**12. Berechnung des Durchmessers
der Moleküle aus kapillar-elektrischen Versuchen;
von J. Bernstein.**

Über den Durchmesser der molekularen Wirkungssphäre existieren bekanntlich verschiedenartige aus Beobachtungen abgeleitete Berechnungen. Die Beobachtungen bestehen meist in der Erzeugung von Seifenlamellen oder Ölschichten minimalster Dicke. Den geringsten Wert für den Durchmesser von Seifenlamellen haben Reinold und Rücker¹⁾ im Betrage von $12 \cdot 10^{-6}$ mm und Drude²⁾ im Betrage von $17 \cdot 10^{-6}$ mm erhalten.

Von Interesse dürfte es daher sein, daß man auch aus den bekannten Versuchen von Lippmann³⁾ über die Beziehung zwischen kapillaren und elektrischen Erscheinungen eine Berechnung über die Dicke derjenigen Schicht zwischen dem Quecksilber und der verdünnten Säure, welche beim Versuch in Aktion tritt, und welche ich die elektro-kapillare Schicht nennen will, ausführen kann.

Der Lippmannsche Grundversuch, auf dem die Konstruktion des Kapillarelektrometers beruht, besteht bekanntlich in folgendem: Eine mit Hg gefüllte U-förmige Kapillare wird auf der einen Seite mit einem Hg-Reservoir verbunden und mit dem anderen nochmals oben umgebogenen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Schenkel in ein mit derselben Flüssigkeit gefülltes Gefäß getaucht, welches am Boden Hg enthält. Leitet man einen Strom von dem Hg des Gefäßes zum Meniskus in der Kapillare, so bewegt sich dieser nach unten gegen den im Reservoir herrschenden Druck, und die wachsende Oberflächenspannung zwischen Hg und Flüssigkeit leistet die hierbei verrichtete Arbeit. Bei etwa 0,9 Volt erreicht die Verschiebung des Meniskus ein Maximum und nimmt bei weiterer Verstärkung des Stromes wieder ab.

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Proc. Roy. Soc. p. 334. 1877.

2) P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 158. 1891.

3) G. Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 546. 1873.

Nach v. Helmholtz entsteht an der Grenze zwischen Metall und Elektrolyt eine elektrische Doppelschicht, welche die genannte elektro-kapillare Schicht darstellt.

Man darf wohl nunmehr nach den Versuchen von Warburg¹⁾ annehmen, daß sich auf der Oberfläche des Hg in Berührung mit der lufthaltigen Flüssigkeit eine molekulare Schicht von HgO bildet, welche als Helmholtzsche elektrische Doppelschicht aufgefaßt werden kann, und daß die Abscheidung der H-Ionen an der Kathode dieses HgO zu Hg reduziert. Ermittelt man daher das Maximum der Verschiebung des Meniskus bei einem Strom von etwa 0,9 Volt, so kann man folgern, daß hierbei die ganze Schicht reduziert worden ist.²⁾ Nun läßt sich aber aus der geleisteten Arbeit die entsprechende Wärmemenge berechnen, und da wir es hier mit einem vollkommen reversiblen Prozeß zu tun haben, so muß auch diese Wärmemenge gleich der chemischen Wärme sein, welche durch die Reduktion des HgO an der Hg-Oberfläche erzeugt wird. Aus dieser Wärmemenge läßt sich aber aus bekannten Daten die HgO-Menge berechnen, welche bei diesem Prozeß in Aktion tritt, und aus dieser, dem spezifischen Gewicht derselben und der Größe der Oberfläche die Dicke der molekularen Schicht HgO.

Um die bei dem Versuch geleistete Arbeit zu berechnen, nennen wir den Druckunterschied zwischen der Kapillare und dem Druckreservoir vor der Durchleitung h_1 und bei der Durchleitung des Stromes h_2 , den Radius der Kapillare r , das spezifische Gewicht des Hg s ; dann ist die auf dem Wege dh geleistete Arbeit³⁾:

$$dA = s r^2 \pi h \cdot dh,$$

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 321. 1889. Warburg nimmt allerdings an, daß sich am Meniskus eine Hg-Lösung bilde und findet, daß sich beim Behandeln von Hg mit lufthaltiger $MgSO_4$ -Lösung Hg löse. Ich habe hingegen nach tagelangem Behandeln von Hg in der verdünnten H_2SO_4 durch Eintauchen eines Kupferbleches in die Flüssigkeit keine merkliche Menge Hg in derselben nachweisen können.

2) Die Rückkehr des Meniskus bei weiterer Zunahme der Schwerkraft kann man nach G. Meyer (Wied. Añn. 45. p. 508. 1892; 53. p. 845. 1894) aus der Bildung von Wasserstoff-Quecksilber am Meniskus erklären.

3) Der sich ändernde Druck der Säurelösung in der Kapillare ist in der Formel deshalb nicht berücksichtigt, weil Lippmann in dem angeführten Versuche die hiervon bereits korrigierten Werte für h_1 und h_2 angegeben hat.

also:

$$A = s r^2 \pi \int_{h_1}^{h_2} h \cdot dh = s r^2 \pi \frac{h_2^2 - h_1^2}{2}.$$

In einem von Lippmann angegebenen Versuch betrug $h_1 = 14,0$ mm und $h_2 = 18,9$ mm, der Radius der Kapillare war 0,32 mm; das spezifische Gewicht des Hg sei zu 13,5 angenommen. Dann erhält man

$$A = 347,8 \text{ mg/mm} = 0,03478 \cdot 980,5 \text{ Erg} = 34,108 \text{ Erg}.$$

Wird ferner die Oberfläche des Meniskus gleich $2 r^2 \pi$, die Dicke der HgO-Schicht daselbst gleich $2 \cdot \rho$ (dem Durchmesser der molekularen Wirkungssphäre entsprechend) gesetzt, und das spezifische Gewicht des HgO σ genannt, so ist die Masse der HgO-Schicht gleich $2 r^2 \pi \cdot 2 \rho \cdot \sigma$. Für das spezifische Gewicht des HgO habe ich in der Literatur keine Angaben vorgefunden. Ich habe daher mit Hilfe des Pyknometers diesen Wert an dem käuflich reinen HgO-Pulver zu ungefähr 9,31 bestimmt, ohne daß dieser Wert auf größere Genauigkeit Anspruch erhebt.

Die Wärmemenge, welche bei der Reduktion des HgO durch H_2 entsteht, ist gleich der Bildungswärme des Wassers minus der Bildungswärme des HgO. Die Bildungswärme des Wassers in mechanischen Einheiten ausgedrückt für ein Molekül ist zu 286 J (Kilo-Joule) gleich $286 \cdot 10^{10}$ Erg und die entsprechende Bildungswärme des HgO zu $87 \text{ J} = 87 \cdot 10^{10}$ Erg angenommen.¹⁾ Die Wärmemenge, welche bei der Reduktion von 1 g HgO entsteht (das Molekulargewicht des HgO = 216) ist also in mechanischen Einheiten gleich

$$\frac{286 - 87}{216} \cdot 10^{10} \text{ Erg}.$$

Wir haben demnach die Gleichung:

$$A = 34,108 = 2 r^2 \pi \cdot 2 \rho \cdot \sigma \cdot \frac{199}{216} \cdot 10^{10}$$

und

$$2 \rho = \frac{34,108 \cdot 216}{2 r^2 \pi \cdot \sigma \cdot 199 \cdot 10^{10}} \text{ cm}.$$

1) Vgl. Tabellen in W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., p. 262 u. 272. 1899. Es ist hier für HgO der von Nernst gefundene Wert benutzt. Der frühere Wert von J. Thomson für HgO gleich 30600 g-Kal. gibt übrigens für 2ρ den Wert $8,2 \cdot 10^{-7}$ mm.

Da im obigen Versuch $r = 0,032$ cm beträgt, so erhält man hieraus¹⁾:

$$2\rho = 6,18 \cdot 10^{-7} \text{ mm.}$$

Der so gewonnene Wert für die Dicke der betrachteten Oberflächenschicht, bez. der elektrischen Doppelschicht, ist also der Größenordnung nach etwa 10 mal (absolut 30 mal) kleiner als der von Drude gefundene Wert für die Dicke der dünnsten Seilenlamelle von $17 \cdot 10^{-6}$ mm, welcher nur eine obere Grenze angeben soll. Dagegen nähert sich der gefundene Wert merklich demjenigen, welchen Oberbeck²⁾ für die dünnsten Schichten von Metallen berechnet hat, welche sich durch Elektrolyse auf Platinplatten in Metallösungen abscheiden, bis das Maximum der Polarisierung erreicht ist. Diese Zahlen waren für Zn $2,3-2,7 \cdot 10^{-7}$ mm, für Cd $1,6-1,9 \cdot 10^{-7}$ mm, und für Cu $0,7 \cdot 10^{-7}$ mm.

Ferner schließt sich der erhaltene Wert der Größenordnung nach demjenigen Werte an, welche man aus der kinetischen Gastheorie für den Durchmesser der Moleküle (bez. Radius ihrer Wirkungssphäre) berechnet hat. Derselbe ist für N zu $1,58 \cdot 10^{-7}$ mm, und nach Loschmidt für Wasser zu $4,4 \cdot 10^{-7}$ mm, für CO_2 zu $11,4 \cdot 10^{-7}$ mm angegeben worden.³⁾

Wenn es nun erlaubt ist, sich eine bildliche Vorstellung von der molekularen Konstitution der betrachteten Oberflächen-

1) Nimmt man nach Warburg eine Bildung von HgSO_4 am Meniskus an, so würde derselbe von einer beständig sich neubildenden Schicht HgSO_4 bedeckt sein. Man müßte dann in obiger Formel die Reaktionswärme ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HgSO}_4$) in Rechnung ziehen. Leider habe ich für die Bildungswärme (HgSO_4) in der Literatur keine Angabe vorgefunden und habe daher zu den Werten für $(\text{SO}_3) = 423$ J und $(\text{HgO}) = 87$ J noch schätzungsweise 60 J für $(\text{SO}_3, \text{HgO})$ hinzu addiert, so daß für (HgSO_4) 579 J angenommen wurde. Das spezifische Gewicht von HgSO_4 habe ich mit dem Pyknometer (in Alkohol) zu etwa 6,19 gefunden. Daraus würde sich für 2ρ der von dem obigen nicht sehr abweichende Wert $11,12 \cdot 10^{-7}$ mm ergeben. Derselbe vermindert sich noch auf $8,37 \cdot 10^{-7}$ mm, wenn man die Bildungswärme von $(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Aq})$ statt von H_2SO_4 in Rechnung zieht.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 336. 1887.

3) J. Loschmidt, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 52. p. 395. 1865. Siehe: A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 1. p. 663. 1895; G. Jaeger, Theoret. Physik 2. p. 156. 1898; Winkelmanns Handb. d. Phys. 2². p. 600. 1896.

schichten zu machen, so erscheint es mir erklärlich, daß die Schicht der Oberflächenspannung einer oder an der Grenze zweier Flüssigkeiten, bez. einer Flüssigkeitslamelle, eine größere Dicke haben muß als die elektro-kapillare Schicht bez. elektrische Doppelschicht. Der Radius der Wirkungssphäre eines Moleküls der Flüssigkeit, dem man eine anziehende Kraft zuschreibt, welche die Ursache der Oberflächenspannung ist, muß jedenfalls größer gedacht werden als der Durchmesser des Moleküls, wenn eine Verdichtung der Oberflächenschicht erfolgen soll. Dagegen hat man den Radius der Wirkungssphäre der Gasmoleküle in bezug auf die abstoßende Kraft, welche sie aufeinander ausüben, dem Durchmesser derselben gleichgesetzt, unter der Voraussetzung, daß die Abstoßung erst bei der gegenseitigen Berührung derselben erfolgt. Ebenso genügt es, die Dicke der elektro-kapillaren bez. elektrischen Doppelschicht dem Durchmesser eines Moleküls gleich zu setzen. Dafür spricht das Resultat, daß beide Werte sich der Größenordnung nach am nächsten stehen. Es würde demnach der Durchmesser der Wirkungssphäre eines Flüssigkeitsmoleküls etwa 10 mal größer sein als der Durchmesser des Moleküls. Man hätte hiernach also die Dicke der beiden Oberflächenschichten an der Grenze von Hg und Flüssigkeit zusammengekommen sich etwa 10 mal größer zu denken als die Dicke der elektro-kapillaren bez. elektrischen Doppelschicht daselbst.

Halle a. S.

(Eingegangen 12. März 1904.)