

## VIII. *Ueber die Constitution des flüssigen Wassers; von W. C. Röntgen.*

---

Die Thatsache, dass das Volumen des Wassers durch Abkühlung zunimmt, wenn die Anfangstemperatur nicht über ca.  $4^{\circ}$  C. liegt, ist bereits seit längerer Zeit bekannt. In den letzten Jahren sind nun zu dieser noch weitere Anomalien im physikalischen Verhalten des Wassers gefunden worden, von denen ich die drei folgenden hervorheben möchte.

1. Aus den Versuchen von Grassi, Pagliano und Vicentini, Röntgen und Schneider folgt, dass die Compressibilität des Wassers in dem Temperaturintervall von 0 bis  $50^{\circ}$  mit *zunehmender* Temperatur *kleiner* wird, während die der übrigen untersuchten einfachen Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur wächst.

2. Die schönen Untersuchungen von Amagat über die Aenderung des thermischen Ausdehnungscoefficienten mit dem Druck führen zu dem Resultate, dass der mittlere Ausdehnungscoefficient des Wassers zwischen 0 und  $10^{\circ}$ , 0 und  $30^{\circ}$ , 0 und  $50^{\circ}$  bis zu Drucken von 2500—3000 Atmosphären fortwährend mit dem Druck *zunimmt* und zwar umso stärker, je niedriger die Temperatur und je kleiner der Druck ist. Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol dagegen zeigen das entgegengesetzte Verhalten insoweit, als der Ausdehnungscoefficient dieser Flüssigkeiten mit zunehmendem Druck stets *kleiner* wird.

3. Beobachtungen vom Verfasser, sowie von Warburg und Sachs haben ergeben, dass die Viscosität von Wasser von ca.  $18^{\circ}$  durch Druck *vermindert* wird. Benzol, Aether und flüssige Kohlensäure verhalten sich nach Warburg und Sachs umgekehrt und es ist wahrscheinlich, dass nicht nur diese, sondern die Mehrzahl der Flüssigkeiten durch Druck zähflüssiger werden.

Es ist nun begreiflich, dass man nach einer Erklärung dieser auffälligen Erscheinungen sucht, und eine solche dürfte, nach meiner Ansicht in der Annahme gefunden sein, dass das

flüssige Wasser aus einem Aggregat von zwei Arten verschiedenen constituirter Molecüle besteht. Die Molecüle erster Art, welche wir auch Eismolecüle nennen wollen, da wir ihnen gewisse Eigenschaften des Eises beilegen werden, gehen durch Wärmezufuhr in Molecüle zweiter Art über; wird dagegen dem Wasser Wärme entzogen, so wird ein entsprechender Theil Eismolecüle wieder zurückgebildet. Wir halten das nicht unterkältete Wasser für eine bei jeder Temperatur gerade gesättigte Lösung von Eismolecülen, welche um so concentrirter ist, je niedriger ihre Temperatur ist.

Wir nehmen weiter entsprechend dem, was wir beim Schmelzen des Eises beobachten, an, dass die Verwandlung von Molecülen erster Art in solche zweiter Art eine Volumenverminderung der Mischung zur Folge hat.

Die Erklärung der Existenz eines Dichtemaximums bei einer über dem Gefrierpunkt gelegenen Temperatur ergibt sich dann, indem wir beachten, dass die durch eine Temperaturänderung erzeugte, gesammte Volumenänderung des Wassers aus zwei Theilen besteht, aus einer Contraction und einer gleichzeitig stattfindenden Dilatation. Bei Temperaturen unterhalb  $4^{\circ}$  wird die durch Wärmezufuhr erzeugte Verwandlung von Eismolecülen eine Contraction zur Folge haben, welche die Dilatation an Grösse übertrifft; bei Temperaturen von  $4^{\circ}$  aufwärts wird dagegen die Dilatation überwiegen.

Die hier gegebene Erklärung des Dichtemaximums des Wassers ist nun keineswegs neu; wir finden dieselbe, wenn auch manchmal in etwas anderer Form, an vielen Stellen der Litteratur. Wer sie zuerst gefunden hat, ist mir nicht bekannt geworden. Eine ältere Form, nach welcher die Bildung von Eismolecülen bei  $4^{\circ}$  beginnen sollte, enthält offenbar eine nicht nothwendige und wenig wahrscheinliche Beschränkung.

Wir wollen jetzt untersuchen, welchen Einfluss der Druck auf Wasser, welches die von uns angenommene Constitution besitzt, ausüben kann.

Von den echten gesättigten Lösungen wissen wir durch die Versuche von Möller, Sorby und Braun, dass sie entweder in Folge des gesteigerten Druckes im Stande sind noch mehr von dem gelösten Körper aufzunehmen, oder dass ein Theil des gelösten Körpers durch Druck aus ihnen ausge-

schieden wird; Braun hat auf theoretischem Wege die Bedingungen für das Eintreffen des einen oder des anderen Falles aufgestellt. Mit diesen Bedingungen durchaus verträglich ist es nun, wenn wir unserer gesättigten Lösung von Eismoleculen die Eigenschaft beilegen, dass ihre Lösungsfähigkeit durch Druck vermindert wird. Lassen wir somit auf das Wasser einen Druck wirken, so muss dasselbe ärmer werden an Eismoleculen und zwar, wenn die über dem Gefrierpunkt liegende Temperatur constant erhalten wird, auf dem einzig möglichen Wege durch Verwandlung in Moleculé zweiter Art.

Diese Verwandlung ist aber von einer Volumenverminderung begleitet, welche für dieselbe Drucksteigerung um so grösser ist, je tiefer die Temperatur ist; denn die relative Menge der Eismoleculé ist bei tieferen Temperaturen grösser als bei höheren, folglich wird auch wohl durch denselben Druck im ersten Fall eine grössere Anzahl dieser Moleculé verwandelt werden, als im zweiten Falle. Die direct sich aus der Beobachtung ergebende, durch Druck erzeugte Volumenverminderung des Wassers ist also aus zwei Theilen zusammengesetzt: aus der eigentlichen Compression und aus der Contraction, welche eine Folge ist der besprochenen Verwandlung. Der erste Theil, die Compression, ist vielleicht bei tieferen Temperaturen kleiner als bei höheren, für den zweiten Theil gilt aber, wie wir sahen, das Umgekehrte; folglich *kann* es bei einer über dem Gefrierpunkt des Wassers liegenden Temperatur ein Minimum der Compressibilität geben, das aber keineswegs mit dem Maximum der Dichte zusammenzufallen braucht. Wenn somit, wie eingangs erwähnt, Versuche die Existenz eines solchen Minimums in der Nähe von 50° ergeben haben, so dürfen wir diese Thatsache als durch unsere Annahme erklärt betrachten.

Was nun die dritte Anomalie anbetrifft, dass nämlich der thermische Ausdehnungscoefficient des Wassers im Gegensatz zu dem der anderen Flüssigkeiten bis zu Drucken von etwa 3000 Atmosphären mit zunehmendem Druck *zunimmt*, so ergibt sich dafür mit Hülfe unserer Annahme eine Erklärung auf folgendem Wege.

Eine Temperaturerhöhung wirkt, wie wir oben sahen, in zweifacher Richtung auf das Volumen des Wassers. Wie die

Volumenvergrößerung pro Grad Temperatur eines Aggregates, das bloß aus Moleculen zweiter Art bestehen würde, vom Druck beeinflusst wird, wissen wir nicht; dieselbe ist vielleicht, wie bei den Gasen, vom Druck nur wenig abhängig. Dagegen können wir mit ziemlicher Sicherheit angeben, dass die entsprechende Volumenverkleinerung desto grösser sein muss, je niedriger der Druck ist; denn diese wird durch Verwandlung von Moleculen erster Art in solche zweiter Art hervorgebracht, und die Zahl der Moleculen erster Art ist bei kleineren Drucken grösser als bei höheren. — Folglich *kann* die Differenz der beiden durch 1° Temperaturerhöhung erzeugten Volumenänderungen, der beobachtete Ausdehnungscoefficient, mit zunehmendem Druck *grösser* werden; und mehr brauchen wir nicht nachzuweisen.

Dass die in Rede stehende Anomalie, wie Amagat fand, bei steigendem Druck in stets geringerem Maasse bemerkbar wird, erklärt sich wiederum daraus, dass die Anzahl der Eismoleculen in der Lösung desto kleiner wird, je höher der Druck steigt. Aus einem ganz ähnlichen Grunde muss die Anomalie desto weniger hervortreten, je höher die Temperatur gewählt wird; ein Resultat, das ebenfalls, wie erwähnt, von Amagat gefunden wurde.

Um die folgenden Bemerkungen einzuschleiben, dürfte hier die geeignete Stelle sein. Wenn wir daran festhalten, dass durch Druck die Zahl der Eismoleculen im Wasser vermindert wird, so können wir begreifen, weshalb, wie Amagat und andere fanden, das Maximum der Dichte des Wassers durch Druck nach niedrigeren Temperaturen hin verschoben wird, und weshalb der Gefrierpunkt des Wassers durch Druck erniedrigt wird. Auch sehen wir ein, dass innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles (dessen Grenzen experimentell festzustellen einer wiederholten Prüfung mir werth zu sein scheint) das Wasser durch Druckzunahme eine Abkühlung erfahren kann, wenn wir daran denken, dass zur Verwandlung von Eismoleculen in Moleculen der zweiten Modification Wärme verbraucht wird.

Wir kommen nun zu der vierten Anomalie, welche darin besteht, dass das Wasser bei hohem Druck leichtflüssiger ist, als bei dem Druck einer Atmosphäre. Die Erklärung für dieses Verhalten des Wassers finden wir wie-

der in unserer Annahme, sobald wir noch die weitere hinzufügen, dass die Reibung des Wassers desto grösser ist, je mehr Eismolecüle darin gelöst sind. Für diese zweite Annahme bildet die Thatsache eine Stütze, dass die Reibung des Wassers in einer überwiegenden Mehrzahl von Fällen durch Zusatz von anderen Körpern vergrössert wird, und zwar ist dann, wenigstens bis zu gewissen Concentrationen, die Reibung desto grösser, je concentrirter die Flüssigkeit ist. Ich glaube, dass diese zweite Annahme durchaus plausibel ist, und auf alle Fälle wird durch dieselbe dem Wasser eine sonst unbekannte oder auch nur selten beobachtete Eigenschaft nicht beigelegt.

Lassen wir also auch diese Annahme gelten, so ergibt sich die Erklärung nach dem, was oben wiederholt gesagt wurde, von selbst.

Bemerkenswerth ist es, dass die nicht nur beim Wasser, sondern auch bei den anderen Flüssigkeiten beobachtete Abnahme der Zähflüssigkeit mit zunehmender Temperatur durchaus im Einklang ist mit den gemachten Annahmen. Ueberhaupt steht keine als normal bezeichnete Eigenschaft des Wassers in Widerspruch mit unseren Hypothesen.

Falls unsere Betrachtungen der Wirklichkeit entsprechen, müssen Versuche ergeben, dass die Viscosität des Wassers bei hohen Drucken durch eine gewisse Druckvermehrung weniger vermindert wird, als bei niedrigen Drucken; dass mit anderen Worten auch die Anomalie, von der wir augenblicklich sprechen, ebenso wie die anderen immer mehr und mehr verschwindet, je höher der Druck ist, unter dem das Wasser steht. Ebenso lässt sich mit ziemlicher Gewissheit erwarten, dass der genannte Einfluss bei gleichen Drucken desto grösser gefunden wird, je tiefer die Temperatur des Wassers ist. Die Frage aber, ob die Viscosität bereits bei endlichen Drucken einen kleinsten Werth erreicht, lässt sich von vornherein nicht beantworten, da wir gar nichts darüber wissen, wie der Druck auf die Viscosität des von Eismolecülen befreiten Wassers wirkt; indessen halte ich die Existenz eines solchen Minimums für wahrscheinlich.

---

Wie mir scheint, ist es uns in befriedigender Weise gelungen die erwähnten Anomalien des Wassers zu erklären, d. h. die Eigenthümlichkeiten, welche das Verhalten des Wassers zeigt, ungezwungen in den Rahmen der bei anderen Flüssigkeiten beobachteten und als normal bezeichneten That-sachen einzufügen. Man wird mir aber entgegenhalten, dass dem Wasser dadurch wieder eine Ausnahmestellung unter den Flüssigkeiten eingeräumt wurde, dass wir über seine Constitution eine ganz besondere Annahme machen mussten. Dieser Einwand würde berechtigt sein, und ich müsste zugeben, dass wir das Ziel nur unvollständig erreicht hätten, wenn wir durch irgend einen Umstand genöthigt wären, diese Annahme auf das Wasser zu beschränken. Letzteres ist aber, wie ich glaube, nicht der Fall; nichts dürfte im Wege stehen, wenn wir den Bereich unserer Hypothese auf die übrigen Flüssigkeiten ausdehnen wollen und annehmen, dass im Allgemeinen alle Flüssigkeiten aus einem Gemisch von mindestens zwei Arten von verschieden constituirten Molecülen bestehen, deren Mengenverhältniss in der Mischung von Druck und Temperatur abhängig ist; und zwar in der Weise, dass die Molecüle der einen Art durch Wärmezufuhr bei *allen* Flüssigkeiten, durch Druckerhöhung dagegen nur bei *den* Flüssigkeiten, welche beim Erstarren sich ausdehnen, in solche der zweiten Art verwandelt werden, und dass bei Flüssigkeiten, die sich beim Erstarren zusammenziehen, der Druck die umgekehrte Verwandlung erzeugt.

Soweit ich die Consequenzen dieser Anschauung habe verfolgen können, bin ich nirgends auf einen entschiedenen Widerspruch mit den Thatsachen gestossen, ich fand im Gegentheile, dass diese Vorstellung nicht nur bei den Anomalien des Wassers, sondern auch in manchen anderen Fällen zu einem besseren Verständniss der beobachteten Erscheinungen führt. Ich möchte aber die Mittheilung dieser weitergehenden Uebergelungen vorläufig unterlassen und nur noch erwähnen, dass die Beobachtungen von Haga über den Thomson-Effect in Quecksilber, sowie von Braun über die Thermoelectricität geschmolzener Metalle mir besonders dazu geeignet erscheinen, um die obige Annahme zu unterstützen; denn auch diese Versuche führen zu der Ansicht, dass in einfachen Flüssigkeiten

durch Temperaturänderungen moleculare Umwandlungen erzeugt werden können. —

Es liegt nahe, dass man versucht, die angestellten Betrachtungen auch auf den festen und den gasförmigen Zustand auszudehnen, und dass man sich die Frage vorlegt, ob es nicht zweckmässig sei, sich vorzustellen, dass im Allgemeinen die Körper sowohl im festen als im flüssigen und gasförmigen Zustand aus einem Aggregat von mindestens zwei durch Zufuhr resp. Entziehung von Wärme in einander verwandelbaren Arten von Molecülen bestehen, und dass der Unterschied in den drei Zuständen bei gleicher Temperatur hauptsächlich durch die Verschiedenheit der relativen Mengen beider Molecülarten bedingt sei. Ich habe mich mit dieser Frage wohl beschäftigt, möchte jedoch auch in diesem Falle die Antwort schuldig bleiben, weil vorläufig noch zu wenig Beobachtungen vorliegen, durch welche man eine solche Vorstellung genügend begründen könnte.

Ich erinnere noch daran, dass ähnliche Gedanken über den festen Zustand bereits von Maxwell und Pfaundler geäußert wurden.

Würzburg, Physik. Institut, September 1891.