

9. *Ueber die electricischen und magnetischen Kräfte der Atome; von F. Richarz.*

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. der Wissensch. Nr. 24, p. 1; Sitzung vom 13. Januar 1894.)

In den Sitzungen der Niederrheinischen Gesellschaft in Bonn vom 1. December 1890¹⁾ und vom 12. Januar 1891²⁾ habe ich einige Betrachtungen vorläufig mitgetheilt, welche an die electrochemische Theorie in derjenigen Form anknüpfen, die ihr durch Hrn. H. v. Helmholtz in einer Reihe von Abhandlungen aus den Jahren 1873 bis 1882, am ausführlichsten in seiner Rede zu Faraday's Gedächtniss, gegeben wurde.³⁾ Meine Ausführungen betrafen die electricische Wirkung ultraviolettten Lichtes, die electrolytische Leitung der Gase, das electricische Elementarquantum, die zwischen den Atomen eines Molecüls wirksamen electrostatischen, electrodynamischen und Gravitationskräfte, die chemische Wärmeentwicklung, insbesondere die Dissociationswärme (für Untersalpetersäure und für Joddampf), die Erregung electrodynamischer Wellen durch periodische Bewegung der Valenzladungen und endlich eine Anwendung der kinetischen Theorie mehratomiger Gase von Hrn. Boltzmann⁴⁾ und des Clausius'schen Virialsatzes auf die intramoleculare Bewegung. In anderer Anordnung habe ich über einen Theil dieser Betrachtungen am 26. Juni 1891 in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin vorgetragen.⁵⁾

Weiterhin schien es dann zweckmässig, bei der ausführlichen Wiedergabe der erwähnten Schlussfolgerungen, von der ich durch andere Arbeit lange abgehalten wurde, strenger zu trennen, was schon vor Einführung der electrochemischen

1) F. Richarz, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. 47. p. 113, 114. 1890.

2) F. Richarz, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. 48. p. 18—32. 1891.

3) H. v. Helmholtz, Journ. chem. Soc. June 1881. Vorträge und Reden II, p. 275.

4) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad., mathem. Kl. 63. p. 417. 1871.

5) F. Richarz, Verh. der Phys. Ges. zu Berlin 10. p. 73—79. 1891.

Theorie abzuleiten war, was erst nach Einführung derselben. Jenes sind die aus der Anwendung des Virialsatzes auf die kinetische Theorie der Materie zu ziehenden Schlüsse in Bezug auf mehratomige Gase¹⁾ und in Bezug auf das Gesetz von Dulong und Petit.²⁾ In ersterer Arbeit ergab sich insbesondere eine von der electrochemischen Theorie unabhängige Beziehung zwischen Dissociationswärme und Druck, welche (wie früher die aus der electrochemischen Theorie und der Dissociationswärme gezogenen Schlüsse) bei Untersalpetersäure und Joddampf und ausserdem auch bei der Dissociationswärme des Wasserstoffes nach Hrn. E. Wiedemann's Messungen³⁾ sich bestätigt fand.

Im Folgenden sind die an die Helmholtz'sche Theorie angeknüpften Betrachtungen ausführlich im Zusammenhang wiedergegeben und der letzte Abschnitt über den molecularen Magnetismus neu hinzugefügt. Während der Niederschrift erschien die Arbeit von Hrn. H. Ebert über die Dissociationswärme in der electrochemischen Theorie.⁴⁾

I. Electrochemische Theorie nach Helmholtz.

Die Helmholtz'sche Form der electrochemischen Theorie hat folgenden wesentlichen Inhalt.⁵⁾

Faraday's Gesetz von der festen electrolytischen Wirkung lässt sich in Verbindung mit Kekulé's Theorie von der chemischen Valenz dahin zusammenfassen, „dass dieselbe Menge Electricität, wenn sie durch einen Electrolyten fliesst, immer dieselbe Menge von Valenzwerthen an beiden Electroden entweder frei macht, oder in andere Verbindungen überführt“. Nimmt man die von Hrn. Hittorf und Hrn. F. Kohlrausch nachgewiesenen Gesetze der Ionenwanderung hinzu, so kann man dem Faraday'schen Gesetze die Form geben: „durch

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 467—492. 1893.

2) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708—716. 1893.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 253. 1880; 18. p. 509. 1883; Ostwald, Allg. Chem. 2. p. 49.

4) H. Ebert, Wied. Ann. 50. p. 255—260. 1893.

5) Vgl. F. Richarz, l.c. und Naturw. Rundschau 6. Nr. 4, 9 u. 50. 1891. Gegenüber mehrfachen, auf mangelhafter Kenntniss oder missverständlicher Auffassung der Faraday-Rede beruhenden Behauptungen scheint eine kurze Recapitulation derselben erforderlich.

jeden Querschnitt eines Electrolyten findet immer äquivalente, electrische und chemische Bewegung statt. Genau dieselbe bestimmte Menge, sei es positiver, sei es negativer Electricität, bewegt sich mit jedem einwerthigen Ion, oder mit jedem Valenzwerth eines mehrwerthigen Ion, und begleitet es unzertrennlich bei allen Bewegungen, die dasselbe durch die Flüssigkeit macht.“

Bei Hinzunahme der Atomtheorie führt dieses Resultat zu einer Folgerung, welche Hr. H. v. Helmholtz so ausspricht: „Wenn wir Atome der chemischen Elemente annehmen, so können wir nicht umhin, weiter zu schliessen, dass auch die Electricität, positive sowohl wie negative, in bestimmte elementare Quanta getheilt ist, die sich wie Atome der Electricität verhalten. Jedes Ion muss, solange es sich in der Flüssigkeit bewegt, mit je einem electrischen Aequivalent für jeden seiner Valenzwerthe vereinigt bleiben. Nur an den Grenzflächen der Electroden kann eine Trennung eintreten: wenn dort eine hinreichend grosse electromotorische Kraft wirkt, dann können die Ionen ihre bisherige Electricität abgeben und electrisch neutral werden.“

„Wenn die vorher positiv geladenen Atome von Wasserstoff oder irgend einem anderen Kation aus ihrer Verbindung ausscheiden und sich gasförmig entwickeln, so ist das entwickelte Gas electrisch neutral, d. h. es enthält nach der Ausdrucksweise der dualistischen Theorie gleiche Quanta positiver und negativer Electricität. Entweder also ist jedes Atom electrisch neutral, oder je ein Atom, welches positiv beladen bleibt, verbindet sich mit je einem Atom, welches seine positive Ladung mit einer negativen ausgetauscht hat.“

Ohne Kenntniss der Helmholtz'schen Faraday-Rede hat auch Hr. E. Budde aus den Gesetzen der Electrolyse die Folgerung gezogen, dass es ein Minimalquantum der Electricität geben müsse und auch bereits den annähernden Werth desselben berechnet.¹⁾ Diese Arbeit ist mir erst nach Publication meiner vorläufigen Mittheilungen bekannt geworden und hat daher leider in diesen noch keine Erwähnung gefunden.

1) E. Budde, Wied. Ann. 25. p. 562. 1885.

Das Resultat, die electriche Beladung der Valenzstellen betreffend, gilt zunächst nur für die freien Valenzen der Ionen in Electrolyten. Aber es sind viele Thatsachen bekannt, welche dafür sprechen, dass die electrolytische Leitung eine weit mehr verbreitete Eigenschaft ist, als man früher glaubte, dass dieselbe keineswegs ausschliesslich den Säuren und Salzen zukommt. Auch ist dieselbe, wie wir mit Sicherheit wissen, durchaus nicht auf den flüssigen Aggregatzustand beschränkt. Ferner können wir in zahlreichen Fällen aus secundären Processen bei der Electrolyse auf die electriche Ladung von Valenzen schliessen, welche nicht nothwendig die freien Valenzen eines Ion sind. Aus stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird an der Anode neben Chlor auch Sauerstoff entwickelt. Entweder ist nun in diesem Falle der Sauerstoff selbst Anion, oder derselbe entsteht secundär durch Einwirkung des Chlors auf das Lösungswasser. In letzterem Falle würden die Chloratome, indem sie mit dem Wasserstoff des Wassers neue Chlorwasserstoffsäure bilden, ihre ursprüngliche negative Ladung behalten, sodass also der neutral entweichende Sauerstoff die entsprechenden Aequivalente negativer Ladung an die Anode abgeben müsste. Auf jeden Fall können wir schliessen, dass auch in den Wassermoleculen, welche bei der Electrolyse, wenigstens der *concentrirten* Chlorwasserstoffsäure, gewiss nicht wesentlich betheiligt sind, der Sauerstoff negative Ladung besitzt. In derselben Weise kommt man für viele andere Fälle zu der sicheren Folgerung, dass auch andere Valenzen die electriche Ladung besitzen als die freien Ionenvalenzen. Jedes Atom oder jede Atomgruppe, welche bei einem secundären Process an die Stelle eines Ion treten kann, muss für jede Valenz mit einem electricchen Elementarquantum beladen sein.

Es bleibt zunächst eine offene Frage, ob bei der electrolytischen Ausscheidung freier neutraler Moleculé die Neutralisation so zu denken ist, dass jedes einzelne Atom des Ion neutralisirt wird; oder ob dieselbe in der Weise geschieht, dass beispielsweise beim Wasserstoff ein Atom sein positives Elementarquantum an die Kathode abgiebt, dafür ein negatives empfängt, und sich mit einem anderen Atom, welches seine positive Ladung behalten hat, zu einer als Ganzes

neutralen Molecüls vereinigt. Hr. v. Helmholtz spricht sich für die letztere Alternative aus, welche zugleich mit der aus Avogadro's Gesetz gezogenen Folgerung übereinstimmt, dass die Molecüle des freien Wasserstoffes aus je zwei Atomen zusammengesetzt sind.

Dass Atome derselben Art, wie nach dieser Ansicht bei den Gasen die beiden Atome eines Molecüls, Ladungen entgegengesetzter Art besitzen können, folgt in anderen Fällen mit Sicherheit aus electrolytischen Processen. So ist der Schwefel in den Schwefelmetallen Anion, also negativ geladen; in Schwefelsäure muss er aber positiv geladen sein, da er bei der Electrolyse concentrirter Schwefelsäure an der Kathode abgeschieden wird — ob dies durch einen primären oder einen secundären Process geschieht, kommt, wie oben auseinandergesetzt, dabei nicht in Betracht. Analog können wir auch für den Stickstoff schliessen; man muss annehmen, dass in der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H die freie Valenz der Gruppe N_3 als diejenige eines Anion negativ geladen sei; dagegen bei der Electrolyse von Amoniaksalzen und salpetersauren Salzen wird unter Umständen freier Stickstoff an der Kathode abgeschieden; also ist in diesen Verbindungen wenigstens ein Theil seiner Valenzwerthe positiv geladen.

Zu der Anschauung, dass von den beiden Atomen, welche die Molecüle eines Gases bilden, das eine positiv, das andere negativ electrisch sei, ist auf ganz anderem Wege auch Hr. W. Giese¹⁾, sowie später auch Hr. A. Schuster²⁾ gelangt, welche annehmen, dass unter dem Einflusse electrischer Kräfte die beiden entgegengesetzt geladenen Atome getrennt werden und als Ionen die Leitung der Electricität in Gasen ermöglichen. Diese Annahme hat durch die Versuche der beiden genannten und anderer Physiker³⁾ einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt.

1) W. Giese, Wied. Ann. **17**. p. 538. 1882; **38**. p. 403. 1889.

2) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. London **37**. p. 317. 1884; 1887 Nr. 256; 1890 Nr. 291 p. 526.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **15**. p. 432. 1883; **29**. p. 358, 441. 1890; **36**. p. 313. 1893; Proc. Roy. Soc. **53**. p. 90. 1893; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **32**. p. 1. 1887; R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. **40**. p. 161. 1890; E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **35**.

Aus den oben angeführten Betrachtungen gelangt Hr. v. Helmholtz zu dem Schlusse, dass nicht nur bei den Ionen, sondern ganz allgemein jeder Valenzwerth eines Atoms mit je einem Elementarquantum entweder positiver oder negativer Electricität beladen sei.

Weiterhin schliesst Hr. v. Helmholtz aus Betrachtung der Arbeitsleistungen bei der Electrolyse, dass die Elementarquantum der beiden Electricitäten $+\epsilon$ und $-\epsilon$, mit verschiedener Kraft von verschiedenen Atomen (vielleicht auch von den verschiedenen Verbindungsstellen eines einzelnen multivalenten Atoms) angezogen werden. Wasserstoff und die Metalle müssen stärkere Anziehung für $+\epsilon$, schwächere für $-\epsilon$ haben; umgekehrt Sauerstoff und die Halogene.¹⁾ Eine solche, für verschiedene Substanzen und für die beiden Electricitäten verschiedene Anziehung zwischen ponderabler Materie und Electricität ist keine ad hoc gemachte Hypothese, sondern muss auch angenommen werden zur Erklärung von Volta's Fundamentalversuch über die Scheidung der Electricitäten beim Contact heterogener Körper.

Aus der Verschiedenheit der Anziehungen für die beiden Electricitäten ergibt sich, dass unter Leistung positiver Arbeit, welche als abgegebene Wärmemenge erscheinen kann, eine positiv beladene Sauerstoffvalenz ihre Ladung gegen eine negative auszutauschen vermag. Hieraus hat Hr. v. Helmholtz²⁾ das Zustandekommen der Convectionsströme in sauerstoffhaltigen verdünnten Säuren erklärt; weiterhin habe ich

p. 209. 1888; J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **37**. p. 325 ff. 1889; **39**. p. 330, 331. 1890; C. Ludeking, Phil. Mag. **33**. p. 521. 1892. G. S. Turpin, Studies from the Phys. and Chem. Labor. **1**. p. 283. Owens Coll., Manchester 1893.

1) Dies folgt daraus, dass zur electrischen Neutralisation der Ionen bei der Electrolyse Arbeitsaufwand erforderlich ist. Durch diese Neutralisationsarbeit ist in erster Linie die galvanische Polarisation bedingt. Bei der Electrolyse der Sauerstoffsäuren sind einerseits das Kation H, andererseits beim Anion immer die freien Sauerstoffvalenzen des Säureradicals zu neutralisiren; die Polarisation muss also bei allen Sauerstoffsäuren nahe denselben Werth haben: wie bekannt.

2) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Akad. 1873. p. 587; 1880. p. 285; 1883. p. 662; Pogg. Ann. **150**. p. 483. 1873; Wied. Ann. **11**. p. 737. 1880. Wissenschaftliche Abhandl. **1**. p. 830. 917.

gezeigt¹⁾, wie jener Umstand ebenfalls eine vollständige Aufklärung darbietet für das verschiedene Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden, welche Schönbein unter den Namen „Ozonide“ und „Antozonide“ unterschied.

Die von Berzelius behauptete und auch von Faraday angenommene Identität der chemischen Verwandtschaft und der Electricität spricht Hr. v. Helmholtz auf Grund der entwickelten Schlussfolgerungen dahin aus, dass wenigstens die „bei weitem mächtigsten unter den chemischen Kräften electrischen Ursprungs sind. Die Atome haften an ihren electrischen Ladungen und die einander entgegengesetzten Ladungen wieder aneinander“. Wenn jede Valenz mit einem Elementarquantum entweder von $+E$ oder von $-E$ beladen ist, so können electrisch neutrale Verbindungen nur hergestellt werden, wenn jede positiv beladene Valenzstelle sich mit je einer negativ beladenen verbindet. „Daraus folgt dann unmittelbar, dass jede Verwandtschaftseinheit eines Atoms nothwendig mit einer und nur mit einer solchen Einheit eines anderen Atoms verknüpft sein muss. Dies ist in der That die wesentliche Behauptung der Valenztheorie der modernen Chemie.“

So würde sich in einfachster Weise Kekulé's Verkettung der Atome durch die Verbindung ihrer Valenzwerthe ergeben, wie sie in den typischen Verbindungen gefunden wird. Electrolyte aber gehören stets zu den typischen Verbindungen. Anders würde es sich verhalten mit den losen molecularen Aggregaten, welche nicht mit Valenzwerthen aneinander geknüpft sind, z. B. der Bindung von Krystallwasser; ihre Bestandtheile können nicht unmittelbar durch electrische Kräfte voneinander getrennt werden; dieselben werden also auch nicht allein durch electrische Kräfte verbunden, sondern anders geartete Molecularkräfte müssen zwischen ihnen wirksam sein.

Hr. v. Helmholtz hat sich bei seinen Folgerungen und Anschauungen der Sprache der alten dualistischen Theorie bedient; gerade in ihr lassen sich die quantitativen Beziehungen bei der Electrolyse am leichtesten und bestimmtesten ausdrücken.

1) F. Richarz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21. p. 1675. 1888.

Sind die Schlüsse in der Sprache der *einen* Theorie consequent durchgeführt, so ist der Ausdruck derselben Schlussreihe in der Sprache einer anderen Theorie wie eine Uebersetzung: der wesentliche Inhalt bleibt davon unberührt. Insbesondere ist hervorzuheben, dass alle auf Grund feststehender Thatsachen angestellten Berechnungen mechanischer Grössen, wie der Anziehung zwischen Electricitätsmengen, der Arbeit bei ihrer Trennung etc. von der Sprache der Theorie unberührt bleiben, in welcher der Zusammenhang der Thatsachen bildlich ausgedrückt wird.

II. Aus der kinetischen Gastheorie entnommene Voraussetzungen.

In die Berechnung des electrischen Elementarquantums geht aus der kinetischen Gastheorie die Zahl der Molecüle in 1 ccm Gas ein. Man muss sich darüber klar sein, mit wie geringer Sicherheit diese Zahl bekannt ist. Ihre Berechnung ist in der folgenden Weise zuerst ausgeführt von Hrn. Van der Waals.¹⁾ Die zu Grunde liegenden Gleichungen sind nach der „kinetischen Theorie der Gase“ von Hrn. O. E. Meyer, p. 228—230, folgende:

Es sei L die mittlere moleculare Weglänge, λ die Kante des *einem* Molecül zukommenden Elementarwürfels, ϱ der von Clausius eingeführte „Radius der Wirkungssphäre“. Dann ist in erster Annäherung

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda^3}{\pi \varrho^2}.$$

Eine zweite Beziehung geht aus von dem wahren Volumen b der Molecüle in der Zustandsgleichung von Hrn. Van der Waals. Der Werth von b gilt, wie diese Zustandsgleichung, für die Masseneinheit des betrachteten Gases. O. E. Meyer findet dann aus der Verkleinerung, welche an dem Werthe von L bei einer zweiten Annäherung anzubringen ist:

$$b = \frac{2\sqrt{2}}{3} \mathcal{N} \pi \varrho^3,$$

1) J. D. Van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von Roth, Leipzig 1881; Beibl. z. Wied. Ann. 1. p. 10. 1877; Rühlmann, Mechan. Wärmeth. 2. p. 244.

wo \mathfrak{N} die Zahl der Molecüle in der Masseneinheit ist. Multiplicire die beiden Gleichungen miteinander und beachte, dass $\mathfrak{N} \lambda^3$ gleich ist v , dem scheinbaren Volumen, welches die Masseneinheit des Gases als Ganzes einnimmt, so ergibt sich

$$\rho = \frac{3b}{2v} \cdot L.$$

Es soll bei Anwendung dieser Gleichung stets eine Atmosphäre als Druckeinheit, und das Volumen v der Masseneinheit beim Druck 1 und der Temperatur 0° als Volumeneinheit gewählt werden. Die von Van der Waals angegebenen Zahlenwerthe für b gelten meist für diese Einheiten. Einige seiner b sind aber für 1 m Quecksilber als Druckeinheit angegeben; die zugehörige Ausnahmsvolumeneinheit ist also das 0,76 fache unserer gewöhnlichen; und da b ein seinem Wesen nach constantes Volumen bedeutet, betragen die Ausnahms-Zahlenwerthe von b das $1/0,76$ fache derjenigen für die gewöhnliche Einheit; zur Reduction auf unsere obigen, gewöhnlichen Einheiten sind jene Ausnahms-Zahlenwerthe von b daher mit 0,76 zu multipliciren.¹⁾

Wird nach dieser Reduction die Formel für ρ bei einem Gase angewandt, und wird $p = 1$ Atmosphäre, die Temperatur $= 0^\circ$ genommen, so wird $v = 1$, und für L ist der Werth L_0 bei 0° zu nehmen; also

$$\rho = \frac{3}{2} b L_0.$$

Für L_0 sind die Werthe genommen, welche aus den für 0° geltenden Reibungscoefficienten η_0 nach den Beobachtungen von Hrn. v. Obermayer¹⁾ folgen. Dieselben sind in der unten stehenden Tabelle angegeben; aus η_0 ist die Weglänge nach der Formel

$$L_0 = \frac{\eta_0}{0,318 \cdot \mu \cdot \mathfrak{N}}$$

1) Die obigen Betrachtungen führen mit Uebergang der letzten Gleichungen auf p. 229 bei O. E. Meyer für ρ unmittelbar zu obiger Schlussformel, welche im wesentlichen mit den ersten Gleichungen auf p. 230 ebenda übereinstimmt, in der Form aber, insbesondere bezüglich der Dimensionen, vielleicht übersichtlicher ist.

1) v. Obermayer, Carl's Rep. 13. p. 156. 1877.

berechnet ¹⁾, wo μ die Dichtigkeit, Ω der Maxwell'sche Mittelwerth der Moleculargeschwindigkeit ist. Die bei Wasserdampf unten angegebene Zahl für η_0 ist den Beobachtungen der Hn. Kundt und Warburg ²⁾ entnommen.

Die Herkunft der Werthe von b ist in der unten angegebenen Tabelle jedesmal einzeln aufgeführt; wenn verschiedene Beobachtungen bez. Berechnungen für ein und dasselbe Gas erheblich verschiedene Werthe ergeben haben, sind die Extreme, sonst das Mittel angegeben.

ρ , der „Radius der Wirkungssphäre“, wird gleich dem Durchmesser des als starre Kugel gedachten Molecüls angenommen, also deren Querschnitt $q = (\rho^2 \pi / 4)$. Die Summe Q_0 aller Molecularquerschnitte in 1 ccm bei 0° und Atmosphärendruck ergibt sich aus der Weglänge L_0 nach der Formel ³⁾:

$$Q_0 = \frac{1}{4\sqrt{2} L_0}.$$

Endlich wird dann Q_0/q die Zahl der Molecüle in 1 ccm Gas bei 0° und Atmosphärendruck. Die Resultate, stets in C. G. S.-Einheiten angegeben, sind in der auf folgender Seite stehenden Tabelle zusammengestellt.

Die Werthe von ρ sind nicht sehr voneinander verschieden, obwohl die Zahl der Atome in einem Molecül zwischen 2 und 8 (bei C_2H_5Cl) beträgt; auch sind die Werthe von ρ ganz ähnlich den aus anderen Ueberlegungen erschlossenen. (Vgl. O. E. Meyer § 102, § 107.) Allgemein kann der Durchmesser eines Molecüls etwa von der Grössenordnung 10^{-8} cm angesehen werden; die obigen Zahlen liegen zwischen dem 6 fachen und der Hälfte dieses Werthes.

Die Zahlen für N gruppiren sich zwar anscheinend um ein Mittel, welches etwa 10^{20} beträgt; sie liegen aber bis zum 12 fachen und $1/30$ dieses Werthes, entsprechen also sehr

1) O. E. Meyer, l. c. p. 323.

2) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 540. 1876; O. E. Meyer, l. c. p. 141. 142. Der Werth η ist auf 0° reducirt unter der Annahme, dass der Reibungscoefficient für Wasserdampf wie für andere der Condensation nahe Gase der absoluten Temperatur proportional sei. (O. E. Meyer, p. 159.)

3) O. E. Meyer, l. c. p. 206.

wenig Avogadro's Regel.¹⁾ Das liegt gewiss nicht lediglich an der Unsicherheit der in die Rechnung eingehenden Beobachtungen, sondern an den Principien der ganzen Ueberlegungen über den „Radius der Wirkungssphäre“, über die Art, wie die räumliche Ausdehnung der Molecüle in die Weglänge und in die Zustandsgleichung eingeht etc., Ueberlegungen, die man aber vorläufig mit der ihnen anhaftenden Unsicherheit hinnehmen muss, will man nicht überhaupt das intellectuelle Opfer eines Verzichtes auf derartige Speculationen bringen; wenn man nur jederzeit ihrer grossen Unsicherheit eingedenk bleibt.

	η_0	L_0	Q_0	b	φ	$N = \frac{Q_0}{q}$
Luft	1677	912	19400	0,0025 ²⁾	3,42	21
Stickstoff . . .	1659	918	19200	0,00176 ²⁾	2,42	42
Wasserstoff . .	861	1783	9900	0,0024 ²⁾	6,42	3*
				0,00049 ⁴⁾	1,31	73
Kohlensäure . .	1383	613	28800	0,0028 ⁵⁾	2,58	55
				0,00059 ³⁾	0,54	1252*
Stickoxydul . .	1353	598	29500	0,00191 ⁶⁾	1,71	128
Aethylen . . .	922	508	34800	0,0025 ⁷⁾	1,91	121
Wasserdampf . .	909	628	28100	0,00105 ⁸⁾	0,99	365
Schweflige Säure	1225	444	39800	0,00249 ⁹⁾	1,66	184
Chloräthyl . . .	889	325	54400	0,00397 ⁹⁾	1,94	184
Chlorwasserstoff .	1379	672	26300	0,00173 ⁹⁾	1,74	110
	10^{-7}	10^{-8} cm	cm ³		10^{-8} cm	10^{18}

1) Die extremen Werthe für N , welche in der Tabelle mit * bezeichnet sind, gehen übrigens aus einer Berechnungsweise hervor, bei welcher *nur* die Abweichung für Wasserstoff und Kohlensäure vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz berücksichtigt ist, während die anderen, dem Mittel näheren Werthe für dieselben Gase aus den Abweichungen auch vom Gay-Lussac'schen Gesetze abgeleitet sind. Vgl. O. E. Meyer, l. c. p. 74. 230.

2) Van der Waals-Roth, l. c. p. 72; und Berechnung von O. E. Meyer, l. c., p. 74.

3) O. E. Meyer, l. c. p. 74.

4) Van der Waals-Roth, l. c. p. 99.

5) Van der Waals-Roth, l. c. p. 74. 81. 85. 94. 136.

6) Van der Waals-Roth, l. c. p. 84. 136.

7) Van der Waals-Roth, l. c. p. 86. 101. 136.

8) Van der Waals-Roth, l. c. p. 135.

9) Van der Waals-Roth, l. c. p. 136.

III. Berechnung des electrischen Elementarquantums.

Die folgende Rechnung knüpft an die „Berechnung der electrostatischen Wirkung der electrolytischen Ladungen von 1 mg Wasser“ an, welche Hr. v. Helmholtz im Anhang I zur Faraday-Rede gegeben hat.

Nach den neuesten Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch¹⁾ scheidet 1 Ampère in 1 sec 0,1740 ccm Knallgas, also 0,1160 ccm Wasserstoff von 0° und Atmosphärendruck aus. Die in 1 sec von der Intensität 1 Ampère durch einen Querschnitt des Stromes transportirte Electricitätsmenge ist gleich 10^{-1} electromagnetischen, oder gleich $3 \cdot 10^9$ electrostatischen C. G. S.-Einheiten. Davon fließt die Hälfte als positive Electricität in der einen, die Hälfte als negative in der anderen Richtung. Als den betrachteten Querschnitt nehmen wir die Kathode. Die sämmtlichen als Kation vorhandenen H-Atome sind ursprünglich positiv beladen. Von denjenigen, welche als neutrales Gas entweichen, gibt die Hälfte bei der Electrolyse die positive Ladung an die Kathode ab, erhält dafür negative Ladung und vereinigt sich mit der anderen Hälfte, welche ihre positive Ladung behalten hat, zu Molecülen, welche je ein positives und je ein negatives Atom enthalten. Hieraus und aus den obigen Zahlenangaben folgt, dass in 0,1160 ccm Wasserstoffgas die gesammte Ladung der positiven bez. der negativen Atome $15 \cdot 10^8$ positive bez. negative electrostatische C. G. S.-Einheiten beträgt. Nennen wir E den absoluten Werth der Ladung einer Art, welche in 1 ccm Wasserstoff bei 0° und Atmosphärendruck vorhanden ist, so folgt

$$E = 129 \cdot 10^8 \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1} \text{ pro ccm.}$$

Für ein Gas, dessen Molecüle aus 2 zweierthigen oder dreierthigen Atomen bestehen, z. B. für Sauerstoff und Stickstoff, hat E den zweifachen oder dreifachen Werth.

An die erste Ausführung dieser Rechnung hatte ich die Beantwortung der Frage angeknüpft, ob die electrolytische Leitung in einem Gase durch die Ionenladungen auch bei den

1) F. und W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 59. 1886.

stärksten Verdünnungsgraden noch leicht vorstellbar erscheine.¹⁾ Die stärkste Verdünnung, welche mit Toepler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpen erreicht wird, beträgt etwa ein Hundert-Milliontel Atmosphäre.²⁾ Dabei kommen also auf 1 ccm Wasserstoff noch 129 electrostatische Einheiten positiver und negativer Electricität und entsprechend das Doppelte bez. Dreifache für Sauerstoff resp. Stickstoff. Eine Kugel von 1 cm Halbmesser auf ein Potential von 300 Volt geladen, enthält eine electrostatische Mengeneinheit. Ein schneller Uebergang einer solchen Ladung von der Kugel in das Gas würde also auch bei den grössten herstellbaren Verdünnungen für die Vorstellungen keine Schwierigkeit machen.

Aus der oben berechneten electrischen Gesamtladung einer Art E , welche in 1 ccm Wasserstoffgas vorhanden ist, und aus der Zahl N der Molecüle ergibt sich eine angenäherte Berechnung der Ladung einer Valenzstelle. Die Unsicherheit dieser und aller analogen Berechnungen soll nach dem Vorgange von Hrn. A. P. Chattock (vgl. Citat p. 415) durch das Zeichen \approx statt des Gleichheitszeichens angedeutet werden. Für $N \approx 10^{20}$ wird das Helmholtz'sche Elementarquantum

$$\varepsilon = \frac{E}{N} \approx 129 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1/2} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Hr. E. Budde findet $510 \cdot 10^{-12}$ C. G. S.; G. J. Stoney³⁾ $30 \cdot 10^{-12}$ C. G. S. Nach den früheren Ausführungen würden die extremsten der in der Tabelle auf p. 395 vorkommenden Werthe von N für das Elementarquantum Abweichungen bis zum 30fachen und bis zu einem Zwölftel von dem oben angegebenen mittleren Werthe ergeben.

IV. Grössenverhältniss von Gravitation, electrostatischen und electrodynamischen Kräften zwischen den Atomen eines Molecüls.

Hr. v. Helmholtz hat in der Faraday Rede bereits gezeigt, dass die electrolytischen Ladungen von Wasserstoff

1) F. Richarz, Sitzungsber. Niederrh. Ges. Bonn 47. p. 114, 1. December 1890. Vgl. H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 50. p. 28/30. 1893.

2) E. B. Hagen, Wied. Ann. 12. p. 438. 1881; A. Raps, Wied. Ann. 48. p. 379. 1893.

3) G. J. Stoney, Trans. Royal Dublin Soc. (2) 4. p. 563—608, 1891.

und Sauerstoff im Wasser, wenn seine beiden chemischen Bestandtheile, ohne ihre Ladungen zu verlieren, voneinander getrennt werden könnten, eine Anziehung aufeinander ausüben würden, welche der gegenseitigen Gravitation ihrer ponderablen Träger um das 400.000 Billionenfache überlegen wäre.¹⁾ Da beide Arten von Kräften dem Newton'schen Gesetze gehorchen, kann man die Vergleichung beider Kräfte unabhängig von der Entfernung und Masse machen. Diesen Schluss können wir also auch unmittelbar übertragen auf die beiden Atome eines Molecüls. Wenn nun auch dabei die Voraussetzung nicht erfüllt ist, dass die beiden Atome gegenüber ihrer Entfernung als Punkte zu betrachten sind, so werden doch die electricischen Ladungen ihren Sitz an den einander zugekehrten Seiten der Atome haben und also a fortiori die Anziehung der electricischen Ladungen sehr viel grösser sein, als die Gravitation der beiden Atome aufeinander.

Infolge der Wärmebewegung werden aber die Valenzladungen der beiden Atome eines Molecüls auch electrodynamische Kräfte aufeinander ausüben können. Im gasförmigen Zustande wird das Molecül als Ganzes eine fortschreitende Bewegung haben, deren Geschwindigkeit mit u bezeichnet werde; ausserdem wird das Molecül Drehung um den Schwerpunkt ausführen, wobei noch der Abstand der beiden Atome veränderlich sein kann. Unter vereinfachenden Annahmen ist leicht zu zeigen, dass die electrodynamische Kraft der sich bewegendenden Valenzladungen gegen die electrostatischen ausserordentlich klein ist.

Die beiden Atome sollen gleiche Masse haben; sie sollen mit ihren Ladungen e als punktförmig angenommen werden; die innere Molecularbewegung soll in einer Umkreisung des gemeinschaftlichen Schwerpunktes mit constanter Geschwindigkeit c bestehen. Die electrodynamische Wirkung, die theils von der fortschreitenden Bewegung, theils von der inneren Kreisbewegung herrührt, kann der Grössenordnung nach etwa aus einem der electrodynamischen Grundgesetze berechnet werden. Weber's Gesetz gäbe keine Wirkung. Die Grundgesetze von Riemann und Clausius ergeben eine solche in Richtung der

1) H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden 2. p. 317.

Verbindungslinie; bezeichnen wir mit r den Abstand der beiden Atome, mit v die Lichtgeschwindigkeit, so ergibt sich für die electrische Gesamtkraft stets ein Ausdruck von der Form

$$\frac{e^2}{r^2} \left(1 + n \frac{v^2}{c^2} \right).$$

Für die innere Kreisbewegung ist c statt u zu setzen; n ist ein Zahlenfactor, der für die verschiedenen Berechnungsweisen resp. für die beiden Bewegungsarten verschiedene, zwischen -4 und $+4$ liegende Werthe hat; die electrodynamische Wirkung wird zu vernachlässigen sein, wenn u und c klein sind gegen $v = 3 \cdot 10^{10}$ cm sec $^{-1}$.

Was zunächst u betrifft, so ist sein Mittelwerth aus der kinetischen Gastheorie bekannt¹⁾; derselbe ist am grössten für Wasserstoff $= 1,7 \cdot 10^5$ cm sec $^{-1}$, also in der That klein gegen v . Für c erhalten wir einen Anhalt aus der Theorie des Wärme-gleichgewichtes zwischen mehratomigen Gasmoleculen von Hrn. Boltzmann.²⁾ Nach derselben ist die mittlere lebendige Kraft L_a der fortschreitenden Bewegung eines Molecüls gleich der gesammten mittleren lebendigen Kraft l eines Atoms. Nenne ich noch die mittlere lebendige Kraft der inneren Bewegung in einem Molecül L_i , so ist die gesammte lebendige Kraft eines Molecüls $= L_a + L_i$, und bei einem zweiatomigen Molecül der auf ein Atom entfallende Antheil

$$l = \frac{(L_a + L_i)}{2}.$$

Aus Boltzmann's Resultat $l = L_a$ folgt daher

$$L_i = L_a.$$

Geschieht, wie zur Vereinfachung angenommen werden musste, die fortschreitende Bewegung mit der constanten Geschwindigkeit u , die innere Kreisbewegung mit der constanten linearen Geschwindigkeit c , so ist also $c = u$. Auch c ist mithin klein gegen die Lichtgeschwindigkeit v , und unter den vereinfachenden Annahmen jede electrodynamische Wirkung der bewegten Valenzladungen aufeinander zu vernachlässigen.

1) O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie, p. 45.

2) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad. mathem. Kl. 63. p. 417. 1871.

Wenn nun auch die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, dass erstens die Atome und ihre Ladungen als punktförmig anzusehen sind, zweitens, dass die intramoleculare Bewegung der Atome in Umkreisung des Schwerpunktes besteht, so wird dadurch doch nicht die Grössenordnung im Verhältnisse von electrostatischer und electrodynamischer Kraft geändert werden. Wir werden also letztere ebenso wie die Gravitation gegenüber der ersten Kraft vernachlässigen können.

Ueber andere Kräfte ausser den electricischen und der Gravitation, welche zwischen den Atomen eines Molecüls thätig sein könnten, wissen wir nichts Sicheres. Wir wollen daher im Folgenden für einige Fälle, in welchen ein Vergleich mit anderen experimentellen Daten zu Gebote steht, zusehen, zu welchen Folgerungen die Annahme führt, dass die electrostatischen Kräfte der Ladungen der Valenzstellen die einzigen zwischen zwei Atomen eines Molecüls wirksamen Kräfte seien.

V. Die Dissociationswärme eines aus zwei Atomen bestehenden Molecüls.

Die Wärmeentwicklung bei chemischen Processen wird im Sinne der Helmholtz'schen electrochemischen Theorie vornehmlich durch die Verschiedenheit der Anziehung der ponderablen Materie für die beiden Arten der Electricität bedingt sein. Betrachten wir z. B. die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas. Aus den neutralen Molecülen $(H +) (-H)$ und $(Cl +) (-Cl)$ gehen schliesslich die Molecüle $(H +) (-Cl)$ hervor. Die erste Phase des Processes ist die Trennung der zu je zweien verbundenen Wasserstoff- und Chloratome. Dabei leistet die Anziehung der beiden entgegengesetzten Ladungen negative Arbeit. Die zweite Phase besteht darin, dass die negative Hälfte der H-Atome ihre schwach festgehaltene negative Ladung an Cl-Atome abgeben und dafür die stärker angezogene positive Ladung erhalten, während die Hälfte der Cl-Atome ihre schwach festgehaltene $+$ ϵ abgeben und dafür die stärker angezogene $- \epsilon$ erhalten. Das Resultat dieses Austausches ist also, dass alle H-Atome positiv und alle Cl-Atome negativ beladen sind und offenbar leisten bei diesem Austausch die Anziehungskräfte zwischen den ponderablen Atomen und den Electricitäten positive Arbeit. Die dritte Phase des Processes

ist die Vereinigung je eines ($H +$) mit einem ($- Cl$) Atom zu neutralen Salzsäuremoleculen. Hierbei leistet die Anziehung der beiden Ladungen positive Arbeit. Die Arbeitsleistungen während der ersten und dritten Phase werden annähernd gleich und entgegengesetzt sein, sodass die chemische Wärmeentwicklung hauptsächlich durch die zweite Phase, also durch die Verschiedenheit der Anziehungskraft ein und derselben Valenzstelle für die beiden Arten der Electricität gegeben ist.

Ganz anders verhält es sich bei der Dissociation eines Gases. Die neutralen Moleculé ($X +$) ($- X$), welche durch *eine* Bindung zusammenhaften, sollen bei höherer Temperatur in die beiden isolirten Atome zerfallen. Wenn die Anziehung der beiden Ladungen die einzige zwischen den Atomen wirksame Kraft ist, würde die negative Arbeit derselben wesentlich die Wärmeabsorption bei der Dissociation bedingen. In Bezug auf die zuzuführende Energie ist ausser der von den Kräften geleisteten Arbeit noch zu berücksichtigen, welchen Inhalt an lebendiger Kraft das dissociirte Gas einerseits und das nicht dissociirte Gas andererseits besitzen. Wir gehen aus von dem dissociirten Gase. Das Volumen soll constant sein, sodass äussere Arbeit nicht geleistet wird. Wir denken uns das dissociirte Gas abgekühlt bis auf eine Temperatur, bei welcher die Vereinigung aller Atome zu zweien eintreten kann, denken uns aber zunächst das Gas bei dieser Temperatur noch dissociirt. Dann soll die Association eintreten und nach derselben das Gas wieder auf die vorherige Temperatur gebracht werden. Die hierbei zu entziehende Wärmemenge ist die „Dissociationswärme“. Der Gesamtinhalt an lebendiger Kraft ist vor und nach der Association derselbe; dies folgt unmittelbar daraus, dass bei derselben Temperatur der Mittelwerth der gesammten lebendigen Kraft je eines Atoms, auch bei verschiedenen Gasen, stets denselben Werth hat, einerlei, ob die Atome isolirt oder zu Moleculen verbunden sind. Da also der Inhalt an lebendiger Kraft ungeändert bleibt, ist die Dissociationswärme gleich der Veränderung der potentiellen Energie, oder gleich der Arbeit der Kräfte, welche die beiden Atome eines Moleculs aufeinander ausüben.

Diese Anziehung soll nun nach unserer Annahme durch die electrostatische Kraft der Valenzladungen gegeben sein.

Wenn diese wieder als punktförmig angenommen werden und im Zustande der Association sich im Abstände r voneinander befinden, so ist die Arbeit bei der Annäherung aus unendlicher Entfernung nach der Bezeichnung unserer früheren Gleichungen für ein Molecül gleich ε^2/r .

Bezeichnen wir den Mittelwerth einer Grösse x wie üblich durch \bar{x} , so wird dieselbe Arbeit für alle N -Molecüle in einem Kubikcentimeter

$$W = N \varepsilon^2 \frac{1}{\bar{r}}.$$

Das einem Doppelstern vergleichbare System der sich um einander bewegenden beiden Atome wird in Bezug auf die Raumerfüllung bei den Zusammenstössen des Molecüls sich ähnlich verhalten wie eine Kugel, deren Durchmesser gleich ist dem mittleren Abstände der beiden Atome¹⁾; \bar{r} kann gleich dem Molecüldurchmesser ϱ von p. 11 genommen werden. Wenn ferner grosse Abweichungen des Momentanwerthes r vom Mittelwerthe \bar{r} nur sehr selten vorkommen, so kann auch ohne Fehler der Grössenordnung

$$\frac{1}{\bar{r}} \approx \frac{1}{r} \approx \frac{1}{\varrho}$$

gesetzt werden. Dass diese Voraussetzung erfüllt ist, ist schon von vornherein plausibel; es folgt aber auch aus Hrn. Boltzmann's kinetischer Theorie mehratomiger Gase. Nach derselben ist für ein Atom bei gegebener Lage und gegebener lebendiger Kraft jede Richtung gleich wahrscheinlich.²⁾ Daraus folgt für ein aus zwei Atomen bestehendes Molecül, dass eine Bewegungsrichtung, welche zu der Verbindungslinie der beiden Atome nahe senkrecht ist, sehr viel häufiger vorkommt als jede andere, und dass die Häufigkeit abnimmt bis zur Bewegungsrichtung in der Verbindungslinie selbst. Z. B. verhält sich die Wahrscheinlichkeit einer Bewegungsrichtung, welche mit der Verbindungslinie der beiden Atome einen Winkel von 89° bis 90° einschliesst, zu der Wahrscheinlichkeit einer solchen in einem Winkel von 0° bis 1° ebenso, wie auf der Erdkugel der Flächeninhalt der äquatorialen Zone von 0° bis 1° geogr.

1) Vgl. O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie, p. 213.

2) L. Boltzmann, l. c. p. 416.

Breite zu der Polarkappe von 89° bis 90° Breite. Wenn nun die der tangentialen nahe Bewegungsrichtung an Häufigkeit so sehr überwiegt, so muss die Bahn der nach unserer Annahme unter dem Einfluss einer Newton'schen Kraft sich umeinander bewegendenden Atome sehr viel häufiger eine nahezu kreisförmige, d. h. elliptische mit geringer Excentricität, als eine gestreckte von grosser Excentricität sein.¹⁾ Dann ist auch die Voraussetzung erfüllt, dass die Momentanwerthe von r sehr selten weit vom Mittelwerth \bar{r} abweichen, und es kann also

$$\frac{1}{\bar{r}} \approx \frac{1}{q}$$

gesetzt werden.

Dies eingesetzt wird die Gleichung für die Dissociationswärme:

$$W_q \approx N\varepsilon^2.$$

Die Dissociationswärme W ist für einige dem theoretisch betrachteten Falle entsprechende Gase bekannt; werden für q , N , ε ferner ihre im früheren angenommenen Werthe gesetzt, so lässt sich unsere Gleichung controlliren; dass dieselbe für Untersalpetersäure und Joddampf der Grössenordnung nach erfüllt ist, habe ich bereits früher bestätigt.²⁾

Der Vorgang der Dissociation von Untersalpetersäure N_2O_4 zu $2NO_2$ ist für uns vollkommen analog der Dissociation

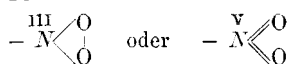
1) Vorstehende Ueberlegung lässt sich analytisch durchführen; vgl. Verh. d. Phys. Ges. zu Berlin, **10**, p. 76, 77; 26. Juni 1891. Es ergibt sich ein Resultat von der Form:

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{q}{r}.$$

Der Faktor q , nahe = 1, kommt bei der Unsicherheit der anderen Ueberlegungen nicht in Betracht.

2) F. Richarz, Sitzungsber. d. Niederrh. Ges. **48**, p. 25, 26; 12. Jan. 1891. Verh. d. Phys. Ges. Berlin, **10**, p. 73–79, 1891. Die Literatur über die Messungen der Dissociationswärme vgl. daselbst, und Wied. Ann. **48**, p. 491/492. 1893. — Welche von den vier Grössen W , q , N , ε man vermöge meiner obigen Gleichungen aus den drei übrigen berechnet, um den so berechneten Werth mit dem direct beobachteten zu vergleichen, ist selbstverständlich gleichgültig. In meiner ersten Publication hatte ich q gewählt, in der zweitgenannten ε ; Hr. Ebert führt die Rechnung für W durch. (Wied. Ann. **50**, p. 255–260. 1893.)

von zwei Atomen, die mit einer Bindung verknüpft sind; denn die einwerthige Gruppe



spielt bei derselben vollkommen die Rolle eines Atoms.

Aus den Versuchen von Berthelot und Ogier ergibt sich für Untersalpetersäure (bezogen auf die in 1 ccm bei 0° und Atmosphärendruck enthaltene Masse):

$$W = 25 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Für die Dissociation des Joddampfes hat Hr. Boltzmann aus Versuchen von Fr. Meyer und J. M. Crafts für die im selben Volumen enthaltene Masse berechnet:

$$W = 54 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Endlich hat Hr. E. Wiedemann aus Messungen der Wärmemenge, welche zur Ueberführung des Banden- in das Linienspectren nöthig ist, gefunden, dass einem Gramm Wasserstoffgas von gewöhnlicher Temperatur zur Zerlegung in seine Atome etwa 128 000 Gramm-Calorien zugeführt werden müssen.¹⁾ Daraus ergibt sich für die im Kubikcentimeter bei 0° und Atmosphärendruck enthaltene Masse:

$$W = 483 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Auch diesen Werth habe ich, wie die beiden anderen, schon bei der ausführlichen Zusammenstellung des lediglich kinetischen Theiles meiner Schlussfolgerungen mit in Betracht gezogen.²⁾

Die abgeleitete Gleichung für die Dissociationswärme wollen wir so benutzen, dass wir aus W , ρ und N den Werth von ϵ^2 berechnen, welcher Werth die Constante in der Newton'schen Kraft zwischen den Valenzladungen ist und in allen Consequenzen der Theorie auftreten muss und gegebenenfalls berechnet werden kann, so auch weiterhin im nächsten Abschnitt dieser Arbeit. Setzen wir $N \approx 10^{20}$, $\rho \approx 10^{-8}$ cm, so erhalten wir aus den betreffenden Werthen der Dissociationswärme

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10**. p. 253. 1880; **18**. p. 509. 1883; Ostwald, Allgem. Chemie. **2**. p. 49.

2) F. Richarz, Wied. Ann **48**. 492. 1893.

bei Untersalpetersäure: $\epsilon \approx 50 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$

bei Joddampf: $\epsilon \approx 73 \cdot 10^{-12}$ „

bei Wasserstoff: $\epsilon \approx 220 \cdot 10^{-12}$ „

Dass diese Werthe mit dem aus der Electrolyse folgenden $\epsilon \approx 129 \cdot 10^{-12}$ so nahe übereinstimmen, ist bei der grossen Unsicherheit der Berechnungen und der Willkür verschiedener Annahmen theilweise Zufall; man darf durchaus nicht sagen, dass durch diese Uebereinstimmung die electrochemische Theorie bestätigt sei. Denn es könnten ausser den electrostatischen Kräften der Valenzladungen noch andere Kräfte von doppelter, dreifacher oder ähnlicher Grösse vorhanden sein, ohne dass die gefundene Uebereinstimmung innerhalb der Grenzen ihrer Unsicherheit gestört würde. Das aber werden wir sagen dürfen, dass wir nicht in Widerspruch mit den experimentellen Daten für die Dissociationswärme treten, wenn wir mit Hrn. v. Helmholtz annehmen, dass die chemischen Kräfte zwischen den Atomen mit den electrostatischen zwischen den Valenzladungen identisch sind.

VI. Anwendung des Satzes vom Virial und der Boltzmann'schen Theorie mehratomiger Gase.

Die innere Bewegung der Atome in einem Molecül ist eine stabile; auf sie lässt sich daher der Virialsatz von Clausius anwenden.¹⁾ Da die Zahl der in Wechselwirkung begriffenen Molecüle sehr klein ist, gegen die Gesamtzahl, kann von den Kräften der Molecüle untereinander abgesehen werden. In einem gegebenen Augenblicke kommen alle möglichen Zustände der relativen Bewegung und Lage, welche die Atome *eines* Molecüls nacheinander annehmen, gleichzeitig bei den verschiedenen Molecülen vor. Es werde mit A_i die gesammte lebendige Kraft der inneren Bewegung der Atome in der Volumeneinheit, also diejenige der Bewegung der Atome relativ zum Schwerpunkte des Molecüls, welchem sie angehören, bezeichnet. $f(r)$ sei die gegenseitige Anziehung der Atome eines Molecüls. Dann ergiebt nach obigem der Virialsatz ²⁾:

$$A_i = \frac{1}{2} \sum r f(r)$$

1) Clausius, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. **27.** p. 114. 1870, Pogg. Ann **141.** p. 125. 1870; Jubelbd. p. 411. 1874; Literatur vgl. Wied. Ann. **48.** p. 468. 1893.

2) F. Richarz, Wied. Ann **48.** p. 470. ff. 1893.

Für die gesammte lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle in der Volumeneinheit, A_a , ergibt sich ebenfalls aus dem Virialsatz ¹⁾

$$A_a = \frac{3}{2} p,$$

wo p der Druck ist.

Die bereits mehrfach erwähnte kinetische Theorie mehratomiger Gase von Hrn. Boltzmann ergibt $A_i = A_a$ für zweiatomige Gase, von welchem Resultat (auf ein Molecül bezogen) bereits auf p. 399 Gebrauch gemacht wurde. Wir erhalten also:

$$\sum r f(r) = 3 p.$$

Nimmt man nun wieder an, die Kraft $f(r)$ sei die electrostatische Anziehung der Valenzladungen, und die Atome nur mit einer Bindung verknüpft, so ist $f(r) = \epsilon^2/r^2$, und bei Einführung unserer früheren Bezeichnungen kann gesetzt werden:

$$\sum r f(r) = N \epsilon^2 \frac{1}{r} \approx \frac{N \epsilon^2}{\varrho}.$$

Der Virialsatz ergibt dann:

$$N \epsilon^2 \approx 3 p \varrho.$$

p ist gleich $1,01 \cdot 10^6$ Dynen pro cm^2 ; nimmt man wieder $N \approx 10^{20}$, $\varrho \approx 18 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, so folgt:

$$\epsilon \approx 17 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}.$$

Auch dieser Werth liegt wieder innerhalb der Grenzen der Unsicherheit des aus der Electrolyse folgenden.

Die vorstehende Berechnung aus Virialsatz und Boltzmann's Theorie ist nicht unabhängig von derjenigen aus der Dissociationswärme nach der Gleichung:

$$W = N \epsilon^2 \frac{1}{r}.$$

Denn hieraus und aus dem Virialsatz in der Form:

$$3 p = N \epsilon^2 \frac{1}{r}$$

würde sich ergeben $W = 3 p$, welche Bedingung aber nicht erfüllt ist. Vielmehr ist die Bedingung der Stabilität der Mole-

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 470 ff. 1893.

cüle, wie ich an anderem Orte nachgewiesen habe¹⁾, dass W gross sei gegen p und zwar so, dass $e^{W/p}$ gross ist gegen 1. Die Stabilitätsbedingung ist, wie l. c. gezeigt, in der That erfüllt, da W/p für N_2O_4 gleich 25, für J_2 gleich 53, für H_2 gleich 478 ist. Unser jetziger Widerspruch gegen diese allgemein gültige und erfüllte Stabilitätsbedingung rührt davon her, dass wir zur Vereinfachung die Atome als Massenpunkte betrachteten und zwischen ihnen eine Kraft angenommen haben, welche einer Potenz der Entfernung proportional ist; dies ist wie l. c. p. 477 nachgewiesen, unzulässig. Molecüle, deren Atome durch eine Newton'sche Kraft verbundene Massenpunkte wären, sind nicht stabil; eine einfache Rechnung, welche der l. c. p. 483 ff. analog ist, ergiebt für solche Molecüle zwei Zustände, die an Wahrscheinlichkeit allen anderen weit überlegen sind: Entweder fallen die Atome dauernd in einen Punkt zusammen, oder sie sind soweit voneinander entfernt, dass sie keine Kräfte aufeinander ausüben, was der Dissociation entspricht.

Trotzdem kommt der Widerspruch für uns bei der Berechnung des Elementarquantums ϵ nicht in Betracht, weil die Bedingung $e^{W/p}$ gross gegen 1 schon durch mässige Werthe von W/p erfüllt ist, und die Unsicherheit in unseren Berechnungen so gross ist, dass ihre Grenzen noch weit mehr verschiedene Werthe einschliessen. Von „Uebereinstimmung“ kann von vornherein keine Rede sein, sondern nur von „Nichtwidersprechen“.

VII. Vergleich mit den Lichtschwingungen.

Halten wir weiterhin wie bisher an der Annahme fest, dass wir die Atome als Punkte ansehen dürfen, welche im gasförmigen Zustande frei um einander beweglich sind. Ist dann nur die electrostatische Kraft zwischen denselben wirksam, so kann die Dauer eines Umlaufes um den gemeinsamen Schwerpunkt aus der Gleichung angegeben werden, welche für die Planetenbewegung das dritte Keppler'sche Gesetz liefert; dabei werde angenommen, dass die beiden Atome des Molecüls nur durch eine Valenz verbunden seien.

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 490 ff. 1893.

Wenn zwei Massenpunkte m_1 und m_2 unter dem Einflusse der Gravitationskraft

$$f(r) = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

sich bewegen, so ist das dritte Keppler'sche Gesetz

$$\frac{4\pi^2 A_1^3}{T^2} = \frac{G m_2^3}{(m_1 + m_2)^2},$$

wo A_1 die grosse Halbaxe der Bahnellipse von m_1 , T die Umlaufzeit ist.

Die electrostatische Kraft ist $f(r) = \varepsilon^2/r^2$; also ist zu setzen $G m_1 m_2 = \varepsilon^2$; führen wir ferner die ganze grosse Axe $\mathfrak{A}_1 = 2 A_1$ ein, so wird

$$T = \frac{\pi}{\varepsilon} \sqrt{\frac{m_1}{2}} \sqrt{\mathfrak{A}_1^3 \frac{m_1 + m_2}{m_2}}.$$

Nehmen wir die beiden Atome als gleich an, so ist $m_1 = m_2 = m$, und auch der Index von \mathfrak{A}_1 fällt weg, da die beiden Bahnellipsen gleich werden; also

$$T = \frac{\pi}{\varepsilon} \sqrt{2m} \sqrt{\mathfrak{A}^3}.$$

Bilden wir nun die Mittelwerthe über alle Molecüle in einem endlichen Volumen, so kann nach denselben Ueberlegungen, wie sie auf p. 402 angestellt wurden, ohne Fehler in der Grössenordnung für die grosse Axe \mathfrak{A} der Durchmesser eines Molecüls gesetzt werden $\approx 10^{-8}$ cm. Der kleinste Werth für T ergiebt sich bei Wasserstoff, wo $2m$, die Masse eines Molecüls, den kleinsten Werth hat. Die Dichtigkeit des Wasserstoffes zu $895 \cdot 10^{-7}$ und die Zahl der Molecüle in 1 ccn zu 10^{20} angenommen, wird $2m \approx 89,5 \cdot 10^{-26}$. Für Wasserstoff wird daher

$$T \approx 23 \cdot 10^{-15} \text{ sec.}$$

Stillschweigende Voraussetzung bei der Berechnung der mittleren Umlaufzeit T ist, dass die Zusammenstösse der Molecüle untereinander nicht so häufig stattfinden, dass eine regelmässige Centralbewegung der Atome um einander gar nicht zu Stande kommt. Jene Voraussetzung ist aber, wie die kinetische Gastheorie zeigt, erfüllt. Die grösste Stosszahl gilt für Wasserstoff, nämlich $95 \cdot 10^8$ in der Secunde¹⁾; mithin

1) O. E. Meyer, *Kinet. Gastheorie*. p. 142.

die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen $105 \cdot 10^{-11}$ sec. Also kommen bei Wasserstoff rund 4000 Umläufe der Atome um einander auf die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen.

„Wenn nun eine positive und eine negative Ladung mit den beiden Atomen eines Molecüls verbunden, sich um einander drehen, so ist ein solches System offenbar äquivalent einer electrischen Schwingung. Von dem rotirenden Atompaar werden daher auch, wie von einer Hertz'schen Schwingung, electrodynamische Wellen ausgestrahlt, und bei hinreichender Schnelligkeit müssten dieselben vom Auge als Licht wahrgenommen werden. Da nun aber die Gase bei 0^0 nicht leuchten, muss die Schwingungsdauer jener electrodynamischen Wellen grösser sein, als die der langsamsten Lichtwellen. Für die äussersten rothen Wellen ist die Schwingungsdauer rund

$$\tau = 25 \cdot 10^{-10} \text{ sec.}$$

Die Schwingungsdauer der electrodynamischen Welle, welche das rotirende Molecül ausstrahlt, ist gleich der Umlaufszeit T ; und, wie verlangt, ist der kleinste Werth für diese, wie er bei Wasserstoff sich ergibt, grösser als τ .¹⁾ Der Werth für T bei Wasserstoff ist aber nur zehnmal grösser als τ , und vielleicht dürfen wir daraus vermuthen, dass unter Umständen doch die betrachtete electrodynamische Welle in den Bereich der Lichtwellen eingreift. Da nun T nur der Mittelwerth der verschiedenen bei verschiedenen Molecülen gleichzeitig vorhandenen Umlaufszeiten ist, so würde das Gas bei einer gegen die normale beschleunigten Umlaufszeit in der angegebenen Weise ein continuirliches Spectrum aussenden; vielleicht trägt die so erzeugte Strahlung mit bei zur Bildung des continuirlichen Hintergrundes im Spectrum der Gase, welchen auch Hr. H. Kayser der „ungeordneten“, also der Wärmebewegung der Atome zuschreibt.²⁾ Wie dem aber auch sei, es würde auch jede andere hinreichend schnelle periodische Bewegung der Valenzladungen zu Lichtstrahlung Anlass geben: sei es, dass die Atome sammt ihren Ladungen als Ganzes oscilliren, wie dies wohl bei festen Körpern und den ein Bandenspectrum liefernden Gasen der Fall sein dürfte; sei es,

1) Diese Strahlung würde also ultrarothern Wärmewellen entsprechen.

2) H. Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse. p. 98.

dass die Schwingungen innerhalb der einzelnen Atome vor sich gehen, wie bei den ein Linienspectrum liefernden Gasen.“

Zu dieser Stelle aus meiner vorläufigen Mittheilung vom 26. Januar 1891 habe ich nachzutragen, dass die Ansicht, der continuirliche Hintergrund der Gasspectra rühre von den Rotationen der Molecüle her, zuerst von Hrn. Eilhard Wiedemann ausgesprochen ist¹⁾; in derselben Arbeit führt Hr. E. Wiedemann die continuirlichen Spectra bei glühenden festen Körpern oder Flüssigkeiten auf unfreie Schwingungen zurück; ferner wie schon früher Hr. v. Helmholtz²⁾ die Bandenspectren auf freie Schwingungen der Atome im Molecularverband unter dem Einflusse der gegenseitigen Kräfte der Atome, die Linienspectren auf freie Schwingungen der Aetherhüllen isolirter Atome.

Bezüglich der Energie, welche die in dem Molecül oder im Atom oscillirenden Valenzladungen als Hertz'sche Schwingung ausstrahlen können, hat Hr. H. Ebert nachgewiesen³⁾, dass dieselbe nicht im Widerspruch steht mit der von Hrn. Eilhard Wiedemann gefundenen Strahlungsenergie eines Natriumatoms.⁴⁾ Auch Hr. G. J. Stoney schreibt das Leuchten den Bewegungen der Valenzladungen zu⁵⁾ und discutirt die Strahlung, welche durch Oscillationen unter dem Einflusse elastischer Kräfte hervorgerufen wird.

VIII. Molecularer Magnetismus.

Wenn eine Valenzladung infolge der Wärmebewegung eine kreisförmige oder ähnlich gestaltete, eine Fläche umschliessende Bahn beschreibt, so wird sie nach aussen electromagnetische Wirkung ausüben. Bei einer Bewegung wie bei dem bisher betrachteten Umlauf zweier als Punkte gedachter Atome von gleicher Masse um einander, müssen sich aber schon die electromagnetischen Wirkungen der beiden Atome eines Molecüls aufheben. Zunächst ist dies nicht mehr der Fall, wenn die beiden Atome des Molecüls verschiedene Masse

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **5**. p. 509. 1878; vgl. auch **10**. p. 252. 1880.

2) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. **160**. p. 182. 1877.

3) H. Ebert, Arch. de Genève (3) **25**. p. 489, 15. Mai 1891; Wied. Ann. **49**. p. 651. 1893.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**. p. 177. 1889.

5) G. J. Stoney, Trans. Roy. Dublin Soc. (2) **4**. p. 563. 1891.

haben; dann wird die electromagnetische Wirkung der mit dem leichteren Atom verbundenen Ladung wegen der grösseren von der Bahn umschlossenen Fläche überwiegen. Denken wir uns aber weiterhin das Atom als räumlich ausgedehnt, so sind auch noch andere rotationelle Bewegungen der Valenzladungen mit oder im Atom denkbar, deren magnetische Gesamtwirkung für ein Molecül sich nicht aufhebt.¹⁾ Endlich können wir uns bei festen Körpern und Flüssigkeiten die Atome einzeln und ihre Bewegung voneinander unabhängig ausführend vorstellen, sodass wir uns als Grenzfall alle positiv geladenen Atome im einen Sinne, alle negativ geladenen Atome im entgegengesetzten Sinne rotirend, und alle Rotationsachsen parallel denken können, sodass sich in diesem Falle die magnetische Wirkung aller rotirenden Valenzladungen addiren würde. So kommt man dazu, die Zulässigkeit dieser Erklärung des molecularen Magnetismus dadurch zu prüfen, dass man eine annähernde Berechnung für den maximalen specifischen Magnetismus bei Sättigung ausführen kann.

Diese Vorstellungen knüpfen sich von selbst an die Beobachtung der mit oder im Atom bewegten Valenzladungen an. Nachdem ich dieselben bereits seit längerer Zeit wiederholt gesprächsweise geäussert und die im Folgenden mitgetheilte Rechnung durchgeführt hatte, fand ich kürzlich im XI. Abschnitt des 2. Bandes der mechanischen Wärmetheorie von Clausius²⁾, dass schon Wilhelm Weber sich von den Ampère'schen Molecularströmen die Anschauung gebildet hatte, dass dieselben in kreisförmiger Bewegung eines positiven Electricitätstheilchens um einen negativ electrischen Kern bestehe³⁾, ohne dass jedoch Weber diese Electricitätstheilchen mit den Ionenladungen identificirte.⁴⁾

1) Schon bei einem aus zwei gleichen, räumlich ausgedehnten Atomen bestehenden Gasmolecül zwingt die Verschiedenheit der Anziehung der ponderablen Masse für die beiden Arten der Electricität zu der Folgerung einer unsymmetrischen Lagerung der $+\epsilon$ und $-\epsilon$, woraus dann bei Rotation eine magnetische Gesamtwirkung resultirt.

2) Clausius, *Mechan. Wärmetheorie* 2. p. 341/342. 1879.

3) Wilh. Weber, *Electrodynam. Maassbest.* p. 41. Leipzig 1871.

4) Dass der moleculare Magnetismus überhaupt auf Rotation der Ionenladungen beruhen könne, haben auch A. P. Chattock, *Phil. Mag.* (5) 34. p. 480. 1892 und H. Ebert, *Wied. Ann.* 48. p. 19. 1893 vermuthet.

Eine in Kreisbahn sich bewegende Electricitätsmenge e kann bezüglich ihrer electromagnetischen Wirkung als Kreisstrom aufgefasst werden. Als Stromintensität i ist dann einzuführen der Quotient aus Electricitätsmenge, welche in einer Zeit T einen Punkt der Kreisperipherie passirt, dividirt durch T . In der dualistischen Theorie passiren beim Strom gleiche positive und negative Mengen in entgegengesetzter Richtung den Querschnitt. Bewegte Electricität von *einer* Art allein repräsentirt in der electrodynamischen Wirkung also nur die halbe Stromintensität.

Bewegt sich demnach eine Electricitätsmenge e auf der Peripherie eines Kreises mit einer Umlaufzeit T , so ist sie electromagnetisch äquivalent der Stromintensität $i = (e/2T)$.

Eine Valenzladung electrostatisch gemessen ist annähernd $\epsilon \approx 129 \cdot 10^{-12}$; also electromagnetisch gemessen $\approx 43 \cdot 10^{-22}$. Eisen gilt als vierwerthig; die vier Valenzstellen eines Eisensatoms als von gleicher Ladung vorausgesetzt würde also das obige $e \approx 172 \cdot 10^{-22}$ electromagnetischen C. G. S.-Einheiten sein, wenn man sich alle vier Ladungen in beliebiger Weise auf der Peripherie desselben Kreises, denselben in gleichem Sinne durchlaufend, denkt.

Ein Kreisstrom von der Intensität i , welcher eine Fläche q umströmt, ist äquivalent einem Magneten vom Momente

$$\mathfrak{M} = i q.$$

Nehmen wir den Kreisstrom von molecularen Dimensionen, so können wir setzen $q \approx \delta^2$, wo δ die Kante des einem Eisenatom zukommenden Elementarwürfels ist. Hierfür erhalten wir folgenden angenäherten Werth.

Ein Molecül H_2 hat eine Masse von etwa $9 \cdot 10^{-25}$ g (vgl. p. 408). Ein Eisenatom $Fe = 56 H = 28 H_2$, also $25 \cdot 10^{-24}$ g. Das specifische Volumen des Eisens ist 1 cc: 7,7 g. Daraus folgt das Volumen des einem Eisenatom zukommenden Elementarwürfels $33 \cdot 10^{-25}$ cc, und die Kante desselben $\delta \approx 1,5 \cdot 10^{-8}$ cm. Mithin $q \approx \delta^2 \approx 2,3 \cdot 10^{-16}$ cm².

Für das magnetische Moment eines Eisenatoms finden wir also die Annäherung:

$$\mathfrak{M} \approx 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot i \approx 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{e}{2T}$$

und indem wir für e den obigen Werth einführen

$$\mathfrak{M} \approx \frac{2 \cdot 10^{-36}}{T}.$$

Will man zu endlichen Massen übergehen, so kann man annehmen, dass bei Sättigung alle positiven Valenzladungen um parallele Axen in demselben Sinne, alle negativen im entgegengesetzten Sinne rotiren. Dann muss das maximale magnetische Moment von 1 g Eisen, also der spezifische Magnetismus bei Sättigung, gleich werden

$$M = \mathfrak{N} \cdot \mathfrak{M},$$

wo \mathfrak{N} die Zahl der Atome in 1 g Eisen ist.

Aus $m \approx 25 \cdot 10^{-24}$ folgt $\mathfrak{N} \approx 4 \cdot 10^{22}$. Mithin wird

$$M \approx \frac{8 \cdot 10^{-14}}{T}$$

Zu einer Schätzung der Grössenordnung der Umlaufszeit T können wir auf zwei Wegen gelangen. Erstens ist, wie im vorigen Abschnitt, daran zu erinnern, dass die rotirenden Valenzladungen electrodynamische Wellen aussenden müssen. Wenn dieselben nicht als Licht empfunden werden sollen, so muss ihre Periode länger als die der längsten rothen Wellen sein; wir erhalten also

$$T > 3 \cdot 10^{-15} \text{ sec.}$$

Zweitens soll als Grenzfall angenommen werden, die ponderable Masse des Eisenatoms sei mit der electrischen Ladung desselben in einem Punkte vereinigt. Nach der kinetischen Theorie der Materie ist die mittlere lebendige Kraft eines Atoms bei gegebener Temperatur für alle Substanzen dieselbe. Gehen wir aus von einem einatomigen Gase (etwa Hg), so ist die gesammte lebendige Kraft in 1 ccm bei 0^0 und Atmosphärendruck

$$A = \frac{3}{2} p = \frac{3}{2} \cdot 1,01 \cdot 10^6 \text{ C. G. S.}$$

Division durch 10^{20} ergibt also für ein Atom beliebiger Substanz und Aggregatzustandes L die gesammte lebendige Kraft $\approx 1,52 \cdot 10^{-14}$. Nenne die Masse eines Eisenatoms m , die constante Geschwindigkeit, mit welcher es die kreisförmige Bahn vom Durchmesser d durchläuft, u , so wird

$$L = \frac{m}{2} u^2; \quad T = \frac{d \pi}{u} = d \pi \sqrt{\frac{m}{2L}}.$$

Sei $d \approx 10^{-8} \text{ cm}$; $m \approx 25 \cdot 10^{-24}$; $L \approx 1,52 \cdot 10^{-14}$, so folgt

$$T \approx 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$$

Nun bewegt sich aber gewiss nicht die ganze ponderable Masse des Atoms auf der Oberfläche des ihm zukommenden Raumes, sondern befindet sich grösstentheils mehr central; damit derselbe Werth der lebendigen Kraft erreicht wird, muss also die Umdrehungsgeschwindigkeit grösser sein, und es sollte sein

$$T < 10^{-12} \text{ sec.}$$

Schätzen wir nach diesen beiden Grenzwerten etwa

$$T \approx 10^{-14} \text{ sec.}$$

Hr. H. E. J. G. du Bois hat mir mitgetheilt, dass er in einer noch nicht publicirten Berechnung auf Grund der von Maxwell (Treatise Cap. 21) umgearbeiteten Lord Kelvin'schen Wirbeltheorie versucht habe, aus der magneto-optischen Drehung in ferromagnetischen Metallen (Kundt'sches Phänomen) einen Anhaltspunkt zu gewinnen für die Periode jener Wirbel. Nach den für gesättigtes Eisen vorliegenden Daten gelange er zu dem Schlusse, dass die Wirbel eine Frequenz von 10 Billionen pro Secunde haben, also etwa der fünfzigste Theil derjenigen des Natronlichtes. Die Rechnung führe zu einer Schlussformel für die Periode, welche (in der oben benutzten Bezeichnungsweise) folgendermaassen lautet:

$$T = 2,5 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{1}{M}.$$

Einmal stimmt der Bau dieser Gleichung mit der unserigen überein; setzen wir zweitens den Werth für Eisen $M = 220$ (vgl. unten) ein, so wird bei voller Sättigung ungefähr

$$T = 10^{-13} \text{ sec.}$$

Dieser Werth liegt innerhalb der sehr weiten Grenzen der Unsicherheit unseres oben gewählten Werthes.¹⁾

1) Wenn wir wieder daran denken, dass die periodische Bewegung der Valenzladungen zu electrodynamischer Strahlung Anlass gibt, wie eine Hertz'sche Schwingung, so steht die Grössenordnung der Umlaufzeit ebenfalls in Einklang mit dem von Hrn. Willy Wien abgeleiteten Resultate, dass die Periode der in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommenden Schwingungen klein sein muss gegen diejenigen, welche von Drahtnetzen vollständig zurückgeworfen werden (Wied. Ann. **49**. p. 633. 1893).

Führen wir in die Gleichung

$$M \approx \frac{8 \cdot 10^{-14}}{T}$$

den Werth $T \approx 10^{-14}$ ein, so wird

$$M \approx 8 \text{ C. G. S.-Einheiten.}$$

Der experimentell gefundene spezifische Magnetismus bei Sättigung beträgt ¹⁾

bei Eisen 220 C. G. S.

bei Kobalt 150 „

bei Nickel 60 „

In Anbetracht der überaus grossen Unsicherheit der Berechnung von M muss man den berechneten und die direct bestimmten Werthe als innerhalb der Grössenordnung übereinstimmend bezeichnen. Der Versuch, den vor der Richtung der Elementarmagnete präexistirenden molecularen Magnetismus auf Rotation der Valenzladungen zurückzuführen, scheint demnach zulässig zu sein.

Weitere Controlberechnungen der Helmholtz'schen electrochemischen Theorie hat inzwischen Hr. A. P. Chattock ausgeführt.²⁾ In seiner ersten Mittheilung berechnet er aus den Erscheinungen beim Ausströmen der Electricität aus Spitzen das Elementarquantum für die Atome des Gases. In der zweiten nimmt er an, dass die auch von älteren Theorien der Dielectrica vorausgesetzten, in dasselbe eingebetteten Electricitätstheilchen eben die Valenzladungen sind. Diese „electrolytische Theorie der Dielectrica“ wendet Hr. Chattock an auf die Messungen der Piëzo-Electricität der Hrn. J. und P. Curie und Mallock, der Pyro-Electricität von Hrn. Riecke, der Cohäsion, der Dielectricitätsconstante, der Electro-Striction, und findet stets Werthe für das Elementarquantum, die dem electrolytischen nahe stehen. Auch Hr. J. J. Thomson hat in mehreren neueren Arbeiten (vgl. Citat p. 5) aus der Quantität der Ionenladungen mit Erfolg Schlüsse gezogen zur Erklärung verschiedener Phänomene, insbesondere auch des

1) H. E. J. G. du Bois, *Phil. Mag.* (5) **29**. p. 293. 1890.

2) A. P. Chattock, *Phil. Mag.* (5) **32**. p. 285. 1891; **34**. p. 461 1892; **35**. p. 76. 1893.

von Robert v. Helmholtz gefundenen und von ihm und anderen untersuchten Dampfstrahlphänomens.

Zum Schlusse möchte ich mich nochmals im Voraus gegen die Auffassung verwahren, als ob ich mich der Täuschung hingäbe, irgend eine der entwickelten Berechnungen könne als *positiv* für die electrochemische Theorie beweisend angesehen werden. Schon auf p. 405 habe ich darauf hingewiesen, dass neben den electrischen Kräften der Valenzladungen noch andere von derselben Grössenordnung existiren können, ohne dass unsere Gleichungen bei ihrer grossen Unsicherheit einen Widerspruch erkennen lassen würden. Wohl aber darf man behaupten, dass man bei Annahme der Helmholtz'schen Theorie eine Reihe von Erscheinungen unter gemeinsamem Gesichtspunkt auffassen kann, und bei der berechnenden Verfolgung, soweit dieselbe möglich ist, nicht in Widerspruch tritt mit der Erfahrung.

Nachtrag. Sehr einfach würde sich in der Sprache der entwickelten Vorstellungen die Hypothese der astatischen Doppelmolecularmagnete von Stefan (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 69. Nr. 2, p. 34/35, 1874) und Werner von Siemens (Sitzungsber. d. Berliner Akad. 23. Juni 1881 und 31. Juli 1884) gestalten. Nimmt man an, dass im nicht-magnetisirten Eisen je eine positive und negative Ladung zu einem Paar verbunden gemeinsam rotiren, so ist dies ein astatischer Doppelmolecularmagnet.
