spontaner Muskelbewegungen. Wir schließen uns nicht der mehrfach aufgetretenen Ansicht an, die z. B. in der Feststellung etwaiger „rein“ chemischer Veränderungen die „wichtigste“ oder gar erschöpfende Analyse der Vorgänge in Lebewesen erblickt. Vielmehr glaubten wir, daß für die Theorie struktureller und morphologischer Erscheinungen, mögen die letzten wie etwa bei den Muskelkontraktionen auch nur als Begleiterscheinungen aufgefaßt werden, auch die ihnen definitionsgemäß zugeordneten Prinzipien, d. h. also physikalische und insbesondere Oberflächenwirkungen, wie sie in den Zustandsänderungen der Kolloide in extremster Entfaltung auftreten, herangezogen werden müssen.

Zusammenfassung.

1. Es wird auf frühere Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Adsorption und Giftigkeit eingegangen; einige Einwendungen werden erörtert.

2. Eine Revision der theoretischen Grundlagen der Giftigkeitsadsorptionsformel für die Wirkung von Salzen ergibt zunächst eine Spaltung in zwei Gleichungen, in eine solche

von der Gestalt $\frac{1}{T} = K(c-n)^m$ für den Einfluß von Salzüberschüssen und in eine solche von der Form $\frac{1}{T} = \frac{K}{c^m}$ für die giftige Wirkung subnormaler Salzlösungen („Auswaschformel“). In den Formeln bedeutet T Lebenszeit ($\frac{1}{T}$ = Giftigkeit), c die Konzentration, n die normalerweise in den Geweben adsorbierte Salzmenge, K und m Konstanten.

3. An der Hand früherer Messungen an Gammarus sowie neuerer an Daphnia wird die große Ueberlegenheit der neuen erweiterten Giftigkeits-Adsorptionsformel über die einfache Exponentialgleichung erwiesen. Auch eine empirische Giftigkeitsformel von E. Warren erweist sich als ein Spezialfall der neuen Gleichung. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist bei manchen Versuchsreihen fast absolut.

4. Es wird auf Grund der neueren Untersuchungen über Adsorption in Gemischen eine kolloidchemische Theorie des Loeb'schen Prinzipes der antagonistischen Salzwirkungen auf Organismen entwickelt.

Ueber die Existenz des kritischen Punktes „fest-flüssig“ von Standpunkten der Lehre von den dispersen Systemen¹⁾.

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg.

(Eingegangen am 30. März 1910)

Die Frage der Existenz oder Nichtexistenz des kritischen Punktes „fest-flüssig“ ist eine der am schwersten zu lösenden, infolge der außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten. Sie kann weder in dem einen, noch auch im anderen Sinne, jedenfalls nicht zurzeit, durch einen direkten Versuch entschieden werden.

Bakhuis Roozeboom²⁾ schreibt in seinem ausgezeichneten Werke „Die heterogenen Gleichgewichte“, nachdem er zuerst die diese Frage betreffenden Daten (bis 1901) analysiert: „Es kann also nur geschlossen werden, daß ganz allgemein weder die Möglichkeit, noch die Unmöglichkeit eines kritischen Punktes „fest-flüssig“ erwiesen ist.“

¹⁾ Vorliegende Abhandlung ist ein kurzer Auszug aus meiner Antrittsvorlesung in der physikalischen Chemie, welche ich im Berginstitut am 10. (23.) November 1908, hielt. Journ. d. russ. physik. Ges. 42, Februar-Heft, 56–64 (1910).

²⁾ Seite 69–93. Dasselbst befindet sich auch eine genaue Angabe der Literatur bis 1901.

„... ist es deutlich, daß daraus weder auf die Notwendigkeit noch auf die Unmöglichkeit dieser geschlossenen Schmelzkurve zu schließen ist.“

Jedoch gestattet, meiner Meinung nach, die Kenntnis der Bedingungen, unter denen sich disperse Kristallsysteme bilden, und ebenso auch die Kenntnis der Eigenschaften des kristallinen Körpers im Zustande eines hohen Dispersitätsgrades die sehr wahrscheinliche Folgerung eines Ueberganges großer fester Kristalle zu Flüssigkeiten durch allmählich fortschreitende Vergrößerung des Dispersitätsgrades.

Da ich nun aus diesem Grunde „feste Flüssigkeiten“ für feindisperse Kristallsysteme halte, so habe ich schon im Jahre 1906 mich entschieden gegen die geschlossene Schmelzkurve geäußert³⁾. Im darauffolgenden Jahr (1907)

³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 38, 1402 (1906).

habe ich mich in meinen Abhandlungen⁴⁾ mehr oder weniger ausführlich mit der Frage der Existenz des kritischen Punktes „fest – flüssig“ beschäftigt und gelangte dabei zu der Ueberzeugung, daß es einen derartigen Punkt wohl geben muß, weil bei sehr hohem Druck und hoher Temperatur die Existenz von Kristallen geringer Dispersität auf der Erstarrungskurve immer unwahrscheinlicher wird, so daß man bei einer gewissen sehr hohen Temperatur auch trotz des größten Druckes doch nicht die Bildung von Kristallen erreichen kann, die sich in ihren Dimensionen auch nur irgendwie merklich von denen der Moleküle unterscheiden.

Fig. 1

In meiner Theorie habe ich besondere Aufmerksamkeit auf den Wechsel des Dispersitätsgrades des kristallinen Körpers auf der Erstarrungskurve gerichtet und darauf, daß das feste Kristallsystem infolge der fortschreitenden Vergrößerung des Dispersitätsgrades sich dem flüssigen nähert.

Wilhelm Ostwald, Gustav Tammann und Bakhuis Roozeboom haben in ihren Theorien diesen Vorgängen keine Beachtung geschenkt.

Wilhelm Ostwald ist ein Anhänger des kritischen Punktes, wobei er den Zustand des Körpers in der Nähe dieses Punktes mit dem des flüssig-kristallinen verglich, was vollkommen mit den Ausführungen meiner Theorie übereinstimmt⁵⁾.

⁴⁾ cf. besonders meinen Bericht vom 13. Dezember 1907 „Der kristallinische Zustand als einziger innerer Zustand der Materie“ 40, 53–59 (1908).

⁵⁾ Dieselbe Ansicht vertritt auch van't Hoff in „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie“ (1898), 9–11.

Gustav Tammann und Bakhuis Roozeboom verneinen dagegen die Existenz des kritischen Punktes; die Schmelzkurve ist ihrer Meinung nach geschlossen, wobei Roozeboom nur die Existenz der Quadranten I und II der Tammann'schen Kurve gelten läßt, die er durch die Koordinatenachsen schließt. (Fig. 1, Fig. 2.)

Die Ansicht der eben angeführten Gegner des kritischen Punktes basiert auf der Unmöglichkeit (vom kristallographischen kinetisch-molekularen Standpunkt aus), den ununterbrochenen Uebergang „grober Kristall – flüssig“ zu verwirklichen. Jedoch haben sowohl Tammann als auch Roozeboom durchaus nicht beachtet, daß vom selben Standpunkt aus die Existenz der Kristalle eines geringen Dispersitätsgrades bei äußerst hohem Druck und Temperatur sehr unwahrscheinlich ist und daß der Orientierungsgrad der Moleküle im dispersen Kristallsystem eine Funktion des Dispersitätsgrades ist⁶⁾.

Fig. 2

In dieser kleinen Abhandlung will ich so kurz wie möglich nur die Hauptgründe meiner Theorie vom kritischen Punkte „fest – flüssig“ anführen, ausführlicher wird dieselbe in meinem im Druck befindlichen Werk „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie“ behandelt.

Auf Grund der Experimente von W. Spring und Dewar kann der untere Zweig der Schmelzkurve (Fig. 1) nicht existieren. Die bemerkenswerten Versuche von Spring (der Druck erreichte 20000 Atm.) gestatteten ihm die Schlußfolgerung, daß pulverisierte kristallinische Körper durch oben erwähnten Druck sich in größere Kristalle umwandeln, d. h. der Druck vermindert den Dispersitätsgrad des Kristallsystems⁷⁾. Spring

⁶⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 40, 53, 1445–1446 (1908). Koll.-Zeitschr. 6, 32–38 (1910).

⁷⁾ cf. ebenfalls „Kolloidchemische Beihefte“ 1, Heft 8–9, meine Abhandlung „Uebersättigung und Unterkühlung als grundlegende Ursachen des dispersen Zustandes der Materie“ (Koll.-Zeitschr. 5, 221, 1908). Koll.-Zeitschr. 6, 32–38 (1910).

hat ebenfalls gezeigt, daß der Druck einige amorphe Körper in kristallinische umwandelt; von meinem Standpunkt aus findet auch hier eine Verminderung des Dispersitätsgrades eines feindispersen Kristallsystems (aber nicht „amorphen“) statt. Derartig ist die Wirkung des Druckes.

Die Versuche von J. Dewar⁸⁾ mit Zugspannungen metallischer Drähte bei äußerst geringen Temperaturen (Siedepunkt der flüssigen Luft) beweisen in Uebereinstimmung mit der kinetisch-molekularen Theorie, daß die Temperaturerniedrigung das intensive Auftreten vektorial-molekularer Kräfte begünstigt, und sie kann nicht zur Erhöhung des Dispersitätsgrades eines grobdispersen Kristallsystems beitragen.

G. Tammann hält es für möglich, daß es den Punkten der oberen Kurve (Fig. 1), z. B. dem Punkt A_1 , entsprechende Uebergangspunkte „Kristall – feste Flüssigkeit“, z. B. Punkt B_1 , gibt und setzt sich in Widerspruch sowohl mit den Experimenten von W. Spring und J. Dewar, als auch mit den kinetisch-molekularen Vorstellungen, welche er selbst als Grundlage für seine Theorie annimmt.

In der Tat ruft Abkühlung bei konstantem p eine Verminderung der lebendigen Kraft der Moleküle hervor; dank dem letzteren Umstande werden die vektorial-molekularen Kräfte in noch höherem Maße auftreten, als bei einer Temperatur $t > t_1$; es liegt nun kein Grund vor, anzunehmen, daß man mit Vergrößerung der vektorialen Kräfte eine Umwandlung der Kristalle in eine feste Flüssigkeit, d. h. eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades erwarten kann.

Wenn man für die einzelnen Punkte des oberen Kurvenabschnitts die Existenz größerer Kristalle annimmt, so müssen dieselben im Bereich der unteren Kurve erst recht existieren.

Was das Schema von Roozeboom (Fig. 2) anlangt, das wenigstens den Experimenten entspricht insofern, als der kristallinische Zustand stabiler ist als der flüssige, so muß man ebenfalls bemerken, daß es den Versuchen von W. Spring und den kinetisch-molekularen Vorstellungen widerspricht. Man kann in der Tat nicht annehmen, daß das System grober Kristalle im Punkt A_1 bei einer konstanten und niedrigen Temperatur t_1 sich unbedingt unter einem sehr hohen Druck p_2 in eine feste oder sehr zähe Flüssigkeit umwandeln soll; die Versuche von Spring besagen im Gegenteil, daß wenn wir

ein feindisperses System im Punkt A_1 einem Druck p_2 aussetzen, indem t_1 konstant bleibt, eine Verminderung des Dispersitätsgrades erfolgen muß.

Die Abnahme der Schmelztemperatur (z. B. des Eises) bei zunehmendem Druck kann vom molekularen Standpunkt aus z. B. dadurch erklärt werden, daß Wasser ein Gemenge⁹⁾ (Lösung) von Molekülen verschiedener vektorialer Struktur darstellt, welches sich im beweglichen, von der Funktion des Druckes und der Temperatur abhängigen Gleichgewicht befindet. Ein derartiges Gemenge unterscheidet sich vom gewöhnlichen dadurch, daß die dasselbe bildenden Moleküle, ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung, sich unter geeigneten Bedingungen ineinander verwandeln.

Ich möchte den Leser daran erinnern, daß Damien¹⁰⁾ dank der Lösung von Luft in den zu untersuchenden Körpern, d. h. dank der Erforschung von Körpern nicht konstanter Zusammensetzung, welche sich mit dem Druck verändern, eine Krümmung der Schmelzkurven erhielt, und zwar schon bei verhältnismäßig sehr geringem Druck.

Derartige Erniedrigungen der Schmelztemperatur müssen auch bei einem Gemenge von Molekülen verschiedener vektorialer Struktur jedoch gleicher chemischer Zusammensetzung stattfinden. Zu bemerken ist noch, daß bei mehr oder weniger zusammengesetzten Körpern bei hohen Drucken und Temperaturen chemische Zersetzungen erfolgen können. (cf. C. Doelter's Versuche mit den Schmelzen der Silikate.)

Aus allem Angeführten geht klar und deutlich hervor, daß die Schmelzkurve nicht geschlossen sein kann, und deshalb kann es nur zwei Möglichkeiten geben: 1. Die Schmelzkurve ist unendlich und geht ununterbrochen durch die Zustandsdiagramme; 2. Die Schmelzkurve ist endlich und endigt im kritischen Punkt.

Die zweite Möglichkeit ist am wahrscheinlichsten, das werde ich zu beweisen versuchen, bemerke aber vorher, daß die Schmelzkurve, in Erwägung dessen, daß Flüssigkeiten unter dem Einfluß eines hohen Druckes sich in ein Gemenge von Molekülen verschiedener vektorialer Struktur verwandeln können (chemische und physikalische Isomerie, was eng mit der Bildung fester Lösungen und

⁹⁾ Dieselbe Ansicht über das Wasser hat früher Otto Lehmann geäußert.

¹⁰⁾ Compt. rend. 108, 1160 (1889). Tammann, Kristallisieren und Schmelzen* (1903), 186 – 187.

⁸⁾ Proc. of the R. Inst. 14, II, 1 (1895).

dem Polymorphismus verbunden ist), im allgemeinen eine zusammengesetzte Kurve darstellt (wie sie z. B. in Fig. 4 abgebildet ist), die sehr der Schmelzkurve zweier Komponenten bei konstantem Druck ähnelt und im kritischen Punkt K_{F+Fl} endet; der Abschnitt MK_{F+Fl} entspricht dem kristallinen Zustand, welcher bei sehr hohen Temperaturen und Drucken noch am stabilsten ist.

Der Einfachheit wegen will ich den Fall besprechen, wo die Schmelzkurve nur aus einem Zweige besteht (Fig. 3). Man muß bemerken, daß der Druck im allgemeinen nur einen ge-

Fig. 3

ringen Einfluß auf den Schmelzpunkt haben kann, das geht direkt aus der kinetisch-molekularen Vorstellung von den Flüssigkeiten hervor und wird durch Versuche durchaus bestätigt. Flüssigkeiten befinden sich unter einem ungeheuren Druck ihrer Oberflächenschicht¹¹⁾, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

$T = 20^\circ$

Wasser	18 000 Atm.
Alkohol	3 600 „
Aether	1 600 „

Hieraus folgt, daß eine äußere Druckerhöhung von zehn ja selbst einigen hundert Atm. nicht viel die gegenseitige Entfernung der Moleküle zu verändern und stark die Temperatur und den Erstarrungscharakter der Flüssigkeit zu beeinflussen vermag; deshalb wird es sich weiterhin nur um äußeren Druck von einigen Tausend Atm. handeln.

Meine Versuche betreffend den Einfluß der Konzentration reagierender Lösungen auf das Aussehen und die Beschaffenheit des Niederschlages¹²⁾ beweisen mit aller Deutlichkeit, daß mit zunehmender Konzentration der Moleküle

des sich bildenden Niederschlages, auch der Dispersitätsgrad des Niederschlages sich vergrößert¹³⁾.

Die molekulare Dichte der Flüssigkeiten wächst, wie ich schon in dieser Zeitschrift¹⁴⁾ bemerkt habe, auf der Schmelzkurve, so daß man bei sehr hohen Drucken Kristallsysteme sehr hohen Dispersitätsgrades erhalten muß¹⁵⁾. Im ersten Augenblicke könnte es scheinen, als ob die letzte Schlußfolgerung den Versuchen von W. Spring widerspricht, das ist aber nicht der Fall: Die Größe der vektorialen molekularen Kräfte ist

Fig. 4

endlich, dagegen die molekulare, von der Temperatur abhängige Geschwindigkeit kann ebenso vergrößert werden, wie man die Temperatur erhöhen kann. Meiner Meinung nach ist es deshalb auch nicht schwer die völlige Unwahrscheinlichkeit zu beweisen, bei sehr hohen Drucken und Temperaturen Kristallsysteme von geringem Dispersitätsgrade zu erhalten.

Was stellt nun vom kristallographischen kinetisch-molekularen Standpunkt aus ein großer Kristall eines gewissen Körpers X z. B. bei Zimmertemperatur vor? — Eine ungeheure Menge von Molekülen, welche mit großer Geschwindigkeit gesetzmäßige harmonische Be-

¹¹⁾ Das Gebiet geringer Konzentrationen ist nicht berücksichtigt worden.

¹⁴⁾ Journ. d. russ. phys. Ges. 40, 330 (1908). Koll.-Zeitschr. 4, 136 - 137; 5, 158 - 159 (1909).

¹⁵⁾ Bei der Annäherung an den kritischen Punkt müssen einige Abweichungen der Schmelzkurve stattfinden (z. B. sogar eine Krümmung der Kurve), denn vor Erreichung des kritischen Punktes werden sich leicht Gläser bilden und überhaupt feindisperse Systeme, welche leichter schmelzen, als Systeme von geringerem Dispersitätsgrade, die man unter denselben Bedingungen, jedoch mit großen Schwierigkeiten, bei äußerst langsamem Abkühlen erhalten kann.

¹¹⁾ cf. z. B. Weinberg, Physik I, 361 (1908).

¹²⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 3, 4, 5 (1907 - 1909).

wegungen ausführen, die an der Kristalloberfläche etwas beeinträchtigt werden. Eine derartige Vorstellung erweckt Staunen über die Stabilität des molekularen regelmäßigen Kristallsystems und beweist klar die außerordentliche Intensität der vektorialen molekularen Kräfte.

Wie erwähnt besitzen die molekularen Kräfte endliche Spannungen, die Geschwindigkeit der Moleküle dagegen kann beliebig vergrößert werden, hart bis zur Grenze des Zerfalles derselben¹⁶⁾. Die gegenseitige Annäherung der Moleküle durch Druck begünstigt die vektorialen Kräfte, aber es nimmt auch die Gefahr zu, daß infolge des Zusammenpralls der Moleküle die allgemeine Harmonie der Bewegung und der vektoriale Ungeteiltheit des Kristalles leidet, was auch durch die gesteigerten vektorialen Kräfte nicht schnell paralysiert werden kann.

Unter diesen Bedingungen, d. h. bei äußerst hohem Druck und Temperatur, kann man keine anderen als feindisperse Kristallsysteme erwarten, wobei der Dispersitätsgrad mit steigender Schmelzkurve zunimmt. Natürlich kann man auch eine Verringerung des Dispersitätsgrades erzielen, indem man bei konstantem Druck die Temperatur erniedrigt, oder aber indem man bei konstanter Temperatur den Druck vergrößert. (Die Verhältnisse hier sind analog denen im System „flüssig—Gas“.) Doch bei einer gewissen genügend hohen Temperatur kann man, so sehr auch durch Druck die Moleküle einander genähert werden mögen, keine Kristalle erhalten, die sich auch nur einigermaßen von den Flüssigkeitsmolekülen unterscheiden und trotz der im System vorhandenen vektorialen Kräfte auch nur kurze Zeit existieren können.

Aus obiger theoretischer Ausführung geht deutlich hervor, daß die Existenz eines kritischen

¹⁶⁾ Für chemische Elemente wenigstens kann die Temperaturerhöhung außerordentlich groß sein.

Punktes „flüssig—fest“ (**disperskristallinisch**) in hohem Grade wahrscheinlich ist.

In meiner Abhandlung¹⁷⁾ „Uebersättigung und Unterkühlung als grundlegende Ursachen des dispersen Zustandes der Materie“, die in dem soeben erschienenen Heft 8—9 „Kolloidchemische Beihefte“ aufgenommen wurde, ist ausgeführt, daß feindisperse Kristallsysteme viele Eigenschaften „flüssiger“ (genauer „halbfester“) Kristallaggregate besitzen, was auch der Theorie von Wilh. Ostwald entspricht.

Ebenso geht auch aus dem oben angeführten hervor, daß wenn man einen größeren Kristall sehr hohem Druck und Temperatur aussetzt, er spontan kraft des dispergierenden Einflusses der infolge der Temperaturerhöhung sich bewegenden Moleküle in ein mehr oder weniger disperses System zerfällt; daraus schon folgt, daß die latente Schmelzwärme sich auf der Schmelzkurve verringern muß.

Im kritischen Punkt ist $R=0$.

Was $\Delta v=0$ betrifft, so wird auch diese Bedingung erfüllt, denn mit der Vergrößerung des Dispersitätsgrades wächst auch der Desorientierungsgrad der Moleküle, und das System nähert sich immer mehr und mehr der Flüssigkeit¹⁸⁾.

Zum Schlusse möchte ich darauf hinweisen, daß, wenn meine Theorie als den Tatsachen entsprechend angesehen werden sollte, das als bester Beweis der allgemeinen Bedeutung der Lehre von den dispersen Systemen dienen wird.

St. Petersburg, Dezember 1909.

¹⁷⁾ Vgl. ebenfalls Journ. d. russ. phys. Ges. 40, 330—332 (1908). Koll.-Zeitschr. 3, 166—168 (1908).

¹⁸⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 40, 53, 1445—1446 (1908). Ausführlicher Koll.-Zeitschr. 6, 32 (1910).

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik und -chemie.

Haber, F., und Klemensiewicz, Z., Ueber elektrische Phasengrenzkräfte. (Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 385—431).

Die elektromotorischen Kräfte an Phasengrenzen wurden schon mehrfach mit dem Zustandekommen der Muskelbewegung in Beziehung gebracht. Besonders erschienen mehreren Physiologen die damit zusammenhängenden Verschiebungen der Oberflächenspannung als zureichende Erklärung der Bewegungsphänomene lebender Organismen denkbar. Zuletzt hat Cremer (Zeitschr. f. Biol. 47, 562, 1906) auffällig starke elektro-

motorische Kräfte an Glas, Phenol- und Nitrobenzolphasen zwischen sauren und alkalischen Flüssigkeiten beobachtet. Es wäre möglich, daß die Säuerung des aktiven Muskels als unmittelbare Ursache seiner negativen Ladung gegenüber dem ruhenden Muskel, und in weiterer Folge der Bewegung zu verstehen wäre, womit wenigstens in einem Punkte der bisher dunkle Bedingungs Zusammenhang zwischen chemischem Reiz und mechanischem Effekt aufgeklärt wäre. Die Körpersäfte erscheinen durch ihre nahe neutrale wahre Reaktion für das Auftreten relativ starker Variationen.