

Über die innere Reibung der Lösungen

von

Dr. **Gustav Jäger.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1894.)

In der Abhandlung »Über die kinetische Theorie der inneren Reibung der Flüssigkeiten«¹ habe ich gezeigt, dass der Reibungscoëfficient durch die Formel

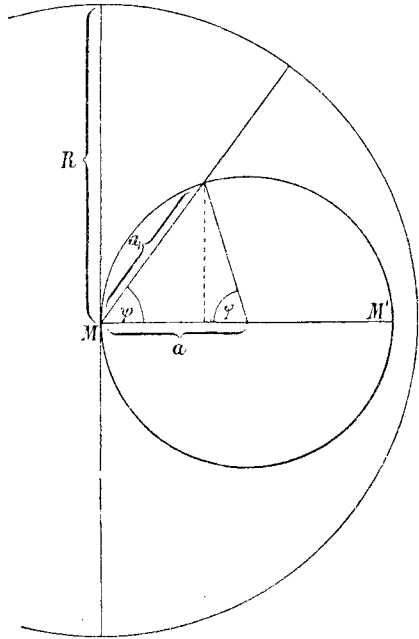
$$\mu = \frac{2r^2 \rho c}{3\lambda}$$

gegeben ist, wobei r der Radius, c die Geschwindigkeit, λ die mittlere Weglänge einer Molekel und ρ die Dichte der Flüssigkeit ist. Um λ zu finden, hatten wir die mittlere Weglänge eines Punktes in einer Kugel zu suchen, welche dem zur Bewegung der Molekel freien Raum eingeschrieben ist. Wir gingen dabei so vor, dass wir annahmen, eine unendlich grosse Zahl von Punkten sei auf der Kugeloberfläche gleichmässig vertheilt, und es kommen auf die Flächeneinheit N_1 Punkte. Dann ist die Zahl sämmtlicher in Betracht kommenden Punkte $4\pi a^2 N_1$. Die Entfernung zweier beliebiger Punkte ist gegeben durch $a\sqrt{2(1-\cos\varphi)}$, wenn a der Radius der Kugel und φ der Winkel der Radien ist, welche zu den beiden Oberflächenpunkten gehören. Wir nahmen dann weiter an, dass die Gesamtzahl der Wege, welche dieselbe Länge haben, durch die Grösse $2\pi a^2 N_1 \sin\varphi d\varphi$ gegeben sei. Das ist aber, wie wir im Folgenden sehen werden, nicht streng richtig, wesshalb wir den Ausdruck für die mittlere Weglänge von Neuem ableiten wollen.

¹ Wien. Ber. CII, S. 253 ff.

Wir müssen annehmen, dass alle Wege, welche der bewegliche Punkt von einem Punkte der Oberfläche der Kugel aus nehmen kann, nach allen Richtungen des Raumes gegen das Innere der Kugel gleich wahrscheinlich sind. Ist daher M (siehe die Figur) der Punkt, für welchen wir den mittleren Weg, den er in der Kugel vom Radius a zurücklegen wird, berechnen wollen, so haben wir sämtliche Sehnen a_1 , welche von M ausgehen, bezüglich ihrer Länge zu addiren und durch die Zahl derselben zu dividiren.

Diese Sehnen müssen gleichmässig im Raume vertheilt sein, mithin die Oberfläche einer Kugel, welche wir um M als Mittelpunkt schlagen, in gleichmässig vertheilten Punkten treffen. Der Radius dieser Kugel sei R , MM' ein Durchmesser der anderen Kugel. Der Winkel ψ , welchen eine beliebige Bewegungsrichtung mit MM' einschliesst, steht dann mit φ in der Beziehung $2\psi + \varphi = \pi$. Nennen wir nun wiederum die Zahl der Radien, welche die Flächeneinheit der



Oberfläche der Kugel vom Radius R enthält, N_1 , so ist die Gesamtzahl der in Betracht kommenden Radien $2\pi R^2 N_1$. Die Zahl der Radien, welchen ein bestimmtes a_1 zukommt, ist sodann durch $2\pi R^2 N_1 \sin \psi d\psi$, die Summe aller Weglängen a_1 mithin durch

$$2\pi R^2 N_1 a_1 \sin \psi d\psi = 4\pi R^2 N_1 a \cos \psi \sin \psi d\psi$$

gegeben, indem ja

$$a_1 \sin \psi = a \sin \varphi,$$

also

$$a_1 = a \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = a \frac{\sin 2\psi}{\sin \psi} = 2a \cos \psi$$

ist. Integriren wir die Summe der a_1 von $\psi = 0$ bis $\psi = \frac{\pi}{2}$, so erhalten wir die Summe sämtlicher möglichen Weglängen, welche durch $2\pi R^2 N_1$ dividirt, den mittleren Weg ergibt. Wir erhalten mithin

$$\lambda = \frac{4\pi R^2 N_1 a \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \psi \sin \psi d\psi}{2\pi R^2 N_1} = 2a \left[\frac{\sin^2 \psi}{2} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = a.$$

Berücksichtigen wir nun, dass alle Molekeln in Bewegung sind und führen wir dementsprechend die relative Geschwindigkeit der Molekeln gegen einander, deren Werth $\frac{4}{3}c$ ist, ein, so ergibt sich

$$\lambda = \frac{3}{4}a$$

und, wie sich leicht weiter zeigen lässt,

$$\mu = \frac{2r^2 \rho c}{3\lambda} = \frac{8r^2 \rho c}{9a} = \frac{4r \rho c}{9 \left(1 - \sqrt{\frac{3}{b}} \right)},$$

wobei v das Volumen der in Betracht kommenden Flüssigkeit und b der in dem Volumen v wirklich mit Materie erfüllte Raum ist. Diese letzte Formel unterscheidet sich von der ursprünglich abgeleiteten nur darin, dass sie den Zahlenfactor $\frac{4}{9}$ anstatt $\frac{1}{3}$ enthält. Diese beiden Factoren sind aber von derselben Grössenordnung, so dass sich die seinerzeit von uns gemachten Folgerungen vollkommen aufrecht halten lassen. Ja die numerische Rechnung zeigt vielmehr, dass die neue Formel noch günstigere Resultate gibt als die frühere. Wir wollen daher auch fortan unsere Gleichung in der neuen Form gebrauchen.

In der Abhandlung »Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen«¹ habe ich folgenden Satz gefunden und bewiesen:

¹ Wien. Ber. C, S. 512.

«Die Gesamt-, sowie jede Theilenergie des Lösungsmittels wächst mit der Concentration der Lösung derart, dass für gleich viel Molekeln des Gelösten der Energiezuwachs eine constante Grösse ist.» Das hat nun für das Verhalten des Lösungsmittels denselben Effect, als würde die Temperatur in entsprechender Weise erhöht. Will man daher z. B. das Lösungsmittel zum Gefrieren bringen, so ist die Lösung so weit unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels abzukühlen, als eben die Energieerhöhung infolge des Zusatzes von gelöster Substanz ausmacht. Es gibt uns daher die Gefrierpunktserniedrigung unmittelbar einen Aufschluss über die Energievermehrung im Lösungsmittel. Alle Eigenschaften des Lösungsmittels nun, welche Functionen der Temperatur sind, müssen sich mit wachsender Concentration der Lösung derart ändern, als würde die Temperatur des Lösungsmittels immer um den Betrag der Gefrierpunktserniedrigung erhöht. Dabei ist nicht zu vergessen, dass sich diese Folgerung nur auf verdünnte Lösungen bezieht. Allerdings ist es nicht leicht, für die verschiedenen Eigenschaften der Flüssigkeiten, die Gefrierpunktserniedrigung ausgenommen, unseren Satz auch experimentell zu bestätigen, da die gelöste Substanz in der Regel noch andere Einflüsse hat als die Energieerhöhung des Lösungsmittels, welche die Wirkung der letzteren oft vollständig verdecken können.

Im Folgenden wollen wir nun untersuchen, inwieweit sich die Energieerhöhung des Lösungsmittels auf die innere Reibung verdünnter Lösungen geltend macht. Nehmen wir vorerst an, wir hätten es nur mit diesem Einfluss zu thun, so können wir folgendermassen schliessen. Da der Reibungscoefficient μ eine Function der Temperatur, also

$$\mu = f(t)$$

ist, so muss der Reibungscoefficient einer Lösung, deren Gefrierpunktserniedrigung Δ ist,

$$\mu_{\Delta} = f(t + \Delta)$$

sein. Entwickeln wir diese Function nach der Taylor'schen Reihe, so

$$f(t + \Delta) = f(t) + \Delta f'(t) + \frac{\Delta^2}{2} f''(t) + \dots, \quad (1)$$

also

$$\mu - \mu_{\Delta} = -\Delta f'(t) - \frac{\Delta^2}{2} f''(t) - \dots \quad (2)$$

Daraus können wir ohneweiters folgern: Sind die sonstigen Einflüsse der gelösten Substanz gegenüber der Energieerhöhung zu vernachlässigen, so ist der Unterschied zwischen der inneren Reibung des Lösungsmittels und der Lösung durch die Gleichung (2) gegeben. Sind z. B. $f'(t)$, $f''(t)$... nur positive Grössen, was zur Folge hätte, dass μ mit der Temperatur wächst, so muss $\mu_{\Delta} > \mu$, die innere Reibung der Lösung immer grösser als die des Lösungsmittels sein. Sind hingegen die Differentialquotienten sämtlich negativ, so würde folgen, dass die innere Reibung der Lösung immer kleiner als die des Lösungsmittels sein muss. Im Allgemeinen werden wir natürlich sowohl positive als negative Differentialquotienten haben. Je nachdem dann das eine oder andere Glied überwiegt, muss die Reibung der Lösung grösser oder kleiner als die des Lösungsmittels sein. Da wir nur verdünnte Lösungen untersuchen, so ist Δ nicht gross, wir können daher unsere unendliche Reihe immer auf die ersten Glieder beschränken.

Betrachten wir nun unsere eingangs erwähnte Formel

$$\mu = \frac{4r\rho c}{9 \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}} \right)},$$

welche für eine reine Flüssigkeit gilt, so können wir dieselbe in erster Annäherung für verdünnte Lösungen etwa in der Form

$$\mu = r\rho\varphi(t)$$

schreiben, in dem ja die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln c , sowie das Verhältniss der Volumina $\frac{b}{v}$ Functionen der Temperatur t sind, für welche wir den Einfluss der gelösten Substanz, insoferne er noch ein anderer, als der der Energieerhöhung ist, vernachlässigen können. Auch die Änderung des ρ brauchen wir in zweierlei Beziehung nicht zu berücksichtigen; einmal, weil wir es bloss mit verdünnten Lösungen, deren Dichte

sich also wenig von jener des Lösungsmittels unterscheidet, zu thun haben, dann aber auch bezüglich der Temperaturerhöhung, da die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten eine kleine und die Energieänderung des Lösungsmittels selbst nur einer Temperaturerhöhung um Δ entspricht. Es bleibt uns also nur noch der Einfluss, welchen der Radius r der Molekel der gelösten Substanz auf die innere Reibung ausübt, und der ist allerdings nicht zu vernachlässigen. Bedenken wir nämlich, dass der Vorgang der Lösung seine Ursache in bedeutenden Anziehungskräften hat, welche die Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz auf einander ausüben — es muss ja die Cohäsion des Gelösten vollständig überwunden werden — so werden wir annehmen müssen, dass sich die Molekeln des Gelösten nicht frei in der Lösung bewegen können, sondern dass sie immer von einer Schichte der Molekeln des Lösungsmittels umgeben sind, die sich mit der eingehüllten Molekel in derselben Richtung bewegen, so dass es die Wirkung hat, als hätten die Molekeln des Gelösten einen erheblich grösseren Durchmesser als jene des Lösungsmittels. Nun geht aber aus der Formel für die innere Reibung hervor, dass mit wachsendem Durchmesser der Molekeln der Reibungscoefficient proportional wächst, so dass μ_Δ durch diesen Einfluss immer grösser ausfallen muss als nach der Gleichung (1) folgen würde. Wir können daher auch Gleichung (2) nicht aufrecht halten, sondern wir müssen sie in die Ungleichung

$$\mu - \mu_\Delta \leq -\Delta f'(t) - \frac{\Delta^2}{2} f''(t) - \dots$$

umwandeln. Je kleiner die Geschwindigkeit der Molekeln des Lösungsmittels ist, d. h. je träger sie sich bewegen, umso fester werden sie an den Molekeln des Gelösten haften, umsomehr wird $\mu - \mu_\Delta$ von der rechten Seite unserer Ungleichung abweichen. Dies ist demnach der Fall, je tiefer die Temperatur ist. Mit wachsender Temperatur muss sich hingegen unsere Ungleichung immer mehr einer Gleichung nähern, vorausgesetzt natürlich, dass unsere Lösung so verdünnt ist, dass der sodann noch vorhandene Einfluss der Molekeln des Gelösten auf die innere Reibung vernachlässigt werden kann. Inwieweit dieses

theoretische Resultat mit den Beobachtungen übereinstimmt, wollen wir an einer Reihe wässriger Lösungen im Folgenden nachweisen.

Um den Reibungscoefficienten des Wassers als Function der Temperatur darzustellen, benützte ich die Angaben von Sprung.¹ Derselbe berechnete jedoch nicht die absoluten Werthe der inneren Reibung, sondern gibt bloss die auf dieselbe Druckdifferenz reducirten Ausflusszeiten gleicher Volumina der Flüssigkeiten an, welche ein enges Rohr passiren. Was wir also im Folgenden mit μ bezeichnen werden, sind lediglich relative Werthe. Aus den beobachteten μ bei 0° , 10° , 30° und 50° wurde die Formel

$$\mu = 649 \cdot 2 - 21 \cdot 17t + 0 \cdot 4079t^2 - 0 \cdot 00326t^3$$

abgeleitet. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, welche Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der inneren Reibung vorkommen.

t	μ berechnet	μ beobachtet
0°	649·2	649·2
5	553·2	551·3
10	475·0	475·0
15	412·4	414·5
20	362·9	365·0
25	324·0	327·6
30	293·2	293·1
35	268·1	264·6
40	246·4	240·8
45	225·4	220·5
50	203·0	202·8

Vollkommen genau gibt also unsere Formel die Beobachtungen nicht wieder, doch genügt sie für unsere Zwecke vollkommen. Setzen wir $\mu = f(t)$, so wird

$$f'(t) = -21 \cdot 17 + 0 \cdot 8158t - 0 \cdot 00978t^2$$

$$f''(t) = 0 \cdot 8158 - 0 \cdot 01956t$$

$$f'''(t) = -0 \cdot 01956$$

$$f^{IV}(t) = f^V(t) = \dots = f^{(n)}(t) = 0,$$

¹ Pogg. Ann., Bd. 159, S. 8 (1876).

mithin

$$\mu - \mu_{\Delta} \leq (21 \cdot 17 - 0 \cdot 8158t + 0 \cdot 00978t^2) \Delta - (0 \cdot 4079 - 0 \cdot 00978t) \Delta^2 + 0 \cdot 00326 \Delta^3$$

Ist Δ sehr klein, d. h. nehmen wir eine verdünnte Lösung, so können wir die rechte Seite unserer Ungleichung auf's erste Glied beschränken, zumal auch der Factor von Δ^2 , den wir B nennen wollen, viel kleiner als A , der Factor von Δ , ist. A und B nehmen für die verschiedenen Temperaturen folgende Werthe an:

t	A	B
0°	21·17	0·409
5	17·97	0·359
10	14·97	0·310
15	12·18	0·261
20	9·59	0·212
25	7·20	0·163
30	5·02	0·115
35	3·04	0·066
40	1·27	0·018
45	— 0·30	— 0·032
50	— 1·67	— 0·081

Ziehen wir also, wie vorausgesetzt, nur verdünnte Lösungen in Betracht, so wird die rechte Seite unserer Gleichung bei 0° immer positiv sein, sodann mit steigender Temperatur immer mehr und mehr abnehmen, zwischen 40° und 50° durch den Nullpunkt gehen und negativ werden. Für sehr verdünnte Lösungen liegt der Nullpunkt etwa bei 44°. Das heisst aber: Nur unterhalb dieser Temperatur, für welche unser Ausdruck 0 wird, kann $\mu_{\Delta} < \mu$ sein, weil nur unterhalb dieser Temperatur $\mu - \mu_{\Delta}$ einen positiven Werth annehmen kann. Ferner ist der Betrag, um welchen μ_{Δ} höchstens kleiner als μ sein kann, durch unsere Ungleichung für jede Temperatur bestimmt. Ich halte es nun für wichtig zu untersuchen, ob thatsächlich unsere theoretischen Folgerungen mit den Beobachtungen übereinstimmen.

Wir haben demnach unser Augenmerk in erster Linie auf jene Lösungen zu richten, deren innere Reibung kleiner als jene

des reinen Wassers ist, da ja von den übrigen ohne weiters unsere Ungleichung erfüllt erscheint. Sprung gibt folgende acht Salze an, für welche er bei niedrigen Temperaturen die Zähigkeit der Lösung geringer als jene des Wassers fand: KCl , KBr , KJ , KNO_3 , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4NO_3 , KClO_3 . Von diesen Lösungen habe ich alle mit Ausnahme des chlorsauren Kali auf meine Formel geprüft und die diesbezüglichen Resultate in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Das chlorsaure Kali schenkte ich mir deshalb, weil seine Lösungen selbst bei den niedrigen Temperaturen eine nur wenig unter jener des Wassers liegende Zähigkeit zeigen, während dieselbe bei 30° schon grösser als jene des Wassers ist, so dass es zur Bestätigung unserer Regel einer besonderen Berechnung dieser Lösung nicht bedarf.

Die folgenden Tabellen enthalten in der ersten Zeile den Namen, die Formel und das Moleculargewicht des gelösten Salzes, in der zweiten den Procentgehalt, das spezifische Gewicht, die im Liter gelöste Zahl der Gramme, sowie der Grammmolekeln (Mol.) und die Gefrierpunktserniedrigung Δ . Dieselbe wurde unter der Voraussetzung berechnet, dass die Salze in der Lösung vollkommen dissociirt sind, und dass nach Raoult eine Grammmolekel im Liter den Gefrierpunkt um 1.85°C . herabsetzt. Die Annahme vollständiger Dissociation ist mit grosser Annäherung deshalb gestattet, weil für ein jedes Salz immer bloss die verdünnteste der von Sprung untersuchten Lösungen in Rechnung gezogen wurde. Die mit D bezeichnete letzte Spalte der Tabellen enthält den berechneten grössten Werth, welchen die Differenz $\mu - \mu_\Delta$ annehmen kann.

Chlorammonium NH_4Cl (53.5).

$$3.67\%_0, s = 1.011, 37.1 g = 1.386 \text{ Mol. } \Delta = 2.56.$$

t	μ_Δ	$\mu - \mu_\Delta$	D
0°	613.8	35.4	51.6
5	532.0	19.3	43.7
10	463.9	11.1	36.2
20	361.8	3.2	23.2
30	292.0	1.1	17.4
40	244.0	-3.2	3.2
50	207.1	-4.3	-3.6

Bromammonium NH_4Br (98).

15·97⁰/₀, $s = 1\cdot0954$, $174\cdot8\text{ g} = 3\cdot56\text{ Mol. } \Delta = 6^\circ58$.

t	μ_{Δ}	$\mu - \mu_{\Delta}$	D
0°	540·9	108·3	122·4
5	477·5	73·8	103·5
10	423·8	51·2	86·2
15	379·0	35·5	69·6
20	340·6	24·4	54·6
25	308·5	19·1	41·2
30	281·0	12·1	28·9
40	237·2	3·6	8·4
50	205·0	— 2·2	— 6·7

Ammoniumnitrat NH_4NO_3 (80).

5·975⁰/₀, $s = 1\cdot026$, $61\cdot29\text{ g} = 1\cdot532\text{ Mol. } \Delta = 2^\circ84$.

10°	452·4	22·6	40·0
20	354·1	10·9	25·6
30	287·9	5·2	13·4
40	239·8	1·0	3·5
50	205·6	— 2·8	— 3·9

Chlorkalium KCl (74·5).

10·23⁰/₀, $s = 1\cdot068$, $109\cdot2\text{ g} = 2\cdot93\text{ Mol. } \Delta = 5^\circ42$.

5°	519·8	31·5	87·7
10	454·8	20·2	75·6
15	405·3	9·2	61·8
20	362·8	2·2	49·3
25	326·4	1·2	37·8
30	299·0	— 5·9	27·4
40	252·5	— 11·7	9·9
50	215·1	— 12·3	3·2

Bromkalium KBr (119).

14·023%, $s = 1·109$, 155·51 g = 2·61 Mol., $\Delta = 4^{\circ}83$.

t	μ_{Δ}	$\mu - \mu_{\Delta}$	D
5°	501·1	50·2	78·6
10	439·7	35·3	65·3
20	353·4	11·6	41·7
30	291·3	1·8	22·0
40	243·8	— 3·0	6·0
50	209·1	— 6·3	— 6·0

Jodkalium KJ (166).

8·419%, $s = 1·0661$, 89·8 g = 1·082 Mol., $\Delta = 2·000$.

5°	516·1	35·2	34·5
10	450·2	24·8	28·7
15	399·2	15·3	23·4
20	354·8	10·2	18·3
25	316·0	11·6	13·7
30	285·8	7·3	9·8
40	238·3	2·5	2·5
50	203·7	— 0·9	— 3·0

Kaliumnitrat KNO₃ (101).

6·316%, $s = 1·040$, 65·68 g = 1·30 Mol., $\Delta = 2·41$.

10°	460·0	15·0	34·2
20	360·5	4·5	21·8
30	290·1	3·0	11·4
40	242·6	— 1·8	2·9
50	206·7	— 3·9	— 3·5

Ein Blick auf unsere Tabellen zeigt uns sofort, dass besonders bei den niedrigeren Temperaturen $\mu - \mu_{\Delta}$ immer erheblich kleiner als D ist, dass mit wachsender Temperatur diese beiden Grössen einander näher rücken und schliesslich gleich werden. Kommen irgendwo Abweichungen vor, so sind sie immer so unerheblich, dass sie vollständig innerhalb der Fehler-

grenzen liegen. Ist ja unsere Temperaturformel für die innere Reibung des Wassers nur angenähert richtig. Ferner müssen wir noch überlegen, dass auch unsere Lösungen selbst noch lange nicht das Ideal einer verdünnten Lösung repräsentieren. Enthält ja die KBr-Lösung 14⁰/₀ und die NH₄Br-Lösung sogar 16⁰/₀ an gelöster Substanz.

Alle Folgerungen, welche Sprung aus seinen Beobachtungen zieht, finden wir im Einklang mit unserer auf theoretischem Wege ermittelten Ungleichung. Als Typus der oben genannten Salzgruppe führt er das Chlorammonium an und stellt folgende drei Sätze auf:

»1. Bei niedrigen Temperaturen vermindert, bei höheren Temperaturen vergrößert das Chlorammonium die Zähigkeit des Wassers, und zwar beides in umso höherem Grade, als die Lösung concentrirter ist.

2. Die Temperatur, bei welcher Wasser und Salzlösung gleiche Zähigkeit zeigen, liegt umso höher, je geringer die Concentration der Lösung ist.

3. Es fällt das Minimum der Zähigkeit auf eine umso geringere Concentration, je höher die Temperatur ist.«

In der That folgt aus der rechten Seite unserer Ungleichung ohne weiters, dass die Verminderung der Zähigkeit bei niedrigeren Temperaturen, die Vermehrung derselben bei höheren umso grösser sein muss, je grösser Δ , d. h. die Concentration ist.

Bezüglich des zweiten Satzes haben wir zu untersuchen, für welche Temperaturen bei abnehmendem Δ die Differenz der inneren Reibung des Wassers und der Lösung Null wird. Vernachlässigen wir in unserer Ungleichung das Glied mit Δ^3 , so finden wir für den vorliegenden Fall

$$(21 \cdot 17 - 0 \cdot 8158t + 0 \cdot 00978t^2) \Delta - (0 \cdot 4079 - 0 \cdot 00978t) \Delta^2 = 0,$$

woraus folgt

$$\Delta = \frac{21 \cdot 17 - 0 \cdot 8158t + 0 \cdot 00978t^2}{0 \cdot 4079 - 0 \cdot 00978t} = 51 \cdot 9 - 0 \cdot 756t + 0 \cdot 0059t^2,$$

indem wir die höheren Glieder vernachlässigen können. Dieser Ausdruck nimmt mit wachsendem t bis gegen 64° beständig ab, was dem zweiten Satze von Sprung entspricht.

Suchen wir jene Beziehung zwischen t und Δ , für welche μ_Δ ein Minimum wird, so haben wir die Gleichung (1) nach Δ zu differenzieren und den Differentialquotienten gleich Null zu setzen. Also

$$\frac{d\mu_\Delta}{d\Delta} = f'(t) + \Delta f''(t) = 0,$$

indem wir die höheren Glieder wieder vernachlässigen können. Führen wir die Zahlenwerthe ein, so ergibt dies

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_\Delta}{d\Delta} = -21 \cdot 17 + 0 \cdot 8158 t - 0 \cdot 00978 t^2 + \\ + (0 \cdot 8158 - 0 \cdot 01956 t) \Delta = 0. \end{aligned}$$

Daraus folgt weiter

$$\Delta = 25 \cdot 95 - 0 \cdot 3778 t + 0 \cdot 00293 t^2.$$

Auch aus dieser Gleichung ergibt sich eine Abnahme des Δ mit wachsendem t bis gegen 64° , so dass auch der dritte Sprung'sche Satz in unserer Theorie enthalten ist.

Es bestätigt sich also unsere Ansicht von Neuem, dass der Zusatz des Gelösten die Energie des Lösungsmittels in der Weise erhöht, dass es die Wirkung hat, als würde die Temperatur des Lösungsmittels in entsprechender Weise gesteigert.

Von einem ganz anderen Standpunkt aus beurtheilt Arrhenius die innere Reibung der Lösungen. In seiner Abhandlung »Über die innere Reibung verdünnter, wässriger Lösungen«¹ sagt er: »Bei der Discussion der Verhältnisse, die bei der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten stattfinden, bin ich zu der Ansicht geführt worden, dass die Moleküle eines Elektrolyten von zwei verschiedenen Arten sind, active und inactive. (Die Moleküle eines Nichtelektrolyten sind dagegen alle inactiv.) Die activen Moleküle sind so constituirt, dass ihre Ionen dem von der Clausius-Williamson'schen Hypothese geforderten freien Bewegungszustand genügen, oder mit anderen Worten, die activen Moleküle sind faktisch als dissociirt anzusehen. Da die Reibung nach aller Wahrscheinlichkeit mit der Zusammengesetztheit der reibenden Theile wächst, so dürfte es nicht mehr

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, I, S. 285 ff.

befremdend erscheinen, dass active (d. h. in Ionen gespaltete) Moleküle unter Umständen eine kleinere Reibung erleiden, als inactive (nicht gespaltete). Wenn man näher nachsieht, so sind es auch nur diejenigen Salze, die am allerbesten leiten (d. h. die die relativ grösste Anzahl von activen Molekülen enthalten), welche die innere Reibung des Wassers verkleinern. In den Lösungen von diesen Salzen würde also eine so grosse Menge von activen Molekülen vorkommen, dass ihre verringernde Einwirkung auf die innere Reibung die vergrössernde Einwirkung der gleichzeitig vorkommenden inactiven Moleküle überwindet. Eine Stütze für diese Anschauung findet sich darin, dass auch Lösungen von diesen Salzen bei grösseren Concentrationen grössere innere Reibung als das Wasser selbst haben. Bei zunehmender Concentration wächst nämlich die Anzahl der inactiven Moleküle auf Kosten der activen.

Da alle Salze in äusserster Verdünnung in lauter active Moleküle zerfallen, so ist es nicht undenkbar, dass alle Salze (wenigstens diejenigen, deren Ionen ziemlich einfach sind) in äusserst kleinen Zusätzen die innere Reibung des Wassers verkleinern.«

Ich kann mich dieser Anschauung nicht anschliessen. Einmal, weil ich nicht einsehe, wesshalb der Einfluss des Gelösten verschiedener Natur sein soll, wenn die Molekeln als Ionen oder nicht dissociirt auftreten. Die Spaltung der Molekeln in Ionen hat lediglich den Erfolg, dass die Zahl der gelösten Molekeln vergrössert erscheint und daher ein dementsprechender Einfluss auf die verschiedenen Eigenschaften des Lösungsmittels (Gefrierpunkterniedrigung, Dampfspannungserniedrigung, osmotischer Druck etc.) ausgeübt wird. Wie mangelhaft die Unterscheidung von activen und inactiven Molekeln für den Fall der inneren Reibung ist, zeigt eine Anmerkung, welche Arrhenius in seiner Abhandlung S. 298 anbringt. Er sagt daselbst: »Ich habe gefunden, dass Lösungen in Äthylalkohol von kleinen Mengen von Methylalkohol, Aceton oder Äthyläther eine geringere innere Reibung als der Äthylalkohol selbst haben.« Nach unserer Betrachtungsweise kann uns ein derartiges Resultat nicht überraschen, da unsere Theorie mit der Dissociation gar nichts zu thun hat.

In zweiter Linie ist für mich das Verhalten der inneren Reibung der Lösungen bei höheren Temperaturen massgebend, Arrhenius Theorie nicht anzunehmen. Wären thatsächlich die sogenannten activen Molekeln die Ursache der Verminderung der inneren Reibung, so müsste das umso mehr der Fall sein, je höher die Temperatur der Lösung ist, da ja der Grad der Dissociation mit wachsender Temperatur zunimmt. Nun zeigt sich aber im Gegentheil, dass schon bei 50° die innere Reibung einer jeden Lösung grösser ist als jene des reinen Wassers bei derselben Temperatur.

Damit erscheint mir der Vorzug meiner Anschauungsweise zur Genüge klar gelegt.
