**4. Über die van der Waalssche Formel
und die Kontinuität der Aggregatzustände,
Erwiderung an K. Fuchs¹⁾;
von O. Lehmann.**

K. Fuchs gibt an, ich sei unzufrieden damit, daß man die Moleküle eines Stoffes für unveränderlich und in allen Aggregatzuständen gleich beschaffen annehme. Dies ist nicht richtig. Auch mir wäre angenehmer, wenn man jene einfache Annahme machen könnte, ich habe indes eine Reihe von *Tatsachen* aufgefunden, welche sich damit nicht in Übereinstimmung bringen lassen und beklage deshalb,²⁾ daß Lehrbücher und Zeitschriften fortfahren, die Identitäts(Kontinuitäts-)theorie als Grundlage ihrer Deduktionen zu benutzen, ohne jene Tatsachen zu berücksichtigen. Auch K. Fuchs widerlegt keinen der vorgebrachten Gründe, er versucht nur, meine Ansicht über die Natur des kritischen Zustandes³⁾ mit der Theorie von van der Waals zu kombinieren, was unmöglich ist. Bezüglich der letzteren wird gesagt, sie mache die Annahme: „Alle Moleküle eines gegebenen Stoffes sind *gleich* und *frei*, der Stoff ist also ein Gas. Die Moleküle und ihre Kräfte sind *unveränderlich*. Die Moleküle verhalten sich so, als wären sie elastische Kugeln, die Molekularkräfte aber verhalten sich wie *Zentralkräfte*, deren Wirkungsradius gegen den Radius der Moleküle und ihre mittlere Weglänge sehr *groß* ist.“ Diese Annahme sei nur die *allerbequemste*, man könne die van der Waalschen Erwägungen aber sehr wohl *auch* unter der Annahme *veränderlicher* Moleküle weiter entwickeln, man gelange dann zu *allotropen Flüssigkeiten* und *Kristallisation durch Druck*, welche Erscheinungen allerdings experimentell noch nicht nach-

1) K. Fuchs, Ann. d. Phys. 21. p. 393 u. 814. 1906.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 20. p. 77. 1906.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 121. 1877; Molekularphysik 1. p. 139. 1888. (E. Mach, Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterricht 2. p. 205. 1889, hebt [das] Kapitel über die kritische Temperatur besonders hervor.)

gewiesen seien (!)¹⁾. „Wenn wir ein Gas so lange Gas nennen, als seine Moleküle und deren Kräfte unverändert bleiben, dann kann nach der van der Waalsschen Auffassung ein Gas als Dampf, als *flüssiges Gas* und als *Gaskristall* erscheinen.“ Da aber auch die Moleküle als veränderlich angenommen werden können, gäbe es naturgemäß auch *flüssige* und *feste Kristalle*, die Existenz flüssiger Kristalle beweise also nicht das Geringste gegen die Kontinuitätstheorie.

Diese Ausführungen zeigen, daß das, was ich über den Widerspruch zwischen der Existenz flüssiger Kristalle und der Kontinuitätstheorie gesagt habe, vollkommen mißverstanden worden ist.

Ein *fester Körper* ist ein solcher, welcher Kohäsion (Zugfestigkeit) und Verschiebungselastizität (Elastizitätsgrenze) besitzt. Eine *Flüssigkeit* hat wohl Kohäsion, welche durch die Oberflächenspannung zum Ausdruck kommt, aber keine Verschiebungselastizität, ihre Elastizitätsgrenze ist Null. *Gase* besitzen auch keine Kohäsion, d. h. sie sind nicht im stande, einen negativen Druck auszuhalten, ihre Zugfestigkeit ist ebenfalls Null.

Von einem „flüssigen Gas“ zu sprechen hat nach diesen Definitionen, welche die Grundlage meiner Betrachtungen bilden, keinen Sinn, es wäre ein Widerspruch in sich selbst. Ob es flüssige und gasförmige „Kristalle“ geben kann, d. h. ob Flüssigkeiten und Gase anisotrop sein können, mit der Fähigkeit bei Überschreitung einer Umwandlungstemperatur (Sättigungstemperatur, Kondensationstemperatur) unter Erhaltung ihrer Anisotropie zu *wachsen*, ist eine Frage, welche aus den Definitionen nicht ohne weiteres beantwortet werden kann. Die Erfahrung hat gezeigt, daß flüssige Kristalle tatsächlich existieren und daß ihre Struktur bedingt ist durch die Struktur der Oberflächenschicht, welche hervorgebracht wird durch die Oberflächenspannung, falls die Kristalltropfen frei schweben. Ist keine Oberflächenspannung vorhanden, so ist anisotrope Beschaffenheit der Oberflächenhaut und damit anisotrope Struktur der (freischwebenden) Flüssigkeit unmöglich, *gasförmige Kristalle*

1) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 1. p. 120. 1877; Zeitschr. f. physik. Chem. 56. p. 750. 1906; Molekularphysik 1. p. 820. 1888.

kann es also nicht geben, da Körper ohne Kohäsion auch keine Oberflächenspannung besitzen können. Diese Bedeutung der Oberflächenspannung für die Struktur der Kristalltropfen ist Hrn. Fuchs offenbar entgangen, denn er schreibt an anderer Stelle,¹⁾ indem er Bedenken äußert über meine Vorstellung, die polyedrische Form flüssiger Kristalle könne durch Anisotropie bezüglich der Expansivkraft bedingt sein: „Denken wir uns den fließenden Kristall in einem homogenen Medium, das die Form eines kugelförmigen Tropfens hat, und in dem der fließende Kristall *keine* Oberflächenspannung hat. Dann steht der anisotropen Expansivkraft ein in allen Punkten in jeder Richtung *gleicher* Kapillardruck entgegen, der von der Oberfläche des Tropfens stammt; die Exzesse der Expansivkraft in bestimmten Richtungen werden also *nicht* paralysiert. Was wird dann geschehen? Der Kristall müßte sich in diesen Richtungen fort und fort strecken, er müßte in einem Fadennetz auseinanderfahren, bis diese Strahlen sich gegen die Oberfläche des Tropfens stemmen und dort Protuberanzen erzeugen: erst dann wären die Exzesse der Expansivkraft paralysiert.“

Derartige ist natürlich nicht möglich, denn wenn die Oberflächenspannung Null ist, fehlt die Kraft, welche die anisotrope Struktur der Oberflächenschicht aufrecht erhält;²⁾ man könnte also nur schließen, daß in solchem Fall der Kristalltropfen seine Struktur verlieren würde. In Wirklichkeit kann aber der Fall gar nicht vorkommen, da zwei Flüssigkeiten, an deren Grenze die Oberflächenspannung Null herrscht, sich unbeschränkt mit einander mischen. Ein flüssiger Kristall mischt sich aber, ebenso wie ein fester, *unbeschränkt* nur mit einem *isomorphen* flüssigen Kristall, nicht mit einer isotropen Flüssigkeit. Im solchen Falle der Bildung eines flüssigen

1) K. Fuchs, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 4. p. 315. 1906.

2) Diese Wirkung der Oberflächenspannung ist nur zu verstehen unter der Annahme der Existenz von Molekülen, sie ist somit, wenn auch nicht im strengen Sinne, ein Beweis für dieselbe. Es wäre sehr erwünscht, wenn W. Ostwald, welcher die Molekularhypothese auch bei flüssigen Kristallen durch die Energetik ersetzt wissen will (vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. 51. p. 750. 1905), sich darüber äußern wollte, wie die Struktur eines Kristalltropfens sich aus energetischen Prinzipien ableiten läßt.

Schichtkristalls aus zwei isomorphen Substanzen, an deren Grenze die Oberflächenspannung gleich Null ist, sind natürlich die Verhältnisse ganz die gleichen, wie wenn die Rindenschicht aus derselben Substanz bestände wie der Kern, den Exzessen der Expansivkraft von innen (im Kern) stehen ebenso große von außen entgegen, es findet somit keine Fadensternbildung statt.

Ob van der Waals, wie nach der Darlegung von Fuchs zu schließen wäre, irgendwo von „flüssigen Gasen“ gesprochen hat, ist mir nicht bekannt, jedenfalls gibt er aber die Existenz von „Gastropfen“ zu, d. h. von Gasmengen, die eine Oberflächenspannung haben, und er muß dies tun, da die Existenz solcher Gastropfen eine direkte Folgerung seiner Theorie ist. Er schreibt¹⁾ bezüglich der Oberflächenspannung: „Wir erinnern nur an die neuerdings durch Bosscha angestellten überraschenden Versuche, die das Vorhandensein dieser Spannung auch in Fällen dartun, wo man es früher nicht vermutete. Später werden wir sehen, daß sie nicht nur bei den Flüssigkeiten besteht, sondern auch bei allen sogenannten Gasen.“

Daß die Existenz von Gastropfen eine Konsequenz der Theorie von van der Waals ist, zeigt folgende Betrachtung, die ich bereits an anderer Stelle gegeben habe.²⁾ Von den S-förmigen Kurven, welche sich z. B. für Kohlensäure aus dieser Theorie ergeben, berührt eine (in der Fig. 2984 die zweit-unterste) die Abszissenachse. Gehen wir dieser Isotherme von ihrem oberen Ende beginnend entlang, so stellt sie zunächst den Zustand flüssiger Kohlensäure dar, bis die sogenannte „Kurve konstanter Flüssigkeitsmenge“ erreicht wird, an dem Punkte, von welchem aus das horizontale, dem gesättigten Dampf entsprechende Stück der tatsächlichen Druckkurve ausgeht. Daß die S-förmige Kurve unter diesen Punkt hinunter sich fortsetzt, entspricht einem labilen Zustand der Flüssigkeit, einem Siedeverzug, der in einem sehr reinem Gefäß eintreten könnte, welches nur flüssige Kohlensäure enthält, wenn der Druck allmählich unter die der betreffenden Temperatur entsprechende Dampftension erniedrigt wird. Schreitet man der

1) Van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch Leipzig 1881. p. 34.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12. p. 340. 1903; Flüssige Kristalle p. 246; J. Frick, Phys. Technik, 7. Aufl. 1. (2) p. 1110.

Kurve entlang immer weiter, so gelangt man schließlich zum Berührungspunkt mit der Abszissenachse. Dort ist der Druck = 0.

Fig. 2984

aus Frick, Physik. Technik 7. Aufl. Bd. I (2). p. 1110. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905.

Unter diesen Punkt hinunter führt die Kurve nicht, d. h. die Flüssigkeit ist nicht imstande, einen negativen Druck auszuhalten, ihre Kohäsion ist Null. Sie ist also tatsächlich keine Flüssigkeit, sondern nur ein stark komprimiertes Gas, das aber die Fähigkeit hat zu *sieden*, d. h. sich durch eine scharfe Grenze von minder dichtem Gas zu sondern. Beim Schnittpunkt der S-förmigen Kurve mit der „Kurve konstanter Dampfmenge“ ist das gesamte mit Oberflächenspannung begabte dichte Gas in das minderdichte übergegangen. Geht man von diesem Punkt rückwärts, so entspricht der Verlauf der S-förmigen Kurve einem Kondensationsverzug, der bei Abwesenheit von Kondensationskernen eintritt; das vom gleichen Punkt ausgehende horizontale Stück entspricht der Kondensation des minder dichten Gases zu *Tropfen von dichterem Gas*. Erst die unterhalb der betrachteten Isotherme liegenden Kurven, welche in ihrem S-förmigen Teil unter die Abszissenachse hinunterreichen, entsprechen wahrer (tropfbarer) Flüssigkeit, d. h. einem Zustand, der negativen Druck zu ertragen imstande ist.

Diese Betrachtung zeigt aber nicht nur, daß es nach der Theorie von van der Waals Gastropfen mit Oberflächenspannung geben muß, sondern sie läßt auch erkennen, daß die S-förmigen Kurven gar nicht die richtigen Zustandskurven sein können, die Theorie somit gar nicht berechtigt ist. Man stelle sich vor, an der Spitze eines Trichters hänge ein Tropfen flüssiger Kohlensäure. Dabei hält bekanntlich dem Gewicht des Tropfens die Oberflächenspannung das Gleichgewicht, welche den Zug $2\pi r \cdot a$ nach oben ausübt, wenn r der Radius der Öffnung der Trichterspitze und a die Oberflächenspannung pro Längeneinheit ist. Der Trichter muß sich natürlich, damit Gleichgewicht besteht, in einem gasförmige Kohlensäure von der der betreffenden Temperatur zugehörigen Tension enthaltenden Rezipienten befinden. Man erhöhe nun die Temperatur und lasse, falls der Tropfen verdunsten sollte, wieder neue flüssige Kohlensäure einfließen. Es wird stets gelingen, einen solchen hängenden Tropfen zu erzeugen, welcher von seiner Oberflächenspannung getragen wird, solange nicht die kritische Temperatur erreicht ist! Dann wird die Oberflächenspannung gleich Null und damit die Tropfenbildung unmöglich. Daß der Tropfen hängen kann, ist ein Beweis dafür,

daß die Oberflächenspannung eine *Zugkraft* ist. Demgemäß muß der Tropfen auch einen *negativen* Druck aushalten können, denn die Oberflächenspannung ist ja nur eine besondere Erscheinungsform der zwischen allen Molekülen tätigen Kräfte. Wäre ein einseitig geschlossenes Rohr mit der Flüssigkeit gefüllt und diese am offenen Ende durch einen leicht beweglichen und dichtschießenden Kolben abgegrenzt (z. B. eine ziehend wirkende Quecksilbersäule), und befände sich wieder der Apparat in einer Atmosphäre von gesättigtem Dampf, so wird es möglich sein, auf den Kolben einen bestimmten Zug auszuüben ehe die Flüssigkeit durchreißt, welcher, auf die Flächeneinheit berechnet, die Kohäsion darstellt. Sämtliche tiefer als die kritische Isotherme liegenden Isothermen müssen sich also bis unter die Abszissenachse fortsetzen, die aus der van der Waalsschen Formel sich ergebende S-Form kann nicht zutreffend sein. Sie *endigen*, wie die Figur zeigt unterhalb der Abszissenachse, an dem Punkt, welcher den größten negativen Druck darstellt, den die Flüssigkeit aushalten kann. Verbindet man alle diese Punkte, so erhält man die (ebenfalls in der Figur dargestellte) von der Reinheit abhängige „*Kohäsionskurve*“. Der Zusammenhang mit der dem Dampfzustand entsprechenden Zustandskurve, welchen van der Waals nachweisen wollte, besteht also in Wirklichkeit nicht.

„Die Bezeichnung *Kontinuität* des gasförmigen und flüssigen Zustandes“, sagt van der Waals in der Vorrede zu der zitierten Schrift, „dürfte wohl die geeignetste sein, weil den Betrachtungen der Gedanke hauptsächlich zugrunde liegt, daß man von dem einen Aggregatzustand in *ganz kontinuierlicher* Weise zu dem anderen gelangen kann; geometrisch gesprochen heißt das, beide Stücke der Isotherme gehören *einer* Kurve an, auch dann, wenn diese Stücke durch einen Teil verbunden werden, der nicht verwirklicht werden kann.“ Man sieht, dies trifft nicht zu, die Kohäsionskurve trennt die beiden Kurventeile.

Weiter sagt van der Waals: „Streng genommen habe ich noch mehr beweisen wollen, nämlich die *Identität* beider Aggregatzustände. Findet nämlich die schon zum Teil begründete Vermutung, daß auch im flüssigen Zustand die Moleküle nicht zusammenfallen, um größere Atomkomplexe zu bilden, ihre volle Bestätigung, so gibt es zwischen den beiden

Zuständen nur noch den Unterschied der größeren oder kleineren Dichte; mithin nur einen quantitativen Unterschied.“

Gewöhnlich wird angenommen, daß van der Waals dieser Nachweis der Identität von Flüssigkeits- und Gasmolekülen gelungen sei. In solchem Fall müßte aber der Formel entsprechend die Kontinuität der Kurve bestehen. Tatsächlich besteht diese, wie gezeigt, nicht, somit ist Identität ausgeschlossen, und nur die von mir (1877) angegebene Auffassung zulässig, nach welcher der kontinuierliche Übergang des Gases in die Flüssigkeit durch Auflösung von Flüssigkeit im Gase und vom Gas in der Flüssigkeit bedingt ist, ebenso wie der kontinuierliche Übergang bei der *kritischen Lösungstemperatur*¹⁾ zweier Flüssigkeiten (z. B. Phenol und Wasser). Von solcher Auflösung oder gegenseitiger Mischung könnte natürlich keine Rede sein, wenn, wie van der Waals beweisen wollte, die beiden Zustände der Beschaffenheit ihrer Moleküle nach (diese sämtlich gleich gedacht), identisch wären. Ich bin bekanntlich zur Annahme der Verschiedenheit auf anderem Wege gelangt, nämlich durch die Analogie zwischen Kondensations- und Sublimationserscheinungen einerseits und dem Schmelz- und Erstarrungsvorgang, sowie der polymorphen Umwandlung und der Dissoziation von Molekülverbindungen andererseits.²⁾ Das Nichtvorhandensein der von van der Waals vermuteten Kontinuität der Zustandskurve ist ein weiterer Beweis dafür. Aus der Annahme der Verschiedenheit der Gas- und Flüssigkeitsmoleküle *Kontinuität* der Zustandskurve ableiten, d. h. meine Annahme mit derjenigen von van der Waals vereinigen zu wollen, ist zwecklos, eben weil diese nicht besteht. Aus gleichem Grunde kann die van der Waalssche Kontinuitätsformel nicht gerettet werden durch die Annahme, die mir privatim von verschiedenen Seiten vorgeschlagen wurde, es möchte sich in einigen Fällen die Kondensation eines Gases unter Erhaltung der Moleküle vollziehen, in anderen unter

1) Dieser Ausdruck wurde von mir eingeführt, vgl. Frick-Lehmann, Phys. Technik, 6. Aufl. 1. p. 408. 1890.

2) Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 20. p. 77. 1906; Physikal. Zeitschr. 7. p. 578 u. 722. 1906; Verhandl. d. Karlsr. nat. Vereins 19. p. 106. 1906.

Veränderung derselben. Nach meiner Ansicht muß man in *allen* Fällen von Kondensation eine Änderung der Beschaffenheit der Moleküle annehmen¹⁾, ebenso wie Erstarrung einer Flüssigkeit nur möglich ist, wenn die Natur der Moleküle sich ändert und damit die Wirkungsweise ihrer Kräfte.

K. Fuchs will auch letzteres nicht zugeben, er will auf Grund einer älteren Arbeit²⁾ „für die von O. Lehmann verworfene Raumgittertheorie sprechen“. Ich habe mich schon früher aus anderem Anlaß genötigt gesehen, zu erklären, daß ich gar nicht daran denke, die Raumgittertheorie zu verwerfen³⁾, ich verwerfe nur die Hypothese von der Identität der Moleküle der flüssigen und der festen Modifikation einer Substanz. Zu dieser Verneinung der Identität gelangte ich zuerst durch meine Beobachtungen über das Kristallwachstum bei Ammoniumnitrat.⁴⁾ Diese Substanz zeigt eine außerordentlich starke Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur, was wohl mit der Existenz von fünf festen Modifikationen⁵⁾ zusammenhängt. In der Nähe des Erstarrungspunktes genügen schon minimale Wasserzusätze, um die „Schmelze“ in eine „Lösung“ zu verwandeln, es besteht ein stetiger Übergang zwischen beiden. In beiden Fällen ist in gleicher Weise Skelettbildung der sich ausscheidenden Kristalle zu beobachten, welche meinen Untersuchungsergebnissen zufolge Diffusion des kristallisierenden Stoffs in einer fremden Flüssigkeit voraussetzt und daher ausbleibt, wo nur gleichartige Moleküle vorhanden sind, wie bei der Umwandlung einer festen Modifikation in eine andere. Hieraus zog ich den Schluß: „Auch die Erstarrung der Schmelze

1) Demgemäß ist auch die von K. Fuchs, Ann. d. Phys. 21. p. 825. 1906 dargelegte Rechnung nicht zutreffend.

2) K. Fuchs, Beitrag zur Theorie der Kristallisation, Exners Rep. 2. p. 199. 1888.

3) Vgl. O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904. p. 9. Anm. 1.

4) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallographie 1. p. 433. 1877.

5) Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 21. p. 181. 1906. Es sei hier bemerkt, daß die provisorisch nach Messungen von Dr. Sieveking zu -4° bestimmte Umwandlungstemperatur zu hoch angenommen wurde, da sie der *oberen* Ausbiegung einer Kurve entspricht, die ich infolge eines Mißverständnisses als *Abkühlungskurve* betrachtet hatte, während sie in Wirklichkeit den Gang der Temperatur bei der *Erwärmung* darstellte, somit die untere, leider undeutliche Ausbiegung maßgebend ist.

ist nichts anderes als die Kristallisation aus einer Lösung, die feste Modifikation muß in der flüssigen gelöst sein, der Erstarrungspunkt ist der Sättigungspunkt dieser Lösung. Bei Substanzen, welche mehrere monotrope Modifikationen haben, die alle aus der Schmelze auskristallisieren können, muß angenommen werden, daß alle diese in einem von Temperatur und Druck abhängigen Mengenverhältnis in der Schmelze gelöst sind. Ist deren Zahl erheblich, so kann die Schmelze leicht überkühlt werden, und, da mit sinkender Temperatur das Gleichgewicht sich zugunsten der festen Modifikationen verschiebt, der Körper allmählich amorph erstarren. Ein amorpher Körper ist also nicht (wie gewöhnlich angenommen wird) ein regelloses Aggregat identischer Moleküle, sondern ein regelloses Aggregat *verschieden* beschaffener, den verschiedenen Modifikationen entsprechender Moleküle.“ Die Untersuchungen über die Umwandlung (Dissoziation) von wasserhaltigen Salzen und anderen Molekularverbindungen, sowie die der Umwandlung polymorpher Modifikationen führten sodann zu dem gleichen Ergebnis, vor allem aber die Untersuchungen über die Plastizität der Kristalle und über die Existenz und das Verhalten flüssiger Kristalle.

Wenn also K. Fuchs l. c. eine Schicht von Schrotkörnern in einer flachen Schale in Analogie bringt zu einem Kristall und sagt: „Wenn man allmählich immer stärker schüttelt, dann verwirrt sich ziemlich plötzlich gleichzeitig die ganze Ordnung und die Schicht wird ausgesprochen kreisrund: der Kristall ist geschmolzen und zu einer Flüssigkeit geworden“, so gibt er allerdings *der* Ansicht Ausdruck, welche zurzeit die herrschende ist, aber *ohne dieselbe zu beweisen*, oder die Gründe, die ich gegen dieselbe vorgebracht habe, zu *widerlegen*. Ich kann mich durchaus nicht zu dieser von K. Fuchs vertretenen Ansicht bekennen, daß der Kristallisationsprozeß darin besteht, daß *dieselben* Moleküle, welche zuvor die flüssige Masse gebildet haben, „sehr leicht in die Gitterordnung größter Arbeit *schnappen*, nach der sie *gravitieren*“. Ich halte vielmehr ein solches Einschnappen der Flüssigkeitsmoleküle für ausgeschlossen, nicht aber das Einschnappen überhaupt, doch erfolgt dieses erst dann, wenn Umwandlung von Flüssigkeitsmolekülen in solche der festen Modifikation mit solcher Ge-

schwindigkeit stattfindet, daß die Sättigungskonzentration erreicht wird.¹⁾

Wenn K. Fuchs bezüglich dieses Einschnappens darauf hinweist, daß er bereits 1888 sich dahin ausgesprochen habe, daß sich die Molekularkräfte so verhalten, „als säßen sie weder im Mittelpunkt noch in der großen Achse, sondern als gäbe es am Ellipsoid (Molekül) mehrere *regellos* verteilte *Attraktionspole*“, so möchte ich darauf hinweisen, daß ich bereits früher (zuerst in einem Vortrag im Dozentenverein in Aachen 1886) die in meiner Molekularphysik 2. p. 375 u. 393 flüchtig skizzierte Hypothese aufgestellt habe, die Moleküle verhielten sich so, wie wenn in ihnen *knotenförmig* gestaltete elektrische Ströme vorhanden wären — richtiger, als ob in ihnen Elektronen auf *knotenförmig* gestalteten Bahnen sich bewegten.²⁾ Derartige *Knotenströme* verhalten sich nämlich wie magnetische Doppelschichten, welche Vorsprünge besitzen, bei geeigneter Gestalt sogar solche von entgegengesetzter Magnetisierung, so daß sie wie Moleküle sich bewegend eine gegenseitige *Richtkraft* ausüben müssen, und wenn die genannten Vorsprünge einander hinreichend nahe kommen (wenn die Sättigungskonzentration erreicht ist), zu einem Raumgitter einschnappen. Die Hypothese, der ich übrigens, solange keine weiteren Beweise vorliegen, keine Bedeutung beilege, hat vor allem den Vorzug, daß sie erklärt, weshalb die Molekularkräfte mit der Entfernung zunächst *zunehmen* und dann plötzlich aufhören. Die eingeschnappten Knotenströme werden nämlich, wenn man sie auseinander zu zerren sucht, sich so deformieren, daß die wirklichen Vorsprünge größer werden, bis schließlich die Trennung stattfindet, worauf sie plötzlich auf die frühere Form zurück-schnellen. Von einem „Gravitieren“ der Moleküle, d. h. von einer *Abnahme* ihrer Anziehungskraft mit der Entfernung kann keine Rede sein, denn in diesem Fall wäre ein Gleichgewicht zwischen Expansivkraft und Binnendruck unmöglich. Auch bei

1) O. Lehmann, Zeitschr. für Kristallographie 1. p. 97. 1877; Molekularphysik 1. p. 682. 1888; Flüssige Kristalle p. 201. 1904.

2) Nachweis durch Einfluß eines äußeren elektrischen oder magnetischen Feldes ist wegen der Stärke der Kräfte zwischen den entgegengesetzten Elektronen unmöglich, man beobachtet nur die durch die Dielektrizitätskonstante und magnetische Permeabilität definierten Erscheinungen.

dem Gleichnis von K. Fuchs kommt dies zum Ausdruck, indem er die Schrotkörner in einer flachen konkaven Schale sich bewegen läßt. Dabei wird die zurücktreibende Kraft infolge der Gestalt der Schale um so *größer*, je *weiter* die Körner sich voneinander entfernen. Der entgegengesetzte Fall des labilen Zustandes liegt genau so, wie etwa bei der Mondbewegung. Der Mond bewegt sich im Kreise um die Erde, wenn die Geschwindigkeit seiner Bewegung genau der Gravitationskraft entspricht. Die geringste Abnahme derselben bewirkt, daß er in einer Spirale der Erde sich nähert, die geringste Zunahme, daß er in Spiralbahn in den Weltraum hinausstürzt. Ebenso müßte Dehnung eines elastischen Körpers Verflüchtigung desselben bewirken, Stauchung Zusammenschrumpfen bis zur Berührung der Moleküle, falls die Moleküle gegeneinander „gravitieren“ würden, stabile Existenz des Körpers unter Einfluß deformierender Kräfte wäre unmöglich.

Karlsruhe, 7. Dezember 1906.

(Eingegangen 10. Dezember 1906.)