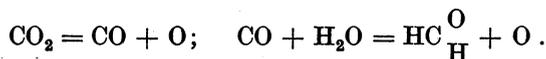
Schließlich sei noch erwähnt, daß man Versuche gemacht hat, um den photodynamischen Effekt zur Verstärkung der Lichtwirkung in der Therapie zu benutzen, indessen hat sich herausgestellt, daß die Eiweißkörper stark hemmend wirken infolge einer Adsorption der fluorescierenden Substanzen an das Eiweiß. Es bedürfte deshalb des Zusatzes zu großer Mengen der fluorescierenden Stoffe, was sich wegen ihrer Giftigkeit sowie wegen ihrer Lichtwirkung auf den gesamten Organismus verbietet.

Das Chlorophyll.

Auch das Chlorophyll gehört zu den fluoreszierenden Stoffen, und es ist deshalb die Ansicht vertreten worden, daß wir es bei der Photosynthese der Kohlehydrate mit Sensibilisation durch das Chlorophyll zu tun haben. Tswett¹⁾ stellt sich vor, daß die Chlorophylline die stärker brechbaren Lichtstrahlen absorbieren und sie im Fluorescenzlicht als rote Strahlen wieder abgeben. Diese roten Strahlen wären dann imstande, die Reduktion der Kohlensäure zu bewirken. Indessen bemerkt Tswett selbst, daß die Kohlensäure keine sichtbaren Lichtstrahlen absorbiert, glaubt aber, daß dies vielleicht das in wässriger Lösung vorkommende Hydrat H_2CO_3 tut.

Daß die Absorption des Lichtes durch den Chlorophyllkomplex von entscheidender Bedeutung ist, steht ja nun freilich außer Zweifel. Dafür spricht nicht nur die oben erwähnte Tatsache, daß die Farbe dieses Komplexes bei in vorwiegend blauem Licht lebenden Pflanzen eine andere ist als bei den in weißem Licht lebenden, sondern mehr noch der Befund Engelmanns, daß die Farbe des Chlorophylls sich je nach dem Lichte, in dem es arbeitet, zu verändern vermag. Eine ganz andere Frage ist aber, in welcher Weise das absorbierte Licht bei der Photosynthese wirksam ist, und ob das Chlorophyll nur als optischer Sensibilisator wirkt oder ob es auch rein chemisch in den Reduktionsprozeß der Kohlensäure eingreift.

Um diese Frage nach dem heutigen Stand des Wissens erörtern zu können, wollen wir uns zunächst mit den bisherigen Ansichten beschäftigen, die man sich über den Chemismus der Photosynthese der Kohlehydrate gebildet hat. Am bekanntesten ist die Bayersche Hypothese, nach der aus der Kohlensäure im Lichte Kohlenoxyd und Sauerstoff und aus dem Kohlenoxyd mit einem weiteren Molekül Wasser sich Formaldehyd und Sauerstoff bildet.



Aus dem Formaldehyd würde sich dann ohne Schwierigkeit Zucker bilden können, da es auch im Reagensglase möglich ist, Formaldehyd unter dem Einfluß von Alkalien zu Kohlehydraten zu kondensieren.

Andere Forscher haben die Ansicht vertreten, daß nascierender Wasserstoff bei der Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd eine Rolle spielt. Die Entstehung von Wasserstoff in der Zelle wird uns ja auch durch die modernen Atmungstheorien nahegelegt, durch die hydroklastischen Vorgänge im Sinne Palladins, die wir auf S. 397 besprochen haben. Nun hat sich die Gegenwart geringer Mengen von Formadelhyd in assimilierenden Blättern in der Tat nachweisen lassen²⁾. Auch liegen Versuche vor von Stoklasa³⁾, nach denen sich aus Kohlendioxyd und Wasserdampf bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd in ultraviolettem Licht Formaldehyd bildet. Wirkt statt des Wasserdampfes Wasserstoff in statu nascendi ein, so soll sich sogar Zucker bilden.

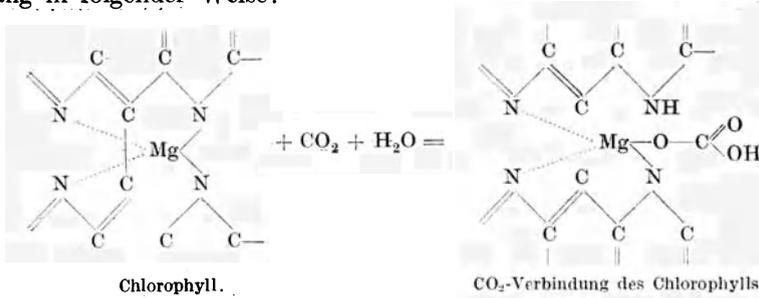
Alle diese Forschungen zur Aufklärung der Kohlehydratsynthese haben nun eine bedeutende Förderung erfahren durch die Arbeiten Willstätters über die Konstitution des Chlorophylls. Auch über den Assimilationsvorgang selbst haben Willstätter und Stoll Untersuchungen angestellt, und zwar

¹⁾ Tswett, Zeitschr. f. physiol. Chemie **76**, 413. (1911/12.)

²⁾ Viktor Grafe, Österr. botan. Zeitschr. 1906, Nr. 8. — L. Gentil, Bull. des Chim. de Suer. et Dist. **169** bis **179** (1909 bis 1910). — Schryver, Proc. Roy. Soc. **82**.

³⁾ Stoklasa u. Zdobnicky, Biochem. Zeitschr. **30**, 433. (1911.)

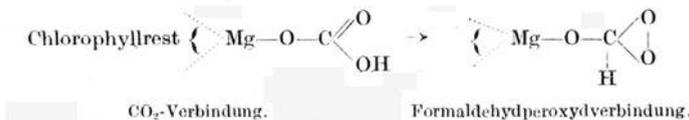
haben sie mit reinem Chlorophyll gearbeitet. Sie haben gefunden, daß kolloides Chlorophyll imstande ist, Kohlensäure anzulagern. Aus dieser Verbindung kann leicht das Chlorophyll wieder unter Kohlensäureabspaltung regeneriert werden, indessen ist es auch möglich, daraus unter Abspaltung von Magnesiumcarbonat Phäophytin zu bilden. Willstätter und Stoll formulieren diesen Vorgang in folgender Weise.



Durch die sich anlagernde Kohlensäure wird also eine Magnesiumstickstoffbindung gelöst, und zwar läßt sich aus der unversehrten Farbe des Anlagerungsproduktes im Vergleich zur Farbe des Chlorophylls schließen, daß sich keine der die Färbung bedingenden Partialvalenzen, sondern eine der Hauptvalenzen gelöst hat. Besonders wichtig ist aber, daß das Chlorophyll in der Tat mit Kohlensäure chemisch zu reagieren vermag, so daß also aller Wahrscheinlichkeit nach von einer rein sensibilatorischen Funktion des Chlorophylls keine Rede sein kann.

Indessen ist wohl zu beachten, daß sich diese Versuche auf kolloidales Chlorophyll beziehen. Bei der Übertragung auf die Tätigkeit des Chlorophylls in der Pflanze sind noch mancherlei wichtige Unterschiede vorhanden. Auch hier wird wohl ein Anlagerungsprodukt an das Chlorophyll gebildet, indessen zeigt sich, daß nicht nur das Chlorophyll, sondern die ganze Blattsubstanz Kohlensäure absorbiert. Dies legt den Schluß nahe, daß irgendeine bisher noch nicht näher bekannte Blattsubstanz zunächst die Kohlensäure aufnimmt, sie umwandelt in ein Derivat und daß erst dieses an das Chlorophyll angelagert wird.

Was nun den weiteren Verlauf der Photosynthese angeht, so sind noch zwei Punkte aufzuklären: Erstens die Rolle, die das Licht dabei spielt, und zweitens die Willstätter - Stoll'sche Beobachtung, daß bei der Photosynthese auch ein fermentativer Vorgang eingreift. Sie glauben, daß das Licht die entstandene Verbindung aus Chlorophyll und Kohlensäurederivat in eine isomere Substanz umlagert, etwa nach folgender Formel:



Hier wäre dann eine Chlorophyll-Formaldehydperoxydverbindung entstanden, die unter Sauerstoffabspaltung in eine Chlorophyll-Formaldehydderivatverbindung überginge, so daß also schließlich im Einklang mit der Hypothese Bayers die Kohlensäure zur Formaldehydstufe reduziert wäre. Dieser letzte Spaltungsvorgang wäre es auch, der durch die Tätigkeit des Fermentes beeinflusst würde.

Willstätter und Stoll führen viele Versuche zur Stütze ihrer Assimilationstheorie an¹⁾. U. a. zeigen sie, daß der assimilatorische Quotient, d. h. das Verhältnis der absorbierten Kohlensäure zum produzierten Sauerstoff $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ der Reduktion der Kohlensäure zur Formaldehydstufe entspricht, auch in jenen Fällen, in denen wie bei den succulenten Pflanzen, durch Bildung organischer Säuren die einfache Beziehung zunächst verdeckt wird. Falls aus der Kohlensäure Oxalsäure gebildet würde und also aus 4 Molekülen CO_2 1 Molekül O_2 entstünde, so wäre $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 4$. Für die Ameisensäurestufe ergäb sich $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 2$. Für die Glykolsäurestufe $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1,33$ und für die Formaldehydstufe $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1$. Die Versuche ergaben unter den verschiedensten Bedingungen nahezu den Wert 1, entsprechend der Bayerschen Hypothese. Nur bei succulenten Pflanzen war der assimilatorische Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ erheblich kleiner, so daß zu viel Sauerstoff ausgeschieden wurde. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß sich nachts in den succulenten Pflanzen größere Mengen von organischen Säuren bilden. Im Lichte werden diese Säuren dann zu Kohlehydraten reduziert und infolgedessen natürlich zu wenig Kohlensäure im Vergleich zum ausgeschiedenen Sauerstoff aufgenommen. Wenn aber die Belichtung längere Zeit andauert hat und die angehäuften organischen Säuren verbraucht sind, so tritt auch hier eine Erhöhung des Kohlensäureverbrauchs ein, und der respiratorische Quotient steigt bis zu 0,89. Die nachstehende Tabelle läßt dieses Anwachsen des Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ mit der Dauer der Belichtung deutlich erkennen.

170 g Sprosse von *Opuntia* bei 25°, später bei 30° in Luft mit 5 Vol.-Proz. CO_2 .

Beleuchtung ungefähr gleich 45 000 Lux.

Beleuchtungsdauer	CO_2 -Diff. für 200,3 ccm Gas ccm	O_2 -Diff. für 200,3 ccm Gas ccm	$\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$
$\frac{1}{2}$ h	2,00	2,98	0,67
4 h	2,00	2,50	0,80
$5\frac{1}{2}$ h	1,75	1,96	0,89
10 h	1,45	—	—
Dann 12 h verdunkelt und Temperatur auf 30° erhöht.			
$\frac{1}{2}$ h	1,05	2,37	0,44
2 h	1,23	2,42	0,51
6 h	0,86	1,01	0,85

Die Extinktion.

Man hat sich eine Zeit lang vorgestellt, daß die chemisch wirksamen Strahlen von den thermischen und optischen verschieden sind, und daß infolgedessen das Spektrum eigentlich aus drei einander überlagernden Spektren zusammengesetzt ist: aus einem chemischen, thermischen und optischen Spektrum. Da aber bei allen drei vorausgesetzten Strahlengattungen sich das gleiche Verhalten vorfindet, hinsichtlich Reflexion, Brechung und Absorption, und da weiterhin

¹⁾ Willstätter u. Stoll, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **50**, 1777 (1917).

die drei genannten Eigenschaften stets in der gleichen Weise an eine bestimmte Wellenlänge gebunden sind, so liegt kein Grund vor, den beschriebenen Unterschied aufrechtzuerhalten. Man wird vielmehr die optischen, thermischen und chemischen Eigenschaften als zur gleichen strahlenden Energie gehörig betrachten müssen.

Schon vorher haben wir mehrfach auf die Absorption der Strahlen Bezug genommen und darauf hingewiesen, daß das Maximum der chemischen Wirkung häufig mit dem Maximum der Absorption einer Strahlengattung zusammenfällt. Allgemein gilt das Gesetz, daß nur solche chemische Strahlen zu wirken vermögen, die von dem lichtempfindlichen System absorbiert werden. Nicht richtig dagegen ist die Umkehrung dieses Satzes. Denn in zahlreichen Fällen sehen wir, daß Lichtstrahlen absorbiert werden, von farbigen Lösungen beispielsweise, ohne daß sie die geringste chemische Wirkung dabei ausüben. Ihre gesamte Energie wird dann in Wärme verwandelt. Es ergibt sich daraus, daß wir die optische Absorption von der chemischen unterscheiden müssen, so daß also auch sehr wohl der Fall möglich ist, daß das optische und chemische Absorptionsmaximum nicht miteinander koinzidieren.

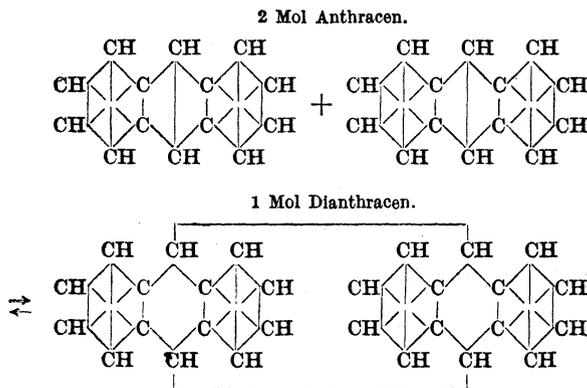
Daß die chemische Absorption des Lichtes einen besonderen Charakter trägt, zeigt auch das von Bunsen und Roscoe beobachtete Phänomen der photochemischen Extinktion. Es besteht darin, daß ein Chlorknallgasgemisch mehr Lichtstrahlen absorbiert, als der Summe der Absorption der Komponenten entspricht. An sich wäre es ja auch möglich, daß der Extinktionskoeffizient des Lichtes durch die chemische Reaktion im Chlorknallgasgemisch unbeeinflusst bleibt, indem ein Teil der sonst in Wärme verwandelten strahlenden Energie für den chemischen Prozeß nutzbar gemacht würde. Es ist übrigens wohl anzunehmen, daß dies auch in Wirklichkeit geschieht, aber die Experimente zeigen, daß außerdem noch infolge der Lichtreaktion eine beträchtlich größere Menge von strahlender Energie absorbiert wird. So wird etwa die Hälfte des rein optisch absorbierten Lichtes einer Leuchtflamme noch überdies absorbiert, falls das Chlorknallgasgemisch photochemisch reagiert. Es leistet also ein Drittel des Lichtes chemische Arbeit, wobei vorausgesetzt ist, daß das rein optisch absorbierte Licht nicht für die Reaktion mit herangezogen wird. Bei hellem Tageslicht ist der Ausnutzungsfaktor für die chemische Reaktion des Chlorknallgases geringer und beträgt nur etwa ein Sechstel des absorbierten Lichtes¹⁾.

Kinetik photochemischer Reaktionen.

Das Verhältnis des zur chemischen Reaktion benutzten Lichtes zu der Gesamtmenge des absorbierten Lichtes ist natürlich bei allen photochemischen Reaktionen von großem Interesse. Vor allem wird es sich fragen, ob dieser Ausnutzungsfaktor konstant ist oder ob er von der Intensität der Belichtung, von der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes und evtl. von anderen Faktoren abhängig ist. Obgleich nun diese eng mit der Kinetik photochemischer Reaktionen zusammenhängende Frage noch nicht restlos geklärt ist, wollen wir sie im Anschluß an den eingehend untersuchten Übergang des Anthracens in Dianthracen einer Prüfung unterwerfen. Gleichzeitig werden wir sehen, welche Grundsätze überhaupt bei dem reaktionskinetischen Studium einer Lichtreaktion zu beachten sind.

¹⁾ Vgl. Ostwald, Allgemeine Chemie 2, I, 1057. 2. Aufl. Leipzig. Verlag Wilhelm Engelmann.

Die genannte Reaktion läßt sich wie folgt formulieren:



Aus einer siedenden Lösung des Anthracens in Phenetol scheidet sich im Lichte allmählich das schwer lösliche Dianthracen ab. Im Dunkeln geht das Dianthracen wieder in Anthracen über, so daß die obige Reaktion im Dunkeln praktisch vollkommen nach rückgängig verläuft. Im Lichte jedoch stellt sich ein Gleichgewicht ein, das von einer Reihe von Faktoren abhängig ist, erstens nämlich von allen jenen, die für gewöhnlich ein Gleichgewicht bestimmen, wie Masse des Anthracens und Temperatur, und zweitens von den optischen Variablen, der Intensität und Wellenlänge des benutzten Lichtes.

Oben haben wir die Reaktion des Quecksilberoxalataktinometers nach Eder mittels einer Gleichung behandelt, die zuerst von Wittwer abgeleitet wurde und in welcher die Konstante K der gewöhnlichen Reaktionsgleichung proportional der Lichtintensität gesetzt wurde. Nernst hat diesen Ansatz verallgemeinert zu der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = K J C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots - K' C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'}$$

wo C_1 , C_2 die Konzentrationen der linken Seite; C_1' , C_2' die der rechten Seite der Reaktionsgleichung bedeuten. J ist die Lichtintensität, n_1 , n_2 , n_1' usw. sind die reagierenden Molekülzahlen. In unserm speziellen Falle ergäbe sich:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot J \cdot (A)^2 - K' D.$$

(A die Konzentration des Anthracens, D die des Dianthracens.) Dieser Ansatz führt aber zu Folgerungen, die nicht mit der Erfahrung übereinstimmen. Es müßte nämlich die Konzentration des Dianthracens stets abhängig sein von der des Anthracens, wie dies bei gewöhnlichen chemischen Gleichgewichten auch der Fall ist, und zwar ergibt die Rechnung unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Intensität J von der Anthracenkonzentration, daß D proportional mit A wachsen müßte. Statt dessen findet man, daß sich D mit steigender Anthracenkonzentration einem konstanten Grenzwert nähert. Luther und Weigert¹⁾ nehmen deshalb an, daß die in einem Volumelement in einer gewissen Zeit veränderte Menge eines lichtempfindlichen Stoffes proportional ist der in derselben Zeit in diesem Volumelement absorbierten Lichtmenge. Dadurch ergibt sich ein Ansatz, nach welchem die Anthracenkonzen-

¹⁾ Luther u. Weigert, Zeitschr. f. physikal. Chemie 51, 315 (1905); 53, 385 (1905).

tration auf das Gleichgewicht so lange von Einfluß ist, als nicht alles wirksame Licht absorbiert wird. Sobald aber so viel Anthracen vorhanden ist, daß alles wirksame Licht für die Reaktion ausgenutzt wird, kann ein Überschuß von Anthracen keinen Einfluß mehr ausüben, da es an Licht fehlt, um diesen Überschuß in Reaktion zu bringen. Der Luther-Weigertsche Ansatz lautet:

$$\frac{dD}{dt} = kL - k'D. \quad (1)$$

(L gleich der chemisch absorbierten Lichtmenge, D die Konzentration des Dianthracens.) Im Gleichgewicht ist $\frac{dD}{dt} = 0$ und falls alles Licht absorbiert wird, alsdann:

$$D = \frac{kL_{total}}{k'} = \text{konst.}$$

Diese Ansätze zeigen sehr deutlich, wie die Gleichungen der Reaktionskinetik durch die Absorptionerscheinungen verändert werden. Der innere Grund dieser Änderungen ist der, daß es zur Durchführung der Reaktionen einer Energie bedarf, und daß diese Energie nicht in beliebigen Mengen zur Verfügung steht, sondern bei vollständiger Absorption ihre Grenze findet.

Der von Luther-Weigert benutzte Ansatz ist jedoch nicht imstande über alle experimentellen Einzelheiten der Anthracen-Lichtreaktion Rechenschaft zu geben. U. a. ist bei vollkommener Absorption des Lichtes die Dianthracenkonzentration noch keineswegs konstant, sondern wächst noch zunächst mit der Anthracenmenge. Erst bei höheren Konzentrationen des Anthracens tritt die erwähnte Konstanz des Dianthracens ein. Man muß deshalb unterscheiden zwischen chemisch und thermisch absorbiertem Lichte, und die Größe L in Gleichung (1) ist ausschließlich auf chemisch absorbiertes Licht zu beziehen. Wird diese Trennung von chemisch und thermisch absorbiertem Licht im einzelnen durchgeführt, so ergibt sich freilich ein so großer Betrag an thermisch absorbiertem Licht, daß er nur durch stark absorbierende unbekannte Zwischenstoffe erklärt werden kann.

Um diesem Mangel der Luther-Weigertschen Theorie zu entgehen, hat A. Byk¹⁾ [und ebenfalls Weigert²⁾] eine thermodynamische Theorie der photochemischen Reaktion entwickelt. Schon die obige Betrachtung legt es ja nahe, nicht von dem Umsatz des Stoffes, sondern von dem Umsatz der Energie auszugehen. Und zwar läßt sich sagen, daß die zugeführte und chemisch verwendete Lichtenergie in jedem Zeitmoment ausreichen muß, um die durch die Dunkelreaktion Dianthracen \rightarrow Anthracen gesunkene freie Energie nebst der zur Neubildung von Dianthracen nötigen freien Energie zu kompensieren. Im Gleichgewichtszustand wird aber kein Dianthracen neu gebildet, und die Lichtenergie muß nur der Dunkelreaktion entgegenarbeiten.

Es wird sich also zuerst darum handeln, die Abnahme der freien Energie dE zu kennen, wenn die Konzentration D des Dianthracens um dD sinkt. Diese Rechnung läßt sich nach den gleichen Grundsätzen ausführen, wie sie S. 438 entwickelt wurden. Ist V das Volumen, und sind D und A die Konzentrationen des Dianthracens resp. Anthracens, ferner K die Gleichgewichtskonstante der Dunkelreaktion, so wird:

$$\frac{dE}{dD} = VRT \left(\ln \frac{D}{A^2} - \ln K \right). \quad (1a)$$

¹⁾ A. Byk, Zeitschr. f. physikal. Chemie **62**, 454 (1908); **67**, 64 (1909).

²⁾ Weigert, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 458 (1908).

Da nun die Änderung der Dianthracenkonzentration monomolekular verläuft, so folgt:

$$\frac{dD}{dt} = k D.$$

Dies in Gleichung (1a) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{dE}{dt} = k D V R T \left(\ln \frac{D}{A^2} - \ln K \right). \quad (2)$$

Diese Formel liefert die Änderung der freien Energie mit der Zeit. Da im Gleichgewichtszustand die Lichtenergie den Dunkelvorgang gerade kompensiert, so gibt Gleichung (2) also auch die zur Erhaltung des Gleichgewichts nötige Lichtenergie an, und zwar die chemisch verwendete. Byk schreibt diese Gleichung in der Form:

$$k D V R T \left(\ln \frac{D}{A^2} - \ln K \right) = \alpha E_\alpha, \quad (3)$$

wo αE_α den Bruchteil der von dem System absorbierten Lichtmenge E_α bedeutet, der chemisch verwertet wird. Da E_α sich nach Luther und Weigert als Funktion der Gesamtstrahlung E und der Konzentrationen A und D darstellen läßt, so läßt sich aus Gleichung (3) eine Formel erhalten, die D als Funktion der Konzentration des Anthracens A , der Temperatur T , des Volums V und der Bestrahlungsintensität E zu berechnen gestattet. Insbesondere erfüllt sie die oben gestellte Bedingung, daß D mit wachsendem A sich asymptotisch einem Grenzwerte nähert.

Für hohe Anthracenkonzentrationen stimmt die berechnete Konzentration des Dianthracens gut mit der beobachteten überein. Bei niederen Konzentrationen ergeben sich jedoch Abweichungen, deren Deutung nicht leicht ist und die A. Byk zu sehr interessanten Vorstellungen über den Mechanismus der Lichtreaktion veranlaßt haben. In der obigen Formel haben wir nämlich zwei unbekannte und durch die Beobachtungen zu bestimmende Konstanten: K und α . Wie wir sahen, bestimmt die letztere den chemisch ausgenutzten Bruchteil der absorbierten Energie E_α . Die gefundenen Abweichungen lassen sich nun erklären, wenn man annimmt, daß die Verteilung zwischen chemisch und thermisch verwendeter Energie keine Konstante ist. Byk nimmt an, daß die elektromagnetischen Schwingungen des Lichtes auf die Anthracenmoleküle wie hochfrequente Wechselströme wirken, so daß auf den photochemischen Vorgang die Vorstellungen der Elektrolyse anwendbar sind. Je nachdem, ob die hierbei erzeugte Joulesche Wärme groß oder klein ist, würde dann die chemisch verwendete Energie, und damit die Konstante α , einen kleinen oder großen Wert annehmen. Je niedriger die Temperatur und je geringer die Anthracenkonzentration ist, um so bedeutender würde der Verbrauch an Joulescher Wärme sein und um so geringer infolgedessen der chemische Ausnutzungsfaktor α des Lichtes.

Weigert freilich ist der Ansicht, daß die chemisch verwendete Energie stets einen konstanten Bruchteil der gesamten absorbierten Energie ausmacht, und daß mit einer rein thermodynamischen Theorie der untersuchten Lichtreaktion auszukommen ist. Wie dem auch sein mag, auf alle Fälle ist der Versuch Byks auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie zu speziellen Vorstellungen über den Mechanismus photochemischer Reaktionen zu gelangen, von hohem Interesse.

Noch durch ein anderes Phänomen wird die Kompliziertheit der photochemischen Reaktion gesteigert: durch die photochemische Induktion. Damit bezeichnet man die Erscheinung, daß die Lichtreaktionen vielfach nicht sofort mit ihrer vollen Stärke einsetzen, sondern erst allmählich zu einem konstanten Wert ansteigen. So wird Chlorknallgas in den ersten Augenblicken der Belichtung überhaupt noch keine Salzsäure bilden und erst nach 9–15 Minuten, je nach der Intensität der Strahlen, das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erreichen. Auch bei dem Quecksilberoxalaktinometer beginnt die Kalomelausscheidung nicht sofort. Und bei den photographischen Platten ist bekannt, daß eine kurze Vorbelichtung die Platten erheblich empfindlicher macht, da dadurch das Stadium der anfänglich geringeren Empfindlichkeit übergangen wird.

Die Ursachen der photochemischen Induktion sind vielfach noch nicht erkannt, dürften aber je nach dem Fall verschiedener Art sein. Beim Quecksilberoxalaktinometer beruht sie einfach darauf, daß das Kalomel erst seine Sättigungsgrenze in der Flüssigkeit erreicht haben muß, bevor es sich ausscheiden kann. Beim Chlorknallgas dagegen dürfte der Grund der Induktion in der Bildung von Zwischenkörpern liegen, die erst in genügender Menge vorhanden sein müssen, bevor die Reaktion ihren normalen Verlauf zeigt. Für die Notwendigkeit derartiger Zwischenkörper spricht vor allem die bedeutende katalytische Beschleunigung, welche die Reaktion durch die Gegenwart geringer Wassermengen erfährt. Trockenes Chlorknallgas reagiert fast überhaupt nicht im Lichte. Bunsen und Roscoe zeigen freilich, daß die hypothetischen Zwischenreaktionen nur im Gemisch von Chlor und Wasserstoff verlaufen, da eine vorherige Belichtung jedes einzelnen Gases nicht imstande ist, die latente Periode der Lichtwirkung abzukürzen.

Register.

- Absorptionsgesetz 214.
 Abszisse 12.
 Acceptor 396.
 Achsenschnitte, rationale 117.
 Adiabatische Ausdehnung 410.
 Adiabatischer Vorgang 407.
 Adrenalin 339—340.
 Adsorbentien, ihr Lösungspotential 224.
 Adsorption 208ff.
 — (bei der Katalyse) 361.
 — der Aminosäuren und Polypeptide 218ff.
 — Fixierung bei der 213.
 — als reversibler Gleichgewichtsvorgang 213.
 — negative u. positive 209.
 Adsorptionserscheinungen in kolloiden Lösungen 259ff.
 Adsorptionsgleichgewicht 213.
 Adsorptionsisotherme 180, 216ff., 237.
 Adsorptionspotential 225ff.
 Adsorptionstheorie 430.
 Adsorptionsverbindung 365, 378.
 Adsorptionsverbindungen 223.
 Adsorptionsverdrängung 222.
 Adsorptionsvorgang, Wärmetönung beim 212.
 Adsorptionswirkung und spezifische Oberfläche 262.
 Adsorptionszersetzung 221.
 Affinität, ihre Berechnung 448.
 — ihr Maß 443.
 Affinitäten 385.
 Affinitätskonstante 183, 452.
 Affinitätskonstanten, ihre Messung 202.
 Agglutination 208.
 Aggregation 233.
 Aggregatzustand einer Phase 431.
 Äther, gemischte 301.
 Äthylacetat (Verseifung) 357.
 Äthylbutyrat (seine Spaltung) 388.
 Akkomodation 485.
 Aktinometer 489.
 Aktinometer, elektrische 490.
 Aktionsströme 475.
 Albumine 271.
 Alkaloide 340.
 Alleotropie 315.
 α -Strahlen 296.
 Altern der kolloiden Lösungen 254.
 Amikrone 252.
 Amikronen (in Gallerten) 245.
 Amorphe Stoffe 138, 143.
 Amplitude der Brownschen Bewegung 281.
 — (der Schwingung b. rhythm. Prozessen) 403.
 Anion 173.
 Anelektrotonus 478.
 Anlagerungsverbindungen 318.
 Anode 173.
 Anorganische Chemie (Probleme der) 315.
 — Verbindungen, ihre Klassifikation 316.
 Anthracen 500.
 Arbeit, äußere 106, 107.
 — innere 106.
 — des elektr. Stromes 460.
 — osmotische 162.
 Arbeitsprozeß (im Muskel) 399.
 Argument 12.
 Assimilation 395.
 Assimilatorischer Quotient 498.
 Assoziation 104, 165.
 Assoziationsgrad 236.
 Asymmetrisches System 126.
 Asymptotengleichung (der Hyperbel) 24.
 Atmung 394.
 — intramolekulare 395.
 Atmungstheorien 396—397.
 Atome, chemische 266.
 — ihr Bau 295.
 Atomgewichte und Atomvolumina 292.
 Atomhypothese 266.
 Atomtheorie 266.
 Atomvolum 324.
 Atomwärme 290.
 Ausdehnung, isotherme 107.
 Ausdehnungswärme, innere 107.
 Auslösungen 401, 404ff.
 Aussalzen von Eiweiß 270, 271.
 Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase 91.
 Autokatalyse 356.
 Auxochrome Gruppen 336.
 Avogadrosche Zahl 280.
 — — Ermittlung der 95.
 — — N 89.
 Azidität, Bestimmung der wahren 197ff.
 Bariumsulfat 234.
 Basen, Stärke der 181ff.
 Basisfläche 123.
 Bathochrome Gruppen 337.
 Benetzungsschicht (der Adsorbentien) 226.
 Benzolformel 303.
 Benzoltheorie 301.
 Beschleunigung 53.
 Bestimmung der Ordnung einer Reaktion 344.
 β -Strahlen 296.
 Bewegung elektrisch geladener Teilchen 295.
 Beugungstrübung der kolloiden Lösungen 252.
 Bindungen, mehrfache 301.
 Binnendruck 112.
 Bioelektrische Ströme 462, 475ff.
 Biokatalysatoren 352.
 Biotonus 395.
 Bleiakkumulator 463.
 Brachydomen 125.
 Brechung, doppelte 133.
 Brownsche Bewegung 230, 245, 262, 276ff., 365.
 — — Gesetze der 280.
 Cannizarosche Reaktion 396.
 Capillarelektrometer 477.
 Carnotsche Ableitung (allgemeine) 412.
 Chemie, allgemeine oder theoretische 6.
 — analytische 178.
 — physikalische 5, 6, 9.

- Chemische Formeln 324.
— Kraft 317.
Chemodynamische Prozesse 457.
Chlorknallgas 503.
Chlorophyll 338, 496.
Chromophore Gruppen 336.
Cis-trans-Isomerie 314.
Curare 340.
- Daniellsches Element 459, 460, 461.
Dampfdruck 142, 436.
Dampfdruckformel von Nernst 453.
Dampfdruckkurve 104.
Dampfspannung 152.
— flüssiger Gemische 151.
Darmperistaltik 401.
Desmotropie 315.
Dezinormal-Kalomelektrode 469.
Dialyse 261.
Dianthracen 500.
Diastase 352.
Diastereomere Stoffe 364.
Dichte 324.
Dielektrizitätskonstante 332.
Differential 55.
Differenziale, partielle und totale 56.
Differentialquotient 33, 34ff.
— der zweite 52.
Differentialrechnung 32ff.
Diffusion einer Emulsion 282.
— der Gase 95.
Diffusionsgeschwindigkeit (in heterogenen Systemen) 358, 359.
Diffusionskoeffizient 284.
Diffusionskonstante 162.
Diffusionspotential 474.
Dimorphie 137.
Disperse Phase 146.
Dispersion 144.
Dispersionsmittel 145, 146.
Dispersionstheorien 232ff., 236.
Dispersitätsgrad 233.
— und Stabilität der Sole 262.
Dispersoid 146.
Dispersoidologie, ihr Grundgesetz 231.
Dissimilation 395.
Dissoziation 165.
— elektrolytische 166, 176ff., 179.
— hydrolytische 183.
— schwacher Basen 189.
— von Eiweißsalzen 269.
— schwacher Säuren 189.
— des Wasserdampfes 454.
- Dissoziation ihre Zurückdrängung durch ein gleichnamiges Ion 269, 273.
Dissoziationsdruck 443.
Dissoziationsgrad 176, 182.
Dissoziationskonstante 179, 182ff.
— Basen- 199.
— Säure- 199.
Dissoziationskonstanten amphoterer Elektrolyte 205ff.
Dissoziationsrest 200.
Domen, rhombische 125.
Doppelsalze 154.
Doppelschicht, elektrische 224, 227.
Druck, osmotischer 156.
Drüsenströme 486.
- Effusion der Gase s. Ausströmungsgeschwindigkeit 91.
Eigenschaften, additive 323.
— kolligative 323.
— konstitutive 323.
— der Stoffe und der Bau des Moleküls 322ff.
Einfluß der Temperatur auf die Stabilität der Sole 263.
Einlagerungsverbindungen 319.
Einzelpotentiale 467, 468ff.
Eisenhydroxydsol 272.
Eiweißanionen und -kationen 268.
Eiweißhydrolyse 270.
Eiweißkörper 268.
— ihre Zustandsänderungen 270.
Elektrische Doppelschicht 468.
— Organe 481.
Elektroaffinität des Metalles 470.
Elektrochemie 459ff.
— der Kolloide 263.
Elektroendosmose 227.
Elektrokinetische Vorgänge 226.
Elektrolyte, amphotere 198.
— binäre 179.
Elektrolytischer Lösungsdruck 465.
Elektromotorische Kraft 462.
Elektronentheorie 294.
Elektrostatisches Potentialgefälle 473.
Elektrotonus 477.
Element, seine Lebensdauer 296.
Elemente, chemische 286.
— ihre Umwandlung 295.
Ellipse 20.
Emissionshypothese des Lichtes 328.
- Emulsin 147, 352, 353, 364, 370.
Emulsionskolloide 250.
Emulsoid 147.
Enantiomorphie 123, 309.
Endotherme Reaktion 386.
Energetik des Muskels 398.
— der Organismen 391.
Energie, freie (ihre biolog. Bedeutung) 457.
— freie 444.
— gebundene 444.
— eines idealen Gases 106.
— kinetische 88.
— zerstreute 421.
Energielehre 380ff.
Entmischung der Phasen 244.
— zweier Phasen (bei der Gelatinierung) 246.
Entropie 416ff.
— des Gleichgewichtszustandes 422.
— Vermehrung der 420.
— und Wahrscheinlichkeit 422.
Entwickler, photographische 489.
Enzyme 352.
Erregungstheorie von Nernst 482.
Erstarren 139.
Esterbildung 349, 353.
— und Esterspaltung 170.
Exotherme Reaktion 386.
Exponentialfunktion 46.
Extinktion (photochemische) 498.
Extinktionskoeffizient 336.
- Fällungswerte verschiedener Ionen (bei der Koagulation) 267.
Farbe 335.
Fermentative Synthesen 353.
Fermente 350.
— ihre Kolloidnatur 365, 377.
— Spaltungen durch 191.
Fermentvorgänge 362.
Fermentwirkung 396.
— ihre Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration 375.
Feste Lösungen 148.
Fluoreszenz 494, 495.
Flüssigkeiten, anisotrope 117.
Flüssigkeitsgemische 150.
— kritische 153.
Flüssig-krySTALLINISCHER Zustand 116.
Formart disperser Systeme 246, 250ff.
Fortpflanzung des Lichtes im Krystall 132.
Fouriersche Theorie der Wärmestrahlung 484.

- Fraktionierte Destillation 115.
 Freiheitsgrade (und Phasen) 431.
 Frösche 403.
 Funktion 10ff.
 — explicite u. implicite 11.
 — irrationale u. transcendente 29.
 — lineare 17.
 Funktionen, abgeleitete 55.
 — ganze rationale 26.
 — rationale gebrochene 27.

 Gallertbildung 273.
 Gallerten 243ff.
 — ihre Gewinnung 244.
 — ihre mikroskopische Sichtbarmachung 244.
 — ihre Struktur 245.
 Galvanis Versuche 475.
 Gärung, alkoholische 387.
 Gas, ideales 82.
 Gasgemische 149.
 Gaskonstante 90.
 Gasreaktionen 288, 450, 453.
 — homogene 442.
 Gefrierdepression 159.
 Gefrierpunktserniedrigung 155.
 — molekulare 428, 430.
 Gelatinierung 246.
 Gemische, eutektische 155.
 — feste 153.
 — physikalische 146.
 Geometrie, analytische 12.
 Gerade 14ff.
 Geschwindigkeit elektrisch geladener Teilchen 295.
 Geschwindigkeitskonstante 168.
 Gesetz der rationalen Achsen-schnitte 117, 129.
 — von Avogadro 88, 161, 164, 165, 166.
 — von Boyle 80.
 — von Boyle-Mariotte 25.
 — von Dulong-Petit 288.
 — — — u. spezifische Wärme 333.
 — der Erhaltung der Energie 107.
 — von Faraday 172, 460.
 — von Gay-Lussac 80.
 — — — (Gasreaktionen) 287.
 — von Gibbs-Thomson 209, 430.
 — von Guldberg u. Waage 171.
 — von van t'Hoff 161, 473.
 — der Isodynamik von Rubner 457.
 — von Kohlrausch 175ff., 177.

 Gesetz von Kopp-Neumann 390, 447.
 — von Neumann 333.
 — der konstanten u. multiplen Proportionen 266.
 — von Stoke 258, 282.
 — der konstanten Wärmesummen 385, 387.
 — der übereinstimmenden Zustände 99.
 Gesetze von Raoult 158, 247.
 Gitter, flächenzentrierte 130.
 — raumzentrierte 130.
 Gleichgewicht, in homogenen Systemen 168.
 — in einem thermischen System 277.
 Gleichgewichte, falsche 352, 367.
 — heterogene 434.
 — bei hohen Temperaturen 448.
 — unvollständige 436.
 — vollständige 434.
 Gleichgewichtskonstante bei Lichtreaktionen 501.
 Gleichgewichtsreaktionen erster Ordnung 344.
 — zweiter Ordnung 346.
 Gleichgewichtszustände 353.
 Gleichung von Clapeyron-Clausius 414.
 — von Einstein u. Smoluchowski 282.
 Gleichungen von Maxwell-Hertz 8.
 Gleitspiegelung 128.
 Glukoside (Spaltung durch Fermente) 364.
 Goldsole (Farbe der) 255.
 Grenzflächen 207ff.
 — der Elektrolyte 466.
 Grenzleitfähigkeit 202.
 Grenzwerte 30.
 Grundbegriffe, mathematische 10.

 Halbdurchlässigkeit der Membrane 157.
 Hauptsätze der Thermodynamik (ihre Zusammenfassung) 413.
 Hauptvalenzzahl 317.
 Hautströme 486.
 Heliumatome 296.
 Hemiedrie 122.
 — pentagonikosiedrische oder plagiedrische 122.
 Hexagonales System 124.
 Hexakisoktaeder 121.
 Hitzegerinnung von Eiweiß 270, 271.
 van t'Hoffsche Zahl i 176.
 Homöomorphie 137.

 Hydratation der Ionen 248.
 Hydratationsgrad der Kolloide 251.
 Hydrate 145, 155.
 Hydrattheorie 247.
 Hydroklastische Vorgänge 397.
 Hydrolyse, stufenweise 187.
 — ihre Zurückdrängung 203.
 Hyperbel 22.
 Hypothese von Bayer 496.
 Hypochrome Gruppen 337.
 Hysterisis (bei der Quellung) 274.

 Iksitetraeder 121.
 Immunitätstheorie 338.
 Inaktivierungskonstante (der Fermente) 366.
 Indikatoren 194ff.
 Indikatorenmethode zur Bestimmung d. wahren Acidität 198.
 Indikatorentabelle 196.
 Induktion, photodynamische 503.
 Infinitesimale, das 10.
 Innere Reibung 236.
 — — der Flüssigkeiten 114.
 — — der Gase 94.
 — — und Hydratationsgrad 257.
 — — der kolloiden Lösungen 256.
 — — der molekulardispersen Lösungen 256.
 — — der Suspensoide 257.
 Integrale, geometrische Bedeutung der 71.
 — bestimmte 73ff.
 Integralrechnung 62ff.
 Integration eines vollständigen Differentials 77.
 — partielle 70.
 Integrationskonstante 63.
 Inversion s. Rohrzucker-spaltung.
 Invertin 370, 375.
 Ionen 156, 295.
 — allgemeine Eigenschaften 177.
 — potentielle 194.
 Ionenprodukt 184.
 Ionenreaktionen 178.
 Ionenreihen von Hofmeister 272.
 Ionensiebe 480.
 Ionentheorie 172.
 Ionenwirkung, chemische Spezifität der 178.
 Irreversible Prozesse (Energetik) 408.
 — — (u. die Entropie) 421.
 Isodimorphie 154.

- Isoelektrischer Punkt 51.
 — — der Eiweißkörper 268.
 — — und Flockungsoptimum von Eiweiß 272.
 — Zustand 201.
 Isomerien 298, 314, 316.
 Isometrische Zuckung des Muskels 398.
 Isomorphie 136, 294.
 Isotherme Destillation 425.
 — eines Gases 80.
 Isothermen 98.
 Isothermer Vorgang 407.
 Isotonie 157.
 Isotonischer Koeffizient 166.
 Isotonische Zuckung des Muskels 398.
 Isotropie, optische 132.

Katalase 375.
Katalysatoren 350ff.
Katalyse 351ff.
 — negative 356.
Katalytische Methode zur Best. der wahren Acidität 197.
 — Reaktionen im homogenen System 354.
Kataphorese 224, 227, 263.
Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit 264.
Katelektrotonus 478.
Kathode 173.
Kation 173.
Kinetik der Fermentwirkung 368.
 — der chem. Reaktionen 341ff.
 — photochemischer Vorgänge 499.
Koagulation 260.
Koagulationsgeschwindigkeit 266.
Koeffizient, Ausdehnungs- 80.
 — Druck- 81.
 — Kompressibilitäts- 58.
 — Spannungs- 58.
Kohäsion 96, 101.
Kohlehydratsynthese 496.
Kohlendioxyd 85.
Kohlensäure, im Blut 193.
Kohlenstoffatom 321.
 — das asymmetrische 305.
 — seine Plastizität 321.
Kolloide, ihre Nichtdiffundierbarkeit 231.
 — Lösungen 146, 341.
 — — ihre optischen Eigenschaften 252.
 — Systeme, ihre Entstehung 232.
 — Teilchen, Größenordnung der 251.
Kolloider Zustand 148.

Kondensation der Moleküle 233.
Kondensationserscheinungen 84.
Kondensationswasser in Gallerten 247.
Kondensierte Systeme 386, 390, 445.
Konfiguration 312, 338.
Konglomerate 307.
Kompensationsdialyse 261.
Komplexe Verbindungen 316.
Komplexion, ihr Begriff 422.
Konkavität 53.
Konstanten, chemische 451.
Konstante, universelle 82.
Konstitution, chemische 298.
 — und physiologische Wirkung 338.
Konstitutionsformeln 304.
Kontaktelektrizität 459.
Konvexität 53.
Konzentrationsketten 197, 462, 467.
Koordinaten, Transformation der 23.
Koordinationslehre 319.
Koordinationszahl 319.
Korngröße, ihre Bedeutung für die Eigenschaften eines Stoffes 240ff.
Körper, optisch aktive 305.
Korpuskeln 295.
Kraft, lebendige 88.
Kreis 18.
Kreisprozeß 407.
 — Carnot 409.
Kritische Daten 86.
 — Gemische 246.
 — Temperatur 85.
Kritischer Druck 85.
 — Punkt 99.
 — — der Dispersion 239.
Kritisches Volumen 85.
Kryohydrat 155.
Kryalle, enantiomorphe 135.
 — fließende 116.
 — optische Eigenschaften der 132.
 — optisch einachsige 133.
 — optisch zweiachsige 134.
Krystallembrionen 235, 242.
Krystallisationszentren 232, 235.
Krystallographie, Grundgesetze der 117.
Krystallographische Richtungen 130.
Krystalstruktur 115.
Krystallwasser 318.

Latente Wärme 413.
Lebendige Kraft 383.

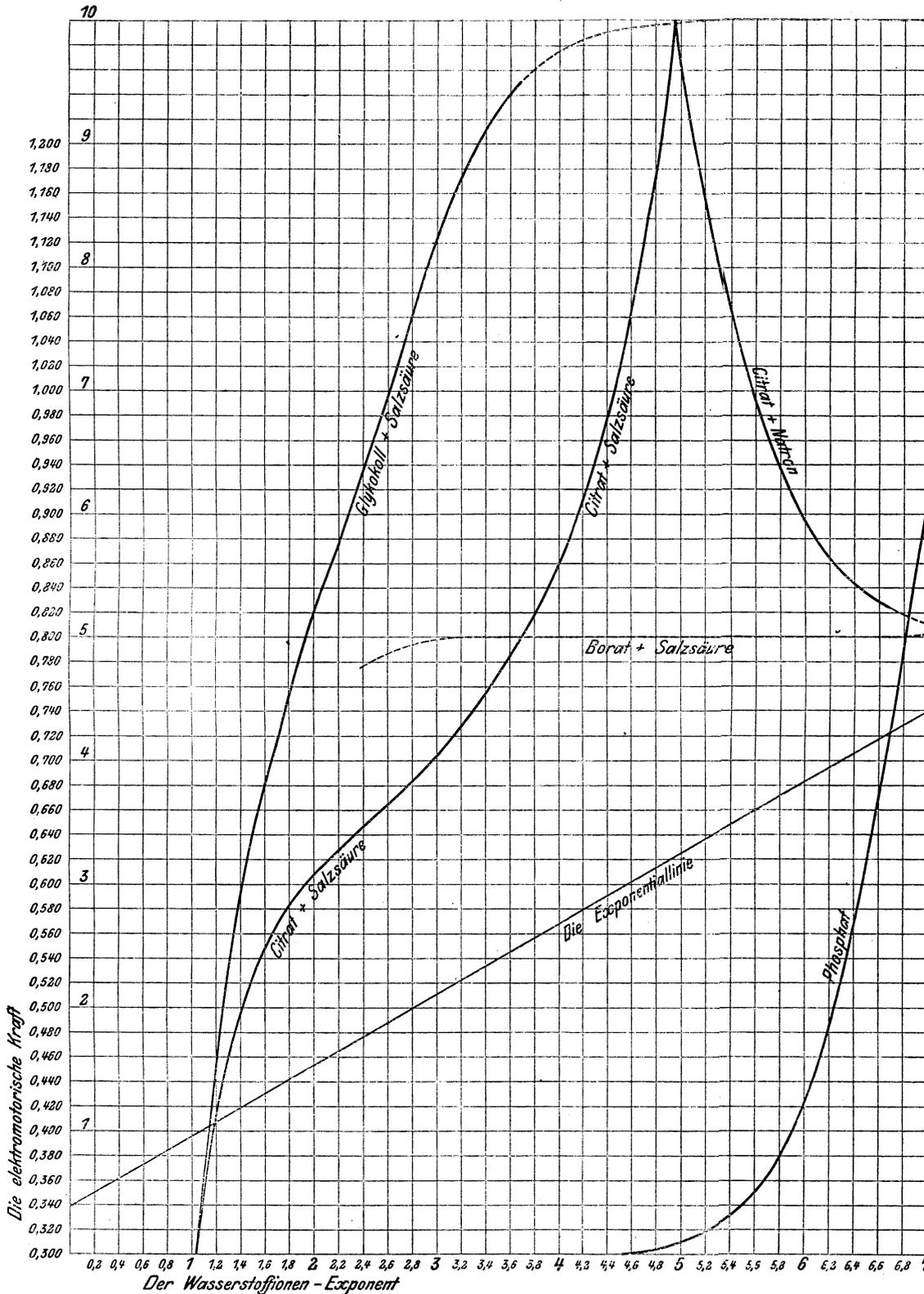
Leitfähigkeit 175.
 — molekulare 175.
Lichtabsorption, chemische und thermische 501.
 — kolloider Lösungen 255.
Lichtbiologie 493.
Lichtenergie, ihr Umsatz 501.
Lichtfarbe 488.
Lichtgeschwindigkeitsverhältnis 322.
Lichttheorie, elektromagnetische 502.
Liesegangsche Schichtungen 402.
Liophile und liophobe Sole 251.
Lipase 367.
Logarithmen, Basis der natürlichen 30.
Löslichkeit, ihre Herabsetzung 236.
Löslichkeitskoeffizient 214.
Lösungen, kolloide 230ff.
 — verdünnte 156.
 — wahre 147, 249.
Lumineszenzerscheinungen 487.

Makrodomen 125.
Makroheterogenes System von Nernst und Brunner 359.
Maltase 353, 364.
Massenwirkungsgesetz 179.
 — chemisches 166.
 — abgeleitet nach van t'Hoff 435.
Materie, Struktur der 7.
 — Zustand der 79.
Maxima und Minima 48.
Maximale Arbeit 406ff.
 — — im Kreisprozeß von Carnot 410.
 — — und das Massenwirkungsgesetz 438.
 — — unvollständiger Reaktionen 435.
 — — bei Verbrennung von Kohle 458.
Maximum der Arbeit 406.
Membrantheorie 478ff.
Metalllegierungen 155.
Metamerie 298.
Methan, sein Typus 300.
Methode der Steighöhenmessung 111.
Methoden der Biologie 1.
 — chemische 3.
 — mathematische 5.
 — physikalische 4.
Micellarstruktur 276.
Micellenhypothese 245.
Mikrone 252.
Milchsäurebildung (im Muskel) 383.

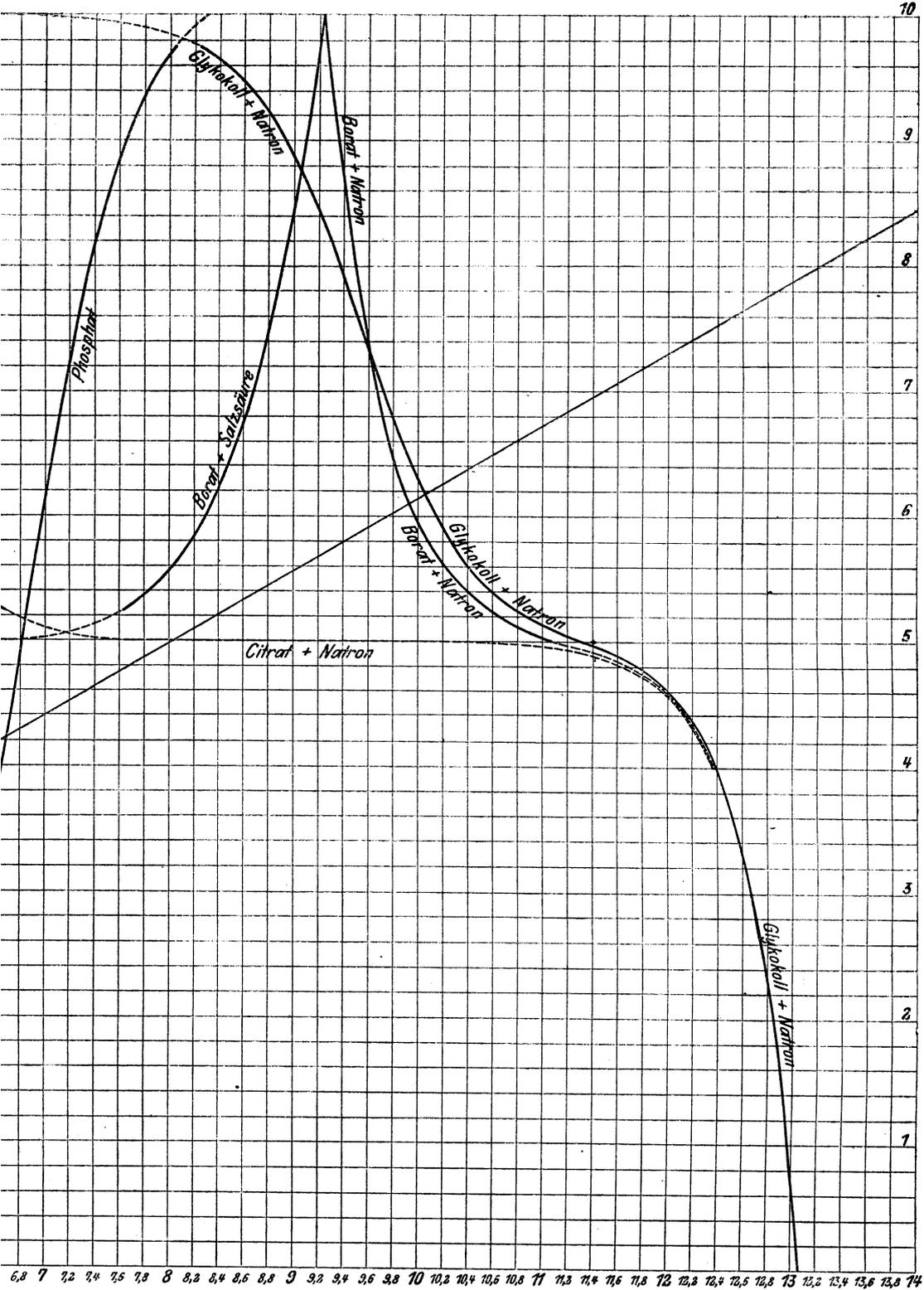
- Miller-Weißsche Symbole 118.
 Mischkristall 153, 276.
 Mischkristalle, pseudo-
 razemische 308.
 Mischung, konstant siedende 152.
 Modelle 7.
 Molekularbewegung 102.
 Molekulardispersion Systeme 147.
 Molekulares Drehvermögen 334.
 Molekulargewicht 284.
 Molekularrefraktion 327ff.
 Molekulartheorie fester Körper 290.
 Molekularvolumen 324.
 Molekül, chemisches 241.
 Moleküle, ihr Bau 313, 322.
 — Bewegung der 87.
 — ihr Wesen 284, 285.
 Molekülverbindungen 315, 318.
 Momentanreize 485.
 Monoklines System 125.
 Morphotropie 137.
 Myelinformen 116.
 Näherungsformel 452.
 Natriumbikarbonat, im Blut 193.
 Naumannsche Zeichen 118.
 Nebel 148.
 Nebenvalenzen 317ff.
 Negative Schwankung 476.
 Nerven 401.
 Netzebene 119.
 Netzstruktur der Gallerten 245.
 Neurone, motorische 403.
 — sensible 403.
 Normalbedingungen 89.
 Normaldruck 88.
 Normalelement 464.
 Normaltemperatur 88.
 Nullelektrode 468.
 Nullpunkt, absoluter 81, 447.
 Oberflächenaktive und -inaktive Stoffe 210.
 Oberflächenenergien erster u. zweiter Art 237.
 Oberflächenspannung 109ff.
 — ihre Beeinflussung durch gelöste Stoffe 210.
 — erster und zweiter Art 237.
 — expansive 237.
 — kolloider Lösungen 259ff.
 — statische 210.
 Oberflächenwirkung des Katalysators 355.
 Oktaeder 121.
 Optimum der Temperatur (bei Fermenten) 367.
 Optisch aktive Stoffe, ihre Rolle bei der Spaltung 310.
 Optische Aktivität 305.
 — Heterogenität 253.
 Optischer Hauptschnitt 135.
 Opuntia, Sprosse von 498.
 Ordinate 12.
 Osmose 427.
 Osmotischer Druck 436.
 Oxygenase 396.
 Parabel 19.
 Parameter einer Funktion 12.
 Partialbruchzerlegung 27.
 Partialdruck 149.
 Partialvalenzen 302.
 Pendelbewegung 401.
 Pentagon-ikositetraeder 122.
 Pepsin 352, 370.
 Peptidbindung 270.
 Peptisation 239, 242ff.
 Periodisches System der Elemente 290ff.
 Peroxydase 396.
 Perpetuum mobile 383.
 — — zweiter Art 277, 408, 412.
 Pfeffersche Zelle 157.
 Phase 166.
 Phasenregel 431, 432.
 Phenolphthalein 194.
 Phosphate im Blut 193.
 Photochemie 487ff.
 Photochemische Reaktionen biologischer Stoffe 490ff.
 — Vorgänge, reversible und irreversible 491.
 Photodynamische Erscheinungen 493.
 Photokatalytische Reaktionen 491.
 Pinakoide 125.
 Plasmolyse 156, 163.
 Polarisations ebene, Drehung der 333.
 — des Lichtes (in Kristallen) 134.
 Polymorphie 137.
 Polypeptidasen 370, 371ff.
 Polypeptidspaltung 363, 370ff.
 — (ihre optimale Wasserstoffionenkonzentration) 376.
 Potential, chemisches 432.
 Potentialdifferenzen, an der Grenze zweier Phasen 223.
 Potenzreihen 32.
 Prinzip von Berthelot 443ff., 456, 458.
 — von Le Chatelier 439.
 Prisma, ditragonales 123.
 — zweiter Art 123.
 Proteine s. Eiweiß.
 Protoplasma 245.
 Ptyalin 367.
 Puffer s. Regulatoren.
 Punktsysteme 127.
 Pyramide, biquadratische 123.
 — dihexagonale 124.
 — hexagonale 124.
 — rhombische 125.
 — zweiter Art 123.
 Quantentheorie 289, 487.
 Quecksilberoxalataktinometer 489.
 Quellung 273ff.
 — (im Muskel) 398ff.
 Quellungsgrad 274.
 Quellungsmaximum 274.
 Racemverbindung 135.
 Radioaktive Erscheinungen 295.
 Radioaktivität 294.
 Rauch 148.
 Rauggitter 126ff.
 Rauggittertheorie 119.
 Razemate 307ff.
 Razemisches Gemisch 307.
 Reaktion erster Ordnung 341ff.
 — zweiter Ordnung 343ff.
 — höherer Ordnung 344.
 Reaktionen in heterogenen Systemen 357.
 Reaktionsgeschwindigkeit 341.
 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (u. Temperatur) 347, 354.
 Reaktionsisochore 348, 438, 439.
 — ihre Anwendungen 440.
 Reaktionsisotherme 171, 348.
 Refraktärstadium 403.
 Regel von Avogadro 287.
 — von Lenz 440.
 — von Schütz 356, 374.
 Reguläres System 120.
 Regulatoren 190.
 Regulatormischungen 192.
 Reibung, innere 101.
 Reihe von Mac Laurin 59.
 — von Taylor 61.
 Respiratorischer Quotient 392.
 Restitutionsprozesse 395.
 Reversible Prozesse (Energetik) 408.
 Reversibler Vorgang 425.
 Rhombendodekaeder 122.
 Rhombisches System 125.
 Rhomboeder 124.
 Rhythmische Prozesse 401ff.
 Rohrzuckerspaltung 197.
 Rotationsbewegung der Moleküle 87.

- Rotationsellipsoid 133.
 Rührgeschwindigkeit der Teilchen 358.
 Salzbildung 181 ff.
 Sättigungskurve 86.
 Säuren, Stärke der 181 ff.
 Schäume 211.
 Schema der Dispersoide 149.
 Schlaf 401.
 Schmelzen 139.
 Schmelzpunkt 139.
 Schutzkolloide 263.
 Schutzsphäre, molekulare 94.
 Schwefelsol 258.
 Schwellenwert der Konzentration bei der Koagulation von Solen 266.
 Selbstinaktivierung der Fermente 365—366.
 Semipermeable Membrane 485.
 Sensibilisierung, chemische u. optische 494.
 Serum, Reaktion des 193.
 Sieden 103.
 Siedepunkterhöhung 159, 429.
 Siedetemperatur 102.
 Silberbromid, seine Reduktion 489.
 Silberlösung, kolloide 228.
 Silbersol 241.
 Skalenoeder 124.
 Sole, Einfluß von Zusätzen auf die Stabilität 263.
 — hydrophile 251.
 — hydrophobe 251.
 — Schwefel- 251.
 — ihre Stabilität 262 ff.
 Solvate 145.
 Solvatisierung 220, 248.
 Spaltung der Razemate 308.
 Spaltungsmethode durch Fermente 311.
 Spezifische Drehung 333.
 — Refraktion 329.
 — Wärme 333, 384.
 — — der Gase 91.
 Spezifischer Volum 324.
 Spezifität der Fermentwirkung 363.
 Stärkekörner 402.
 Stationäre Zustände (im Organismus) 360.
 Stetigkeit (einer Funktion) 13.
 Stoffe, normale und anormale 104, 105.
 Strahl, außerordentlicher 133.
 — ordentlicher 133.
 α -Strahlen 296.
 β -Strahlen 296.
 Strahlungsformel von Planck 424.
 Strahlungsformel von Rayleigh 289.
 Stromstärke 174.
 Strukturchemie (als Problem) 297.
 Strukturen (Mannigfaltigkeit der chemischen) 321.
 Strukturformeln 304.
 Strukturlehre 266, 297 ff.
 Sublimationsprozeß 415.
 Sublimieren 143.
 Submikrone 252.
 Suspension 146.
 Suspensionskolloide 250.
 Suspensoid 147.
 Symmetrieachsen 120.
 Symmetrieebenen 120.
 Symmetrieklassen 115, 120.
 Symmetriezentrum 120.
 Synäresis 247.
 Synthese, asymmetrische 311 ff.
 — durch Fermente 353, 354.
 System, chemisches 166.
 — heterogenes 341, 357, 455.
 — homogene 168, 341, 354.
 — makroheterogenes 341, 360.
 — mikroheterogenes 168, 341, 360.
 Tabelle der Elemente 293.
 Tangentenproblem 48.
 Tautomerie 315.
 Teilchengröße 144.
 — Bestimmung der 254.
 — Funktion der 250.
 — kolloider Stoffe, ihre Bestimmung 283.
 Teilungskoeffizient 215.
 Temperatur, absolute 424.
 Temperaturgefälle 410.
 Temperaturkoeffizient der Wärmetönung 390.
 Tetardoedrie 122.
 Tetraeder 122.
 Tetragonales System 123.
 Tetrakishexaeder 121.
 Theorem von Nernst 391, 402, 445, 446 ff., 450, 456.
 Theorie, elektrochemische von Berzelius 299.
 — dualistische und unitarische 298.
 — elektromagnetische des Lichtes 298.
 — der Katalyse 355.
 — kinetische 87.
 — von Maxwell-Faraday 298.
 — von Nernst 464.
 — von Noyes-Nernst 239.
 — physiologische der Rhythmen 403.
 Theorie der Stromerzeugung 463, 464, 465.
 — thermodynamische 460.
 — von van der Waals 323, 325.
 Theorien von Planck und Einstein 288.
 Thermochemie 385 ff.
 — der Elektrolyte 388.
 Thermodynamik, ihre Anwendungen 425 ff.
 — ihre Geschichte 381.
 Thermodynamische Skala 424.
 Thermoneutralität der Salzlösungen 389.
 Tonerdehydrat 240.
 Titration, ihre Leistungsfähigkeit 197.
 Translationsbewegung der Moleküle 87.
 Triaden Döbereiners 291.
 Triakisoktaeder 121.
 Triebkraft eines chemischen Vorganges 444.
 Trigonometrische Funktion 30.
 Triklines System s. Asymmetrisches System.
 Tropfenelektrode 469.
 Trypsin 370, 376.
 Tyndalleffekt 252.
 Typentheorie 300.
 Überführungszahlen 173 ff.
 Überkaltung 140.
 Übersättigte Dämpfe, Gebiet der 99.
 Übersättigung 233.
 Ultrafiltration 261.
 Ultramikroskop 254.
 Umwandlungstemperatur 138, 449.
 Umwandlungswärme 449.
 Unterkühlung s. Überkaltung.
 Urease 367.
 Valenzen, wechselnde 317.
 Valenzhypothese 300.
 Variable 11.
 Vektoriale Bau (der Krystalle) 115.
 Verbindungen erster und zweiter Ordnung 317.
 Verbrennung und Atmung 395.
 Verdampfung 101.
 Verdampfungswärme 106, 413.
 — (abgeleitet mit Hilfe der Entropie) 419.
 Verdauung (Energieänderung bei der) 388.
 Verdünnungsgesetz von Ostwald 179.

- Verteilungen 214.
 Verteilungssatz 215.
 Viskosität der Gase s. Innere Reibung.
 Vollständig verlaufende Vorgänge 167.
 Vollständige bimolekulare Reaktion 347.
 Voltasche Ketten 470.
 Wahlverwandtschaften der Atome 298.
 Waldensche Umkehrung 313.
 Wärme, latente 108.
 Wärmeabsorption und chemisches Gleichgewicht 439, 440.
 Wärmeäquivalent (mechanisches) 384.
 Wärmebildung 395.
 Wärmeentwicklung des Muskels 398.
 Wärmekapazitäten 390.
 Wärmeleitung 421.
 Wärmesatz, der erste 380ff.
 — der zweite 405ff.
 Wärmetönung 385.
 — Prinzip der maximalen 443.
 — (und Temperatur) 389.
 Wasserdampf, Tensionen 102.
 Wasserdampfspannung und Quellungsgrad 274.
 Wasserstoff 83.
 Wasserstoffelektrode 470.
 Wasserstoffionenexponent 472.
 Wasserstoffsperoxyd, seine Zersetzung durch Platin 360.
 — seine Zersetzung durch Quecksilber 368.
 Weglänge, freie molekulare 94.
 Wendepunkt 52.
 Wertigkeit 301.
 Würfel, regulärer 122.
 Zerstäubungsverfahren, elektrisches von Bredig 238.
 Zonenverband 118.
 Zuckungsgesetz von Pflüger 478.
 Zustand, disperser 144.
 — der feste 138.
 — flüssiger 101.
 — gasförmiger 79.
 — metastabiler 140.
 Zustandsänderungen 231.
 Zustandsgleichung der Gase 81.
 — reduzierte 100.
 — von van der Waals 96.
 Zustandskurven (für die Phasen) 434.
 Zwischenprodukte bei der Katalyse 355.



Erklärung: Die Ziffern 1, 2, 3 . . . der linken Ordinate dienen zur Berechnung des Verhältnisses beider Ionenarten. Um das Verhältnis zu finden sucht man den Kreuzungspunkt der zur Abszisse 1,4 gehörenden Ordinate mit der Kurve Citrat + Salzsäure. Ein Beispiel ist es die Zahl 2. Folglich mischt man Citrat und HCl im Verhältnis 2 : 8. Gleiches gilt für die anderen Systeme (siehe S. P. L. Sørensen, Biochem. Zeitschr. **21**, 253 (1909); **22**, 352 (1909)).



beider Mischungsbestandteile. Will man z. B. Citrat + HCl zu einer Mischung von $p_H = 1,4$ vereinigen, so
 e Citrat + HCl, dessen Zahlenwert man sodann auf der linken Ordinatenachse ablesen kann. Im gewählten
 eichzeitig findet man für diese Mischung die elektromotorische Kraft 0,500 vor. Eine genaue Beschreibung