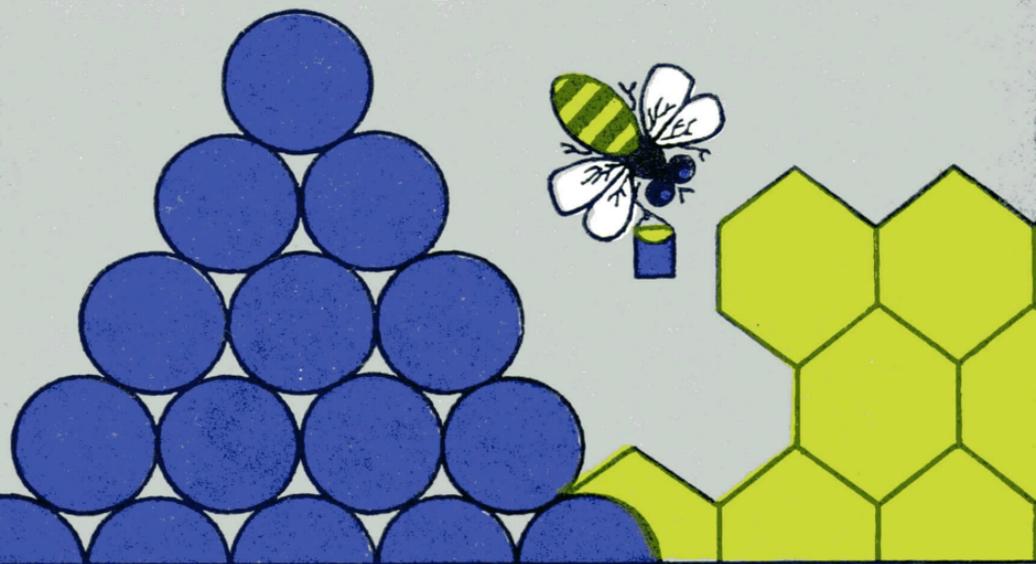


Physik für alle Band 2

L.D. Landau, A.I. Kitaigorodski



MOLEKÜLE

L.D.Landau
A.I.Kitaigorodski

MOLEKÜLE

Verlag MIR Moskau
Urania-Verlag
Leipzig • Jena • Berlin

Titel der Originalausgabe:

Л. Д. Ландау, А. И. Китайгородский

„Физика для всех“

Издательство „Наука“, Москва 1978 г.

Aus dem Russischen übersetzt und für die deutsche Ausgabe wissenschaftlich bearbeitet von Leo Korniljew

Gemeinschaftsausgabe des Verlages MIR Moskau
und des Urania-Verlages Leipzig/Jena/Berlin

Alle Rechte an dieser deutschsprachigen Ausgabe bei

Verlag MIR Moskau und Urania-Verlag Leipzig/Jena/Berlin

© Издательство „Наука“, Москва 1978 г.

© 1981 Verlag MIR Moskau und Urania-Verlag Leipzig/Jena/Berlin

1. Auflage

VLN 212-475/12/81 · LSV 110 9

Einband und Schutzumschlag: I. B. Krawzow

Satz und Druck: UdSSR

Best.-Nr.: 653 667 9

DDR 9,— M

Vorwort zur vierten Auflage

Dieses Buch trägt den Titel „Moleküle“. Viele Kapitel aus der zweiten Hälfte des früher erschienenen Buches „Physik für alle“ von L.D. Landau und A. I. Kitai-gorodski sind unverändert übernommen worden.

Vorliegender Band widmet sich den vielfältigen Aspekten der Lehre vom Stoffaufbau. Das Atom bleibt jedoch vorläufig das, was es für Demokrit gewesen ist: ein unteilbares Partikel. Auch die Molekülbewegung bleibt nicht unbeachtet, denn schließlich liegt diese dem heutigen Verständnis thermischer Erscheinungen zugrunde.

Unsere Kenntnisse vom Aufbau der Moleküle und ihrer Wechselwirkung miteinander haben seit dem Erscheinen der früheren Auflagen von „Physik für alle“ erheblich zugenommen. Zwischen den Problemen der Molekularstruktur des Stoffs und seinen Eigenschaften wurden viele Brücken geschlagen, was mich veranlaßt hat, neues, umfangreiches Material in dieses Buch aufzunehmen.

Mir scheint, es ist schon längst an der Zeit, in den Lehrbüchern auch kompliziertere Moleküle als die des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Kohlendioxids zu behandeln. Bis zum heutigen Tag halten es die Verfasser der meisten Physik-Lehrbücher leider nicht für erforderlich, kompliziertere Atomkombinationen zu erläutern. Dabei haben sich die Makromoleküle in Gestalt vielfältiger synthetischer Werkstoffe einen festen Platz in unserem Alltag erobert! Es entstand die Molekular-

biologie, die die Lebenserscheinungen in der Sprache der Eiweiß- und Nukleinsäuremoleküle erklärt.

Die Probleme chemischer Reaktionen werden ebenfalls gewöhnlich nicht berührt. Dabei geht es doch hier um den physikalischen Prozeß des Zusammenstoßens von Molekülen und ihre hierdurch bewirkte Umstrukturierung. Wieviel einfacher lassen sich Kernreaktionen erklären, wenn der Leser das analoge Verhalten der Moleküle bereits kennt.

Bei der Überarbeitung des Buches hat es sich als zweckmäßig erwiesen, einige Abschnitte des bereits erschienenen Buches „Physik für alle“ in die anschließenden Bände zu übernehmen.

So haben wir uns entschlossen, den Schall im Kapitel der Molekularmechanik nur kurz abzuhandeln. Ebenso erschien es zweckmäßig, die Besonderheiten der Wellenbewegung bis zur Behandlung der elektromagnetischen Erscheinungen zurückzustellen.

Insgesamt vermitteln die vier Bände der neuen Auflage „Physik für alle“ („Physikalische Körper“, „Moleküle“, „Elektronen“, „Photonen und Kerne“) die Grundlagen der Physik.

April 1978

A. I. Kitaigorodski

Inhalt

Vorwort zur vierten Auflage 5

1. Bausteine des Weltgebäudes 10

Die Elemente 10. Atome und Moleküle 12. Was ist Wärme? 18. Die Energie bleibt stets erhalten 21. Ein wenig Geschichte 24.

2. Stoffstruktur 29

Intramolekulare Bindungen 29. Das physikalische und das chemische Molekül 35. Wechselwirkungen von Molekülen 36. Wie sieht die Wärmebewegung aus? 38. Die Kompressibilität von Körpern 41. Oberflächenkräfte 44. Kristalle und ihre Form 49. Kristallstruktur 56. Polykristalline Stoffe 71.

3. Temperatur 74

Thermometer 74. Die Theorie des idealen Gases 82. Das Avogadro'sche Gesetz 86. Die Geschwindigkeiten der Moleküle 88. Wärmedehnung 91. Wärmekapazität 92. Wärmeleitfähigkeit 96. Konvektion 100.

4. Stoffzustände 104

Eisener Dampf und feste Luft 104. Sieden 105. Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck 107. Verdunstung 111. Die kritische Temperatur 114. Erzeugung tiefer Temperaturen 119. Unterkühlter Dampf und überhitzte Flüssigkeit 121. Schmelzen 123. Wie man einen Kristall züchtet 127. Der Einfluß des Drucks auf die Schmelztemperatur 137. Verdampfung von Festkörpern 139. Der Tripelpunkt 140. Dieselben Atome, aber verschiedene Kristalle 144. Eine erstaunliche Flüssigkeit 150.

5. Lösungen 154

Was ist eine Lösung? 154. Lösungen von Flüssigkeiten und Gasen 155. Feste Lösungen 157. Wie erstarren

8 Inhalt

Lösungen! 159. Wenn Lösungen sieden 162. Wie lassen sich Verunreinigungen aus Flüssigkeiten entfernen! 164. Reinigung von Festkörpern 168. Adsorption 169. Osmose 172.

6. Molekularmechanik 175

Reibungskräfte 175. Die innere Reibung in Flüssigkeiten und Gasen 180. Widerstandskräfte bei hohen Geschwindigkeiten 183. Die Stromlinienform 186. Wenn die Viskosität verschwindet 189. Plastizität 195. Versetzungen 195. Härte 203. Schallschwingungen und Wellen 205. Hörbarer und unhörbarer Schall 215.

7. Umwandlung von Molekülen 218

Chemische Reaktionen 218. Verbrennung und Explosion 222. Motoren auf der Basis von Molekülumwandlungen 229.

8. Die Gesetze der Thermodynamik 239

Energieerhaltung in der Sprache der Moleküle 239. Wie kann Wärme in Arbeit verwandelt werden! 242. Entropie 245. Fluktuationen 250. Wer entdeckte die Gesetze der Thermodynamik! 252.

I. Bausteine des Weltgebäudes

Die Elemente

Woraus ist die Welt aufgebaut, die uns umgibt? Erste Antworten auf diese Frage — soweit sie uns überliefert sind — entstanden im alten Griechenland vor über 25 Jahrhunderten.

Auf den ersten Blick muten diese Antworten seltsam an, und wir müßten viel Papier darauf verwenden, wollten wir dem Leser die Logik der Weisen des Altertums verständlich machen. So behauptete Thales, der Ursprung alles Seienden sei das Wasser, Anaximenes hielt die Luft für den Urstoff, und Heraklit ernannte das Feuer zum Prinzip des Seienden.

Die Unvereinbarkeit derartiger Erklärungen veranlaßte spätere griechische Philosophen, übersetzt „Freunde der Weisheit“, die Anzahl der Urstoffe oder, wie man sie in der Welt des Altertums nannte, der Elemente zu vergrößern. Empedokles sah in den vier Elementen Erde, Wasser, Luft und Feuer den Urgrund aller Dinge. Endgültige Korrekturen an dieser Lehre erfolgten durch Aristoteles.

Ihm zufolge bestanden alle Körper aus ein und demselben Stoff, der jedoch verschiedene Eigenschaften annehmen kann. Zu diesen nichtstofflichen Eigenschaftselementen zählen die vier Elemente Kälte, Wärme, Feuchtigkeit und Trockenheit. Zu Paaren vereinigt und dem Stoff verliehen bilden die Aristotelischen Eigenschaftselemente die Elemente des Empedokles. So ergibt trockener und kalter Stoff die Erde, trockener und heißer Stoff das Feuer, feuchter und kalter Stoff das Wasser und feuchter und heißer Stoff die Luft.

Den vier Eigenschaftselementen wurde noch eine „göttliche Quintessenz“ hinzugefügt. Sie sollte so etwas wie ein „Koch im Rang eines Gottes“ sein und die verschiedenen Eigenschaftselemente vereinen. Damit wurden mögliche Zweifel von vornherein beseitigt.

Lange Zeit jedoch, bis ins 18. Jahrhundert hinein, wagte niemand zu zweifeln oder Fragen zu stellen. Die Kirche hatte Aristoteles' Lehre anerkannt, und Zweifel an ihrer Richtigkeit waren Ketzerei.

Der Alchemie haben wir es zu verdanken, daß dennoch Zweifel aufkamen. Bereits in weit zurückliegenden Zeiten, in die wir beim Lesen alter Handschriften einen Blick werfen können, wußte der Mensch, daß alle ihn umgebenden Körper verwandlungsfähig sind. Solche Erscheinungen wie die Verbrennung, das Rösten von Erz, das Legieren von Metallen waren wohlbekannt.

Anscheinend widersprach diese Erkenntnis nicht der Lehre von Aristoteles. Bei jeder Umwandlung ändert sich sozusagen die „Dosierung“ der Elemente. Besteht nun die ganze Welt aus lediglich vier Elementen, dann müßten die Umwandlungsmöglichkeiten der Körper sehr groß sein. Es kam nur darauf an, das Geheimnis zu lüften, das aus einem beliebigen Körper beliebige andere Körper entstehen läßt.

Wie verlockend schien die Vorstellung, Gold zu „machen“ oder den berühmten „Stein der Weisen“ zu finden, der seinem Besitzer Reichtum, Macht und ewige Jugend verlieh. Die Wissenschaft vom Goldmachen, von der Herstellung des Steins der Weisen und von der Verwandlung der Körper ineinander hatten die alten Araber Alchemie genannt.

Jahrhundertlang bemühten sich die Menschen, dieses Problem zu lösen. Den Alchemisten gelang es zwar nicht, Gold zu machen oder den Stein der Weisen zu finden, aber sie sammelten viele verwertbare Erkenntnisse über die Umwandlung der Körper. Diese Fakten

sprachen schließlich das Todesurteil über die Alchemie. Im 17. Jahrhundert wußte man bereits, daß die Anzahl der Grundstoffe, also der Elemente, die Zahl vier bei weitem übertrifft. Quecksilber, Blei, Schwefel, Gold und Antimon waren Stoffe, die sich nicht zerlegen ließen. Die Behauptung, diese Stoffe seien aus Elementen aufgebaut, konnte nicht länger aufrechterhalten werden. Im Gegenteil, sie mußten zu den Elementen der Welt gezählt werden.

1661 erschien in England Robert Boyles Buch „Der skeptische Chemiker“. Hier finden wir eine gänzlich neue Definition des Elements. Es ist nicht länger das unfaßbare, geheimnisvolle, unstoffliche Element der Alchemisten. Das Element ist von nun an ein Stoff, Bestandteil eines Körpers.

Diese Feststellung wird auch von der Definition des Begriffs „Element“, wie wir ihn heute kennen, gedeckt.

Boyles Verzeichnis der Elemente war nicht sehr umfangreich. Seiner Liste hatte er noch das Feuer hinzugefügt. Die Vorstellungen von Eigenschaftselementen blieben auch nach Boyle noch bestehen. Selbst im Verzeichnis des Franzosen Lavoisier (1743 bis 1794), den man als Begründer der Chemie ansieht, finden sich neben wirklichen Elementen auch unwägbare Elemente, die „Fluide“ Wärme und Licht.

In der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts waren 15 Elemente bekannt, gegen Ende dieses Jahrhunderts wuchs ihre Zahl auf 35. Davon waren lediglich 23 wirkliche Elemente, die übrigen entweder nicht existierende Elemente oder Stoffe wie Ätznatron und Ätzkali, die sich später als zusammengesetzte Stoffe erwiesen.

In der Mitte des 19. Jahrhunderts wurden in chemischen Handbüchern bereits über 50 nicht zerlegbare Stoffe beschrieben.

Den Anstoß für die bewußte Suche nach noch nicht entdeckten Elementen gab das Mendelejewsche Perioden-

system der Elemente, auf das wir an späterer Stelle zurückkommen. Hier sei nur erwähnt, daß der große russische Chemiker anhand seines Periodensystems feststellen konnte, wie noch nicht entdeckte Elemente aufgespürt werden können.

Anfang des 20. Jahrhunderts waren fast alle in der Natur vorkommenden Elemente entdeckt.

Atome und Moleküle

Vor rund 2000 Jahren schrieb der römische Dichter Lucretius Carus das philosophische Lehrgedicht „De rerum natura“ („Von der Natur der Dinge“). In klangvollen Versen gibt Lucretius eine Darstellung der epikureischen Naturphilosophie, insbesondere des Atomismus, den er mit Epikur unter Rekurs auf Demokrit erneuert.

Von welchen Auffassungen wird hier berichtet? Es handelt sich um die Lehre von den kleinsten unsichtbaren Partikeln, aus denen unsere Welt aufgebaut ist. Demokrit beobachtete verschiedene Erscheinungen und versuchte, diese zu erklären.

Betrachten wir uns das Wasser genauer. Bei starker Erwärmung verwandelt es sich in unsichtbaren Dampf und verflüchtigt sich. Wie läßt sich das erklären? Zweifelloso steht diese Eigenschaft des Wassers mit seinem inneren Aufbau in Verbindung.

Oder warum spüren wir den Duft von Blumen aus der Entfernung?

Demokrit setzte sich mit solchen und ähnlichen Fragen auseinander und gelangte zu der Überzeugung, daß uns die Körper nur kompakt erscheinen, in Wahrheit aber aus kleinsten Partikeln bestehen. Bei den verschiedenen Körpern haben diese Partikeln unterschiedliche Formen, sind jedoch so klein, daß sie mit

bloßem Auge nicht zu erkennen sind. Deshalb erscheint uns jeder Körper kompakt.

Diese kleinsten unteilbaren Partikeln, aus denen das Wasser und alle übrigen Körper bestehen, nannte Demokrit „Atome“ (Unteilbare).

Diese erstaunliche Vermutung altgriechischer Denker vor 24 Jahrhunderten geriet später für lange Zeit in Vergessenheit. Mehr als tausend Jahre herrschte in der wissenschaftlichen Welt die irrige Lehre des Aristoteles. Mit seiner Behauptung, alle Stoffe könnten sich beliebig ineinander umwandeln und jeder Körper könne bis ins Unendliche geteilt werden, verneinte Aristoteles die Existenz der Atome.

1647 veröffentlichte der Franzose Pierre Gassend ein Buch, in dem er Aristoteles' Lehre kühn verneinte und die Auffassung vertrat, alle Stoffe der Welt bestünden aus unteilbaren Partikeln, den Atomen. Die Atome aber unterschieden sich voneinander in Form, Größe und Masse. Gassend entwickelte die Lehren der alten Atomisten weiter und erklärte, wie Millionen verschiedenartiger Körper in der Natur entstehen. Er vertrat die Ansicht, daß es dazu keiner großen Anzahl verschiedener Atome bedürfe. Ein Atom sei schließlich nichts anderes als das Baumaterial für ein Haus. Und nur aus drei Arten von Baumaterialien, nämlich aus Backsteinen, Brettern und Balken, läßt sich eine ungeheuer große Anzahl unterschiedlichster Häuser errichten. Genauso vermag die Natur aus einigen Dutzend verschiedener Atome Tausende unterschiedlicher Körper zu schaffen. Dabei verbinden sich verschiedene Atome in jedem Körper zu kleinen Gruppen, die Gassend als „Moleküle“, d. h. „kleine Massen“ (vom lateinischen „moles“, Masse), bezeichnete. Die Moleküle verschiedener Körper sollten sich voneinander durch Anzahl und Art („Sorte“) der in ihnen enthaltenen Atome unterscheiden.

Es ist einleuchtend, daß sich aus einigen Dutzend verschiedener Atome sehr viele verschiedene Atomkombinationen, d. h. Moleküle, herstellen lassen. Aus diesem Grund ist die Vielfalt der uns umgebenden Körper so groß.

Vieles in Gassends Auffassungen war freilich noch fehlerhaft. So glaubte er, es gäbe besondere Atome für Wärme, Kälte, Geschmack und Geruch. Ebenso wie seine Zeitgenossen vermochte er sich nicht völlig vom Einfluß des Aristoteles frei zu machen und akzeptierte dessen nichtstoffliche Elemente.

Erst M. W. Lomonossow, der große Aufklärer und Begründer der Wissenschaft in Rußland, äußerte in seinen Werken folgende, sehr viel später experimentell bestätigte Gedanken. Er schreibt, daß ein Molekül sowohl homogen als auch inhomogen sein kann. Im ersten Fall vereinigt das Molekül gleichartige Atome, im zweiten dagegen besteht es aus Atomen, die sich voneinander unterscheiden. Ist ein Körper nur aus gleichartigen Molekülen aufgebaut, so handelt es sich um einen einfachen Körper. Besteht ein Körper dagegen aus Molekülen mit verschiedenen Atomen, so bezeichnet Lomonossow diesen als „gemischten Körper“.

Heute wissen wir, daß die unterschiedlichen Körper in der Natur genau diesen Aufbau haben. Nehmen wir als Beispiel etwa das Gas Sauerstoff; jedes seiner Moleküle enthält je zwei gleiche Sauerstoffatome. Es handelt sich um das Molekül eines einfachen Stoffes. Sind die molekülbildenden Atome indes verschieden, dann handelt es sich bereits um eine „gemischte“, d. h. zusammengesetzte, chemische Verbindung. Ihre Moleküle bestehen aus den Atomen derjenigen chemischen Elemente, die Bestandteil der betreffenden Verbindung sind.

Man kann es auch anders formulieren: Jeder einfache Stoff ist aus Atomen eines chemischen Elements

aufgebaut; ein zusammengesetzter Stoff enthält Atome zweier oder mehrerer Elemente.

Viele Wissenschaftler sprachen von Atomen und bewiesen anhand logischer Argumente deren Existenz. Jedoch erst der Engländer Dalton (1766 bis 1844) hat die Atome in die Wissenschaft eingeführt und sie zum Forschungsgegenstand gemacht. Dalton bewies, daß es chemische Gesetzmäßigkeiten gibt, die sich nur durch die Existenz von Atomen erklären lassen.

Nach Dalton hatten die Atome einen festen Platz in der Wissenschaft gefunden. Trotzdem fanden sich noch sehr viel später Wissenschaftler, die „nicht an die Atome glaubten“. Noch am Ende des vorigen Jahrhunderts gab es Leute, die schrieben, man werde die Atome in einigen Jahrzehnten „nur noch im Staub der Bibliotheken“ finden können.

Heute klingt das lächerlich. Wir wissen über so viele Einzelheiten aus dem „Leben“ der Atome, daß ein Zweifel an ihrer Existenz einem Zweifel an der Existenz des Schwarzen Meeres gleichkäme.

Von Chemikern wurden die relativen Massen der Atome bestimmt. Anfangs hatte man als Einheit der Atommasse die Masse eines Wasserstoffatoms gewählt. Die relative Atommasse von Stickstoff war ungefähr 14, die von Sauerstoff ungefähr 16 und die von Chlor ungefähr 35,5. Später legte man die relativen Einheiten der Atommasse etwas anders fest; dem natürlichen Sauerstoff wurde die Massenzahl 16,0000 zugeordnet, die relative Atommasse des Wasserstoffs betrug jetzt 1,008.

Interessant waren aber nicht nur die relativen Massen der Atome, sondern auch deren absolute Massenwerte. Dafür genügt die Messung der absoluten Masse einer beliebigen Atomart. Heutzutage hat man sich für Kohlenstoff als Ausgangsbasis entschieden. Bis heute zeigt der Forscher ein gewisses Mißtrauen in bezug auf die Messungen der absoluten Atommassen und ver-

fährt wie folgt. Er setzt die Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C exakt gleich 12 Einheiten der Atommasse m_A . Ohne Berücksichtigung der Meßgenauigkeit für absolute Atommassen gilt dann

$$m_A = 1,662 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Auf jeden Fall weicht diese Zahl nicht sehr vom wahren Wert ab. Allerdings ist dies wohl übertriebene Vorsicht, da die heute erreichte Genauigkeit ungefähr ein millionstel Teil ist. 1875 kannte man m_A nur mit einer Genauigkeit in der Größenordnung von 30 %.

Wie aber wird die Masse eines Atoms in Gramm gemessen? Selbstverständlich nicht mit einer Waage. Schon vor 100 Jahren benutzten die Physiker dafür indirekte Meßverfahren, die ein zuverlässiges Ergebnis garantieren. Ganz ohne Wägung geht es allerdings nicht! Nur wird nicht ein Atom, sondern eine feste Kugel aus Kohlenstoff ^{12}C auf die Waage gelegt. (In Wirklichkeit ist das Verfahren natürlich komplizierter, doch es kommt uns darauf an, den Grundgedanken der Messung zu erläutern, und wir hoffen, daß der informierte Leser uns die Vereinfachung nachsehen wird.) Sind die Masse der Kugel und ihre Größe bekannt, so kann ihre Dichte bestimmt werden. Die Kugel muß aus einem idealen Kristall bestehen. Das ist nicht so einfach, aber unter Anstrengung erreichbar. Nun kann man annehmen, daß die experimentell ermittelte Dichte ρ durch folgende Gleichung angegeben wird:

$$\rho = \frac{Zm_A}{V}.$$

Hierin ist V das Volumen einer Elementarzelle des Kristalls und Z die Anzahl der auf eine Zelle entfallenden Atome (siehe S. 64). Die beiden vorgenannten Größen werden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt; davon wird im vierten Band die Rede sein.

Man möge mir diesen Vorgriff nicht anlasten. Ein Buch über Physik sollte man mindestens zweimal lesen.

Nach diesem Verfahren nun gelingt es, die atomare Masseneinheit mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Die Zahl, die gegenwärtig als gesichert gilt, lautet:

$$m_A = (1,66043 \pm 0,00031) \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Haben Sie eine Vorstellung davon, wie klein diese Zahl ist? Stellen Sie sich einmal vor, Sie verlangen jedem Menschen auf dem Erdball je eine Milliarde Moleküle ab. Wieviel Stoff werden Sie erhalten? Einige milliardstel Gramm!

Ein anderer Vergleich: Der Erdball ist im Verhältnis zu einem Apfel sovielmal schwerer wie dieser im Verhältnis zu einem Wasserstoffatom.

Der reziproke Wert der Masseneinheit des Atoms heißt Avogadro-Konstante:

$$N_A = \frac{1}{m_A} = 6,0220943 \cdot 10^{23}.$$

Diese riesige Zahl hat folgenden Sinn. Wir nehmen von einem Stoff so viel, daß die Anzahl Gramm der relativen Masse eines Atoms oder Moleküls M entspricht, d. h. zum Beispiel 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C (oder, knapper formuliert, „ein Mol Stoff“). Dann ist die Anzahl von Kohlenstoffatomen in 12 g Kohlenstoff, aber auch die Anzahl von Atomen, Molekülen oder beliebiger anderer in einem Mol vereinigter Partikeln gleich

$$\frac{M}{M m_A} = N_A,$$

d. h. gleich der Avogadro-Konstante.

Die Physiker haben es lange Zeit nicht für notwendig erachtet, den Begriff „Stoffmenge“ zu benutzen. Solange wir es nur mit Atomen und Molekülen zu tun hatten, war die Definition des Mols als der in Gramm

ausgedrückten relativen Molekülmasse (relative Atommasse) vollauf befriedigend.

Dann aber kamen Ionen, Elektronen, Mesonen usw. auf. Es erwies sich als umständlich, eine Ansammlung von Partikeln durch ihre Masse zu kennzeichnen. So entstand die Einheit der Stoffmenge, das Mol. Wenn wir von „einem Mol Elektronen“, „einem Mol Bleiatomkernen“ oder „einem Mol π -Mesonen“ sprechen, meinen wir jetzt nicht die Masse dieser Partikeln (die, wie Sie später erfahren werden, von deren Geschwindigkeit abhängt), sondern nur ihre Anzahl. Die alte Definition des Mols bleibt jedoch in Kraft, weil N_A beliebiger Atome oder Moleküle praktisch eine Masse besitzt, die gleich der in Gramm angelegenen Atom- oder Molekülmasse ist. Auch die Avogadro-Konstante hat ihren Sinn nicht geändert, sondern jetzt nur die Bezeichnung „mol⁻¹“ erhalten.

Was ist Wärme!

Wodurch unterscheidet sich ein heißer Körper von einem kalten? Noch Anfang des 19. Jahrhunderts lautete die Antwort: Ein heißer Körper enthält mehr Wärmestoff (oder caloricum) als ein kalter. Genauso wie eine Suppe salziger schmeckt, wenn sie mehr Salz enthält. Aber was ist Wärmestoff? Die Antwort lautete: „Wärmestoff ist Wärmematerie, Urfeuer.“ Geheimnisvoll und unverständlich. Vergleichbar mit der Antwort, die Fritz Reuter seinen berühmten Inspektor Bräsig auf die Frage, woher denn die Armut komme, geben läßt: „Die Armut kommt von der poverty!“

Neben der Theorie des Wärmestoffs existierte bereits seit langem eine andere Auffassung von der Natur der Wärme, die von vielen hervorragenden Wissenschaftlern des 16. bis 18. Jahrhunderts mit großer Eloquenz verteidigt wurde.

Francis Bacon schreibt in seinem Buch „Novum organon scientiarum“: „Die Wärme selbst ist ihrem Wesen nach nichts anderes als Bewegung ... Wärme besteht in wechselnder Bewegung der kleinsten Teilchen der Körper.“

Robert Hooke stellte in seinem Buch „Micrographia, or some physiological descriptions of minute bodies“ fest: „Wärme ist die ununterbrochene Bewegung der Teilchen eines Körpers ... Es gibt keinen Körper, dessen Teilchen sich in Ruhe befänden.“

Besonders klare Aussagen der gleichen Art finden wir bei Lomonossow (1745) in seiner Arbeit „Über die Ursachen von Wärme und Kälte“. In diesem Werk wird die Existenz des Wärmestoffs verneint und davon gesprochen, daß „die Wärme in der inneren Bewegung der eigenen Materie besteht“.

Sehr anschaulich hat es Rumford Ende des 18. Jahrhunderts ausgedrückt: „Ein Körper ist um so heißer, je intensiver sich die Teilchen bewegen, aus denen er aufgebaut ist, etwa so, wie eine Glocke um so lauter läutet, je stärker sie schwingt.“ In diesen bemerkenswerten Vermutungen, die ihrer Zeit weit vorauseilten, liegen die Grundlagen unserer heutigen Auffassung von der Natur der Wärme verborgen.

Zuweilen gibt es ruhige, klare Tage. Die kleinsten Blättchen an den Bäumen sind in Unbeweglichkeit erstarrt; nicht der leiseste Hauch trübt die Wasseroberfläche. Alles, was uns umgibt, steht still in strenger feierlicher Unbeweglichkeit. Die sichtbare Welt befindet sich in Ruhe. Was aber geschieht währenddessen in der Welt der Atome und Moleküle?

Die heutige Physik weiß viel darüber zu berichten. Niemals — unter welchen Bedingungen auch immer — hört die unsichtbare Bewegung der Teilchen auf, aus denen die Welt besteht.

Warum sind diese Bewegungen für uns unsichtbar?

Die Teilchen bewegen sich, doch der Körper befindet sich in Ruhe. Wie ist das möglich?

Haben Sie schon einmal einen Mückenschwarm beobachtet? Wenn Windstille herrscht, scheint der Schwarm in der Luft zu hängen. Doch im Inneren des Schwarms herrscht intensive Bewegung. Hunderte von Insekten schwirren in einem Augenblick nach rechts, Hunderte nach links. Der Schwarm als Ganzes hat jedoch Lage und Form nicht verändert.

Die unsichtbare Bewegung der Atome und Moleküle trägt eben diesen chaotischen ungeordneten Charakter. Wenn die einen Moleküle ein bestimmtes Volumen verlassen haben, so wird ihr Platz von anderen eingenommen. Da sich aber die Neuankömmlinge nicht von den Molekülen unterscheiden, die ihren Platz verließen, bleibt der Körper unverändert. Die ungeordnete chaotische Bewegung der Teilchen ändert nicht die Eigenschaften der sichtbaren Welt.

Man könnte fragen, ob nicht im Grunde alles ein Streit um des Kaisers Bart ist. Warum sollten diese, meinethalben sogar schönen Überlegungen beweiskräftiger sein als die Theorie vom Wärmestoff? Hat man denn die ewige Wärmebewegung der Stoffpartikeln je gesehen?

Die Wärmebewegung von Partikeln ist bereits unter einem einfachen Mikroskop sichtbar. Als erster hat der englische Botaniker Brown (1773 bis 1858) diese Erscheinung vor über 100 Jahren beobachtet. Als er die innere Struktur einer Pflanze unter dem Mikroskop untersuchte, bemerkte er, daß sich winzige, im Pflanzensaft schwimmende Stoffpartikeln unaufhörlich in alle möglichen Richtungen bewegen. Brown wollte nun herausfinden, welche Kräfte die Teilchen zu ihren Bewegungen veranlaßten. Möglicherweise waren es Lebewesen? Als nächstes betrachtete er feinste in Wasser aufgeschwemmte Tonpartikeln unter dem Mikroskop. Doch

auch diese zweifellos unbelebten Partikeln befanden sich nicht in Ruhe, sondern waren von unaufhörlicher chaotischer Bewegung erfaßt. Je kleiner die Teilchen waren, um so rascher bewegten sie sich. Brown beobachtete seinen Wassertropfen sehr lange, doch die Bewegung der Teilchen hörte nicht auf. Es war, als würden sie ständig von unsichtbaren Kräften gestoßen.

Diese sogenannte Brownsche Bewegung ist nichts anderes als die Wärmebewegung. Die Wärmebewegung ist großen und kleinen Partikeln, Molekülaggagaten, einzelnen Molekülen und Atomen eigen.

Die Energie bleibt stets erhalten

Die Welt besteht also aus bewegten Atomen. Die Atome besitzen eine Masse, und ein in Bewegung befindliches Atom besitzt kinetische Energie. Gewiß, die Atommasse ist unvorstellbar klein; darum muß auch seine Energie winzig sein; aber es gibt ja Milliarden und Abermilliarden von Atomen.

Wir sprachen bereits vom Energieerhaltungssatz, jedoch nicht vom universellen Erhaltungssatz. Impuls und Moment blieben im Versuch erhalten, die Energie dagegen nur im Idealfall, wenn keine Reibung auftrat. In Wirklichkeit jedoch nahm die Energie stets ab.

Allerdings haben wir noch nichts über die Energie der Atome gesagt. Ein logischer Gedanke entsteht: Dort, wo wir auf den ersten Blick eine Verminderung der Energie feststellten, mußte diese auf eine für das Auge nicht wahrnehmbare Weise auf die Atome des Körpers übertragen worden sein.

Die Atome gehorchen den Gesetzen der Mechanik. Freilich ist ihre Mechanik etwas eigenartig (davon wird in einem anderen Band die Rede sein), doch ändert das nichts daran, daß sich die Atome in bezug auf den

Erhaltungssatz für die mechanische Energie von großen Körpern um keinen Deut unterscheiden.

Demzufolge wird die vollständige Erhaltung der Energie nur dann nachzuweisen sein, wenn neben der mechanischen Energie eines Körpers auch seine innere Energie sowie die Energie seiner Umgebung berücksichtigt werden. Nur in diesem Fall gewinnt der Energieerhaltungssatz Universalität.

Woraus setzt sich die vollständige Energie eines Körpers zusammen? Ihre erste Komponente haben wir bereits genannt: Es ist die Summe der kinetischen Energie aller seiner Atome. Allerdings dürfen wir nicht außer acht lassen, daß die Atome miteinander in Wechselwirkung stehen. Deshalb kommt die potentielle Energie dieser Wechselwirkung noch hinzu. Die volle Energie eines Körpers ist somit gleich der Summe der kinetischen Energie seiner Partikeln und der potentiellen Energie ihrer Wechselwirkung.

Die mechanische Energie eines Körpers insgesamt ist nur ein Teil der vollen Energie. Denn wenn sich ein Körper in Ruhe befindet, so halten doch seine Moleküle nicht in ihrer Bewegung inne und hören nicht auf, miteinander in Wechselwirkung zu treten. Die Energie der Wärmebewegung der Partikeln, die bei einem ruhenden Körper nach wie vor vorhanden ist, und die Wechselwirkungsenergie der Partikeln bilden die innere Energie des Körpers. Deshalb ist die vollständige Energie eines Körpers gleich der Summe aus mechanischer und innerer Energie.

Bestandteil der mechanischen Energie eines Körpers als Ganzem ist auch die Gravitationsenergie, d. h. die potentielle Energie der Wechselwirkung der Partikeln des Körpers mit dem Erdball.

Bei Berücksichtigung der inneren Energie ist kein „Verschwinden“ von Energie mehr festzustellen. Wenn

wir die Welt in vielmillionenfacher Vergrößerung betrachten, erblicken wir ein Bild von seltener Harmonie. Da gibt es keine Verluste von mechanischer Energie, sondern nur deren Umwandlung in innere Energie des Körpers oder seiner Umgebung. Arbeit soll verschwunden sein? Nein! Die Energie wurde auf die Beschleunigung der Relativbewegung von Molekülen bzw. auf die Veränderung ihrer wechselseitigen Lage verwendet.

Moleküle gehorchen dem Erhaltungssatz für die mechanische Energie. In der Welt der Moleküle gibt es keine Reibungskräfte; die Welt der Moleküle wird durch Übergänge von potentieller Energie in kinetische und umgekehrt bestimmt. Nur in der groben Welt der großen Dinge, die keine Moleküle wahrnimmt, „verschwindet“ die Energie.

Wo immer mechanische Energie ganz oder teilweise „verschwindet“, nimmt um genau den gleichen Betrag die innere Energie der Körper und ihrer Umgebung zu, die an der betreffenden Erscheinung beteiligt sind. Anders ausgedrückt, geht die mechanische Energie ohne Verluste in Energie der Moleküle oder Atome über.

Der Energieerhaltungssatz ist der „pingeligste“ Buchhalter der Physik. Bei jeder Erscheinung müssen sich „Soll“ und „Haben“ exakt ausgleichen. Sollte dies bei einem konkreten Versuch einmal nicht der Fall sein, dann heißt dies nur, daß unserer Aufmerksamkeit etwas Wichtiges entgangen ist. Der Energieerhaltungssatz wirkt in diesem Fall wie ein Signal: Versuch wiederholen, Meßgenauigkeit erhöhen, Verlustursache ermitteln! Auf diesem Weg sind die Physiker wiederholt zu neuen wichtigen Entdeckungen gelangt und haben sich immer wieder davon überzeugt, daß der Energieerhaltungssatz mit absoluter Strenge gilt.

Ein wenig Geschichte

Der Energieerhaltungssatz konnte erst formuliert werden, nachdem die Vorstellungen von der mechanischen Natur der Wärme hinreichend klargeworden waren, und die Technik das praktische bedeutsame Problem von der Äquivalenz zwischen Wärme und Arbeit auf die Tagesordnung gesetzt hatte.

Der erste Versuch zur Ermittlung der quantitativen Beziehung zwischen Wärme und Arbeit wurde durch den bekannten Physiker Benjamin Thompson Graf von Rumford (1753 bis 1814) unternommen. Dieser bemerkte, daß beim Bohren von Kanonenrohren Wärme freigesetzt wird. Wie könnte diese Wärmemenge abgeschätzt werden? Was wäre als Maß der Wärme geeignet? Rumford kam der Gedanke, die beim Bohren geleistete Arbeit zur Erwärmung einer bestimmten Wassermenge um eine bestimmte Anzahl von Grad ins Verhältnis zu setzen. Bei dieser Untersuchung wurde wohl erstmals deutlich, daß Wärmemenge und Arbeit eine gemeinsame Maßeinheit haben müssen. Seine praktische Durchsetzung wurde allerdings erst mit der Einführung des SI Wirklichkeit, das für Arbeit, Energie und Wärmemenge die Maßeinheit Joule (J) festlegt. Bei der Untersuchung thermischer Erscheinungen wird jedoch oft noch die traditionelle Einheit Kalorie benutzt ($1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$).

Der nächste Schritt auf dem Wege zum Energieerhaltungssatz bestand in der Feststellung, daß das Verschwinden von Arbeit vom Auftreten einer proportionalen Wärmemenge begleitet wird. Damit war das gemeinsame Maß für Wärme und Arbeit gefunden.

Die erste Definition des sogenannten mechanischen Wärmeäquivalents gab der französische Physiker Sadi Carnot (1796 bis 1832). Als der Gelehrte im Alter von 36 Jahren starb, hinterließ er ein Manuskript, das erst

50 Jahre später veröffentlicht werden sollte. Carnots Entdeckung blieb also unbekannt und hatte keinen Einfluß auf die Entwicklung der Wissenschaft. Carnot hatte in seiner Arbeit berechnet, daß das Heben von 1 m^3 Wasser auf eine Höhe von 1 m ebensoviel Energie erfordert wie die Erwärmung von 1 kg Wasser um 2,7 K (die richtige Zahl ist 2,3 K).

1842 veröffentlichte Julius Robert von Mayer (1814 bis 1878), Arzt und Physiker, seine erste Arbeit. Obwohl Mayer die uns heute geläufigen physikalischen Begriffe gänzlich anders bezeichnet, führt uns die aufmerksame Lektüre seiner Arbeit doch zu dem Schluß, daß darin die wesentlichen Züge des Energieerhaltungssatzes enthalten sind. Mayer unterscheidet innere („thermische“) Energie, die potentielle Energie der Gravitation und die Energie der Bewegung eines Körpers. Er versucht zunächst auf dem Wege rein gedanklicher Schlüsse die Erhaltung der Energie bei den verschiedenen Umwandlungen nachzuweisen. Um diese Behauptung experimentell nachprüfen zu können, bedarf es eines gemeinsamen Maßes zur Messung dieser Energien. Mayer berechnete, daß die Erwärmung von 1 kg Wasser um 1 K dem Heben von 1 kg um 350 m äquivalent ist. In seiner drei Jahre später veröffentlichten zweiten Arbeit stellt Mayer die Universalität des Energieerhaltungssatzes fest sowie seine Anwendbarkeit auf Probleme der Chemie, der Biologie und kosmischer Erscheinungen. Zu den verschiedenen Formen der Energie ergänzt Mayer die magnetische, die elektrische und die chemische Energie.

Große Verdienste um den Energieerhaltungssatz hat sich der bedeutende englische Physiker James Prescott Joule (1818 bis 1889), er war Bierbrauer in Salford, erworben, der seine Untersuchungen unabhängig von Mayer vornahm. Die Maßeinheit Joule wurde ihm zu Ehren eingeführt. Während für Mayer eine gewisse Neigung zum Philosophieren charakteristisch ist, zeichnet

sich Joule vor allem durch experimentelle Strenge und exakte Untersuchung der Erscheinungen aus. Joule stellt der Natur eine Frage und erhält die Antwort darauf mittels überaus sorgfältiger, auf den betreffenden Zweck zugeschnittener Versuche. Kein Zweifel, daß sich Joule während seiner Versuche von einem Gedanken leiten ließ: das gemeinsame Maß zur Bewertung thermischer, chemischer, elektrischer und mechanischer Wirkungen zu finden und zu zeigen, daß die Energie bei allen diesen Erscheinungen erhalten bleibt. Joule formuliert seinen Gedanken folgendermaßen: „In der Natur findet keine Vernichtung von Arbeit leistender Kraft ohne eine entsprechende Wirkung statt.“ Joule trug seine erste Arbeit am 24. Januar 1843 vor, und am 21. August des gleichen Jahres berichtete er über seine Ergebnisse bei der Ermittlung des mechanischen Wärmeäquivalents. Die Erwärmung von 1 kg Wasser um 1 K war dem Heben von 1 kg um 460 m äquivalent.

In den Folgejahren verwendeten Joule und eine Reihe anderer Forscher viel Mühe darauf, diesen Wert des Wärmeäquivalents zu präzisieren; sie waren auch bemüht, die uneingeschränkte Gültigkeit dieses Äquivalents zu beweisen. Ende der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts wird klar, daß, auf welche Weise auch immer, die Arbeit in Wärme übergeht, die entstehende Wärmemenge doch stets der Menge an aufgewendeter Arbeit proportional ist. Obwohl Joule den Energieerhaltungssatz experimentell begründete, gab er in seinen Arbeiten doch keine klare Formulierung dieses Satzes.

Dieses Verdienst erwarb sich der deutsche Physiker Hermann von Helmholtz (1821 bis 1894). Am 23. Juli 1847 hielt Helmholtz auf einer Sitzung der Physikalischen Gesellschaft Berlin einen Vortrag über das Energieerhaltungsprinzip. Dabei wurde die mechanische Grundlage des Energieerhaltungssatzes erstmals klar formuliert. Die Welt besteht aus Atomen; Atome besitzen



Hermann von Helmholtz [1821—1894] — berühmter deutscher Physiker, der hervorragende Leistungen in der Physik, Mathematik und Physiologie vollbracht hat. Als erster gab er 1847 die mathematische Interpretation des Energieerhaltungssatzes und hob seinen universellen Charakter hervor. Einen großen Beitrag leistete Helmholtz auf dem Gebiet der Hydrodynamik und der Wirbeltheorie, der Elektrodynamik, Thermodynamik und der Theorie der Dispersion.

potentielle und kinetische Energie. Die Summe der potentiellen und kinetischen Energie aller Partikeln, aus denen ein Körper oder ein System aufgebaut ist, kann sich nicht ändern, sofern der betreffende Körper bzw. das System keinen äußeren Einwirkungen unterliegt. Der Energieerhaltungssatz, so wie wir ihn einige Seiten zuvor skizziert haben, wurde erstmals von Helmholtz ausgesprochen.

Den Physikern nach Helmholtz blieben nur noch die Überprüfung und weitere Anwendung des Energieerhaltungssatzes. Ihre Untersuchungen führten dazu, daß der Energieerhaltungssatz Ende der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bereits allgemein als Grundgesetz der Naturwissenschaften Anerkennung erlangt hatte. Später, im 20. Jahrhundert, wurden Erscheinungen beobachtet, die Zweifel am Energieerhaltungssatz aufkommen ließen. Diese scheinbaren Diskrepanzen fanden jedoch in der Folgezeit stets ihre Erklärung. Bislang ist der Energieerhaltungssatz aus allen Prüfungen siegreich hervorgegangen.

2. Stoffstruktur

Intramolekulare Bindungen

Moleküle bestehen aus Atomen. Die Atome sind im Molekül durch Kräfte miteinander verbunden, die man als chemische Kräfte bezeichnet.

Es gibt Moleküle, die aus zwei, drei oder auch vier Atomen bestehen. Die größten Moleküle dagegen — es handelt sich dabei um Eiweißmoleküle — bestehen aus Zehntausenden oder gar Hunderttausenden von Atomen.

Das Reich der Moleküle ist außerordentlich vielfältig. Bis heute haben die Chemiker einige Millionen von Stoffen, die aus unterschiedlichen Molekülen aufgebaut sind, aus Naturstoffen isoliert bzw. im Labor hergestellt.

Die Eigenschaften der Moleküle werden nicht allein dadurch bestimmt, wieviel Atome der einen oder anderen Art am Molekülaufbau beteiligt sind. Wichtig ist weiterhin, in welcher Reihenfolge bzw. in welcher Konfiguration sie miteinander verbunden sind. Das Molekül ist kein „Backsteinhaufen“, sondern hat eine komplizierte Architektur, wo jeder Stein seinen Platz hat und von ganz bestimmten anderen „Nachbarsteinen“ umgeben ist. Das aus Atomen bestehende Gebilde, das wir als Molekül bezeichnen, kann mehr oder weniger starr sein. Doch in jedem Fall führt jedes der beteiligten Atome Schwingungen um seine Gleichgewichtslage aus. In bestimmten Fällen können Molekülteile relativ zu anderen Teilen des Moleküls Drehbewegungen ausführen, so daß das freie Molekül im Verlauf seiner Wärmebewe-

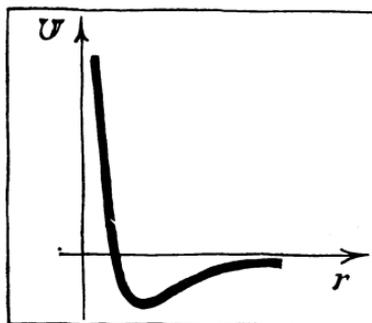


Bild 2.1.

gungen verschiedene und höchst merkwürdige Konfigurationen annehmen kann.

Die Wechselwirkung der Atome wollen wir nun ausführlicher betrachten. In Bild 2.1. ist die Kurve der potentiellen Energie eines zweiatomigen Moleküls dargestellt. Sie zeigt einen charakteristischen Verlauf. Nach anfänglichem Abfall steigt sie wieder an, bildet eine Mulde und nähert sich dann langsam der Abszisse, auf der der Abstand zwischen den Atomen aufgetragen ist.

Wir wissen, daß derjenige Zustand stabil ist, wo die potentielle Energie ihren kleinsten Wert besitzt. Ein Atom im Molekülverband „sitzt“ in der Potentialmulde und führt kleine Wärmeschwingungen um seine Gleichgewichtslage aus.

Den Abstand zwischen der Ordinate und dem Boden der Mulde kann man als Gleichgewichtsabstand bezeichnen. Diesen Abstand hätten die Atome, wenn die Wärmebewegung aufhört. Die Kurve der potentiellen Energie gibt Auskunft über alle Einzelheiten der Wechselwirkung zwischen den Atomen. Ob sich Teilchen bei einer bestimmten Entfernung anziehen oder abstoßen, ob die Wechselwirkungskraft mit wachsender bzw. sinkender Entfernung zwischen den Teilchen zu- oder

abnimmt — dies alles läßt sich durch Analyse der Kurve der potentiellen Energie in Erfahrung bringen. Links vom tiefsten Punkt der Mulde liegt der Abstoßungs-, rechts der Anziehungsbereich. Wichtig ist auch die Steilheit der Kurve: Je steiler sie verläuft, um so größer ist die wirkende Kraft.

Bei großen Entfernungen ziehen sich die Atome gegenseitig an; mit zunehmender Entfernung zwischen den Atomen nimmt die Anziehungskraft jedoch sehr schnell ab. Bei abnehmender Entfernung wächst die Anziehungskraft und erreicht ihren größten Wert dann, wenn sich die Atome sehr nahe kommen. Bei noch größerer Annäherung wird die Anziehungskraft schwächer und erreicht im Gleichgewichtsabstand schließlich den Wert Null. Sinkt der Atomabstand unter den Gleichgewichtsabstand, dann machen sich rasch anwachsende Abstoßungskräfte bemerkbar, die jede weitgehende Verringerung des Atomabstandes schon bald praktisch unmöglich machen.

Die Gleichgewichtsabstände (wir werden sie im folgenden nur als „Abstände“ bezeichnen) zwischen den Atomen sind für die verschiedenen Atomarten unterschiedlich.

Für die verschiedenen Atompaare ist nicht nur der Abstand zwischen Ordinate und Muldenboden, sondern auch die Muldentiefe unterschiedlich.

Die Muldentiefe hat einen einfachen Sinn: Um etwas aus der Mulde herauszurollen, ist Energie erforderlich, und diese entspricht gerade der Muldentiefe. Man kann die Muldentiefe daher als Bindungsenergie der Partikeln bezeichnen.

Die Atomabstände in Molekülen sind winzig; man benötigt zu ihrer Darstellung geeignete Einheiten: Wir benutzen die Einheit Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Eine frühere Einheit war das Angström, sie steht zum Nanometer in folgendem Verhältnis: $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$.

Die Atomabstände im Molekül betragen 0,1 bis 0,4 nm, sind also sehr klein.

Die Bindungsenergie wird in Joule angegeben, doch bezieht man sie nicht auf ein einzelnes Molekül, weil sich dabei sehr kleine und darum unbequeme Zahlen ergeben würden, sondern wählt als Bezugsbasis das Mol, d. h. die in Gramm ausgedrückte relative Molekülmasse. Dividiert man die Bindungsenergie für ein Mol durch die Avogadro-Konstante $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, so erhält man die Bindungsenergie für ein einzelnes Molekül.

Die Bindungsenergie der Atome im Molekül schwankt ebenso wie die interatomaren Abstände, nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen.

Für den Sauerstoff beträgt die Bindungsenergie 486 kJ/mol, für den Wasserstoff 432 kJ/mol usw.

Wir haben bereits gesagt, daß die Atome in den Molekülen relativ zueinander in wohldefinierter Weise angeordnet sind und in komplizierten Fällen sehr „verwickelte“ Konstruktionen bilden.

Dazu einige einfache Beispiele. Im CO_2 -Molekül (d. h. in einem Molekül gasförmigen Kohlendioxids) sind alle drei Atome in einer Reihe — mit dem Kohlenstoffatom in der Mitte — angeordnet. Das H_2O -Molekül ist gewinkelt; an der Spitze des Winkels (er beträgt 105°) sitzt das Sauerstoffatom.

Im Ammoniakmolekül (NH_3) befindet sich das Stickstoffatom an der Spitze einer dreiseitigen Pyramide; das Kohlenstoffatom im Methanmolekül (CH_4) dagegen sitzt im Mittelpunkt eines Tetraeders. Die Kohlenstoffatome im Benzol (C_6H_6) bilden ein regelmäßiges Sechseck. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und den Wasserstoffatomen gehen von sämtlichen Ecken des Sechsecks aus. Alle Atome liegen in einer Ebene.

Prinzipdarstellungen für die Lage der Atommittelpunkte in diesen Molekülen enthalten Bilder 2.2 und

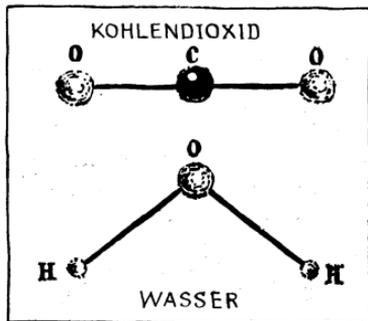


Bild 2.2.

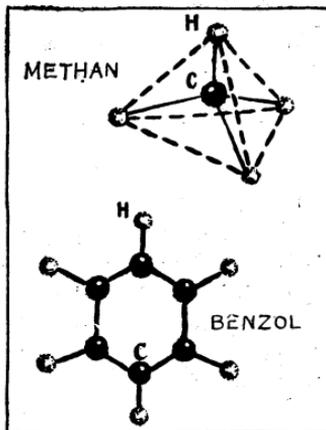


Bild 2.3.

2.3. Die Linien symbolisieren die Bindungen.

Eine chemische Reaktion hat stattgefunden: Aus den ursprünglichen Molekülen sind andere Moleküle entstanden. Die alten Bindungen wurden zerstört, damit neue entstehen konnten. Um die Bindung zwischen zwei Atomen zu zerreißen, muß — halten Sie sich Bild 2.1. vor Augen — die gleiche Arbeit aufgewendet werden wie beim Herausrollen einer Kugel aus der Mulde. Bei Ausbildung neuer Bindungen wird dagegen Energie freigesetzt: Die Kugel rollt in eine andere Mulde.

Welche Arbeit ist größer: die zur Zerstörung oder die zur Schaffung erforderliche? In der Natur treten Reaktionen beider Typen auf.

Man bezeichnet den Energieüberschuß als Reaktionswärme. Die Reaktionswärme chemischer Reaktionen liegt meist in der Größenordnung einiger hundert Kilojoule je Mol. Sehr häufig wird die Reaktionswärme wie eine Reaktionskomponente in der Reaktionsgleichung mitgeschrieben.

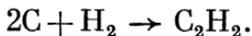
So formuliert man die Verbrennungsreaktion von Kohlenstoff (als Graphit), d. h. seine Reaktion mit Sauerstoff, folgendermaßen:



Bei der Verbindung von 1 mol Kohlenstoff und 1 mol Sauerstoff wird also eine Energie von 395 kJ freigesetzt.

Die Summe der inneren Energien eines Mols Kohlenstoff (in Form von Graphit) und eines Mols Sauerstoff ist gleich der inneren Energie eines Mols von gasförmigem Kohlendioxid plus 395 kJ. Reaktionsgleichungen in dieser Schreibweise haben ganz eindeutig den Sinn algebraischer Gleichungen für die innere Energie.

Über solche Gleichungen kann man die Reaktionswärme von Umsetzungen ermitteln, für die — aus welchen Gründen auch immer — direkte Meßverfahren nicht geeignet sind. Hier ein Beispiel: Wenn man Kohlenstoff (Graphit) mit Wasserstoff vereinigen würde, entsteht das Gas Äthin.

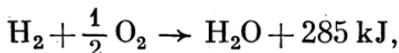


So läuft die Reaktion aber nicht ab. Trotzdem kann man ihre Reaktionswärme ermitteln. Wir schreiben zunächst die drei folgenden bekannten Gleichungen auf:

Oxydation von Kohlenstoff:



Oxydation von Wasserstoff:



Oxydation von Äthin:



Man darf alle diese Gleichungen als Gleichungen für die Bindungsenergien der Moleküle auffassen. Wenn dem so ist, dann dürfen wir damit wie mit algebraischen Gleichungen umgehen. Subtrahieren wir die beiden ersten Gleichungen von der letzten, so erhalten wir: $2C + H_2 \rightarrow C_2H_2 - 234 \text{ kJ}$. Die uns interessierende Umsetzung läuft also unter Aufnahme von 234 kJ/mol ab.

Das physikalische und das chemische Molekül

Zwischen physikalischem und chemischem Molekül wurde erst unterschieden, nachdem die Forscher eine detaillierte Vorstellung von der Struktur der Stoffe gewonnen hatten. Ein Molekül war eben ein Molekül, d. h. der kleinste Repräsentant des betreffenden Stoffes. Könnte man meinen. Doch dem ist nicht so.

Die Moleküle, von denen wir bisher berichtet haben, sind Moleküle im doppelten Sinn des Worts. Die Moleküle von Kohlendioxid, Ammoniak und Benzol, von denen bisher die Rede war, sowie die Moleküle von praktisch sämtlichen organischen Stoffen (über die wir bisher noch nichts gesagt haben) bestehen aus sehr fest miteinander verbundenen Atomen. Beim Auflösen, Schmelzen oder Verdampfen werden diese Bindungen nicht zerstört. Bei beliebigem physikalischen Einwirkungen und Zustandsänderungen fährt das Molekül fort, sich wie ein separates Partikel, wie ein kleiner physikalischer Körper zu verhalten.

Aber so liegen die Dinge längst nicht immer. Bei den meisten anorganischen Stoffen kann man vom Molekül nur im chemischen Sinn dieses Worts sprechen. Und kleinste Partikeln solcher allgemein bekannten anorganischen Stoffe wie Kochsalz, Kalzit oder Soda existieren überhaupt nicht. In den Kristallen finden wir keine derartigen Partikeln (davon wird einige Seiten

weiter die Rede sein); beim Auflösen zerfallen die Moleküle in ihre Teile.

Zucker ist ein organischer Stoff. Im gesüßten Tee „schwimmen“ darum Zuckermoleküle umher. Im Salzwasser dagegen sind keine Kochsalzmoleküle (d. h. Moleküle von Natriumchlorid) zu finden. Diese „Moleküle“ existieren im Wasser nur in Gestalt von Atomen (genauer gesagt: von Ionen, d. h. elektrisch geladenen Atomen).

Ebenso führen die Teile der Moleküle in Dämpfen und Schmelzen eine selbständige Existenz.

Wenn von den Kräften die Rede ist, durch die die Atome in einem physikalischen Molekül gebunden sind, so nennt man diese Kräfte Valenzkräfte. Intermolekulare Kräfte sind keine Valenzkräfte. Doch der Typ der Wechselwirkungskurve, wie er in Bild 2.1. gezeigt wurde, ist in beiden Fällen der gleiche. Verschieden ist nur die Muldentiefe. Bei Valenzkräften ist die Mulde einige hundert Male tiefer.

Wechselwirkungen von Molekülen

Moleküle ziehen sich gegenseitig an; daran ist kein Zweifel möglich. Wenn diese Anziehungskraft für einen Augenblick verschwinden würde, müßten alle flüssigen und festen Körper in Moleküle zerfallen.

Moleküle stoßen sich gegenseitig ab; auch das steht außer Frage, da sich Flüssigkeiten und Festkörper sonst ganz leicht zusammendrücken lassen müßten.

Zwischen den Molekülen wirken Kräfte, die in vielem den interatomaren Kräften ähneln, von denen vorher die Rede gewesen ist. Die Kurve der potentiellen Energie, die wir soeben für Atome gezeichnet haben, gibt auch die wichtigsten Merkmale der Wechselwirkung von Molekülen richtig wieder. Trotzdem bestehen zwischen beiden Wechselwirkungsarten auch wesentliche Unterschiede.

Vergleichen wir einmal den Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Sauerstoffatomen, die ein Molekül bilden, und den Sauerstoffatomen zweier benachbarter Moleküle, die sich einander im erstarrten Sauerstoff bis auf den Gleichgewichtsabstand genähert haben. Der Unterschied ist beträchtlich: Die Sauerstoffatome, die ein Molekül bilden, haben einen Gleichgewichtsabstand von 0,12 nm; die Sauerstoffatome verschiedener Moleküle nähern sich einander dagegen nur auf 0,29 nm.

Ähnliche Ergebnisse werden auch für andere Atome erhalten. Der Gleichgewichtsabstand von Atomen verschiedener Moleküle ist größer als bei Atomen innerhalb eines Moleküls. Deshalb kann man Moleküle leichter voneinander trennen als Atome aus einem Molekül herausreißen, wobei die Unterschiede hinsichtlich der dafür benötigten Energie sehr viel größer sind als die Unterschiede bei den Abständen. Während die zur Aufspaltung der Bindung zwischen Sauerstoffatomen in einem Molekül erforderliche Energie etwa 500 kJ/mol beträgt, ist die zum Auseinanderziehen zweier Sauerstoffmoleküle notwendige Energie kleiner als 10 kJ/mol.

Bei der Kurve für die potentielle Energie von Molekülen ist die Mulde demzufolge weiter von der Ordinate entfernt und außerdem viel flacher.

Damit erschöpfen sich indes die Unterschiede hinsichtlich der Wechselwirkung von Atomen, die ein Molekül bilden, und der Wechselwirkung von Molekülen untereinander nicht.

Die Chemiker haben gezeigt, daß sich Atome stets mit einer wohldefinierten Anzahl anderer Atome zu Molekülen vereinigen. Wenn zwei Wasserstoffatome ein Molekül gebildet haben, so kann sich ihnen kein drittes zum gleichen Zweck hinzugesellen. Das Sauerstoffatom im Wasser ist mit zwei Atomen Wasserstoff verbunden, und die Hinzufügung eines dritten Wasserstoffatoms ist nicht möglich.

Im Bereich der intermolekularen Wechselwirkung finden wir nichts dergleichen. Ein Molekül, das seine Nachbarn anzieht, verliert dadurch keinen Deut seiner „Anziehungskraft“. Seine Nachbarn werden sich ihm so lange nähern, wie noch Platz vorhanden ist.

Was bedeutet in diesem Zusammenhang der Begriff „Platz“? Sind denn Moleküle mit Äpfeln oder Eiern vergleichbar? Gewiß, in einem bestimmten Sinn ist dieser Vergleich gerechtfertigt: Moleküle sind physikalische Körper und haben ganz bestimmte „Abmessungen“ und „Formen“. Die Gleichgewichtsabstände zwischen den Molekülen stellen nichts anderes dar als die „Abmessungen“ der Moleküle.

Wie sieht die Wärmebewegung aus!

Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen kann in ihrem „Leben“ eine mehr oder minder große Rolle spielen.

Die drei Stoffzustände — der gasförmige, der flüssige und der feste Zustand — unterscheiden sich voneinander gerade dadurch, wie ausgeprägt die Wechselwirkung der Moleküle ist.

Das Wort „Gas“ haben die Gelehrten erfunden. Es leitet sich vom griechischen „Chaos“, d. h. Unordnung, her.

In der Tat ist der gasförmige Stoffzustand ein Beispiel für eine in der Natur existierende vollständige absolute Unordnung hinsichtlich der wechselseitigen Lage und Bewegung von Partikeln. Leider gibt es kein Mikroskop, unter dem wir die Bewegung der Gasmoleküle betrachten könnten. Jedoch sind die Physiker imstande, die Vorgänge in dieser unsichtbaren Welt exakt bis in alle Einzelheiten zu beschreiben.

Ein Kubikzentimeter Luft enthält unter Normalbedingungen (Zimmertemperatur und Atmosphärendruck) eine immense Anzahl von Molekülen, nämlich

etwa $2,5 \cdot 10^{19}$ (d. h. 25 Milliarden Moleküle). Auf jedes Molekül entfällt ein Volumen von $4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$, d. h. ein Würfel mit etwa $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 3,5 \text{ nm}$ Seitenlänge. Doch die Moleküle selbst sind sehr klein. Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle, die den Hauptteil der Luft ausmachen, haben beispielsweise eine mittlere Größe von etwa $0,4 \text{ nm}$. Der mittlere Abstand zwischen den Molekülen entspricht somit der zehnfachen Molekülgröße. Das bedeutet, daß das mittlere Luftvolumen, auf das ein Molekül entfällt, etwa tausendmal so groß ist wie das Volumen des Moleküls selbst. Stellen Sie sich eine ebene Fläche vor, auf der völlig ungeordnet Münzen verstreut sind, wobei im Mittel auf 1 m^2 Fläche 100 Münzen entfallen. Das entspräche ein bis zwei Münzen auf einer Seite dieses Buches, das Sie gerade lesen. Die Gasmoleküle sind vergleichsweise ebenso dünn „gesät“.

Jedes Gasmolekül befindet sich im Zustand ständiger Wärmebewegung.

Lassen Sie uns die Bahn eines Moleküls verfolgen. Gerade bewegt es sich eilig nach rechts. Träfe es dabei nicht auf Hindernisse, dann würde das Molekül seine Bewegung mit gleichbleibender Geschwindigkeit geradlinig fortsetzen. Doch den Weg unseres Moleküls kreuzen seine unzähligen Nachbarn. Zusammenstöße sind unvermeidlich, und nach jedem Zusammenstoß fliegen die Moleküle wie zwei Billardkugeln auseinander. In welche Richtung wird unser Molekül wegprallen? Wird seine Geschwindigkeit größer oder kleiner werden? Hier ist alles möglich, denn die „Bewegungen“ können denkbar unterschiedlich ausfallen. Die Stöße können sowohl von vorn als auch von hinten, von rechts als auch von links erfolgen, und sie können stark, aber auch schwach sein. Es leuchtet ein, daß unser Molekül, wenn es bei diesen zufälligen Begegnungen so ungeordneten Stoßvorgängen ausgesetzt ist, innerhalb des Gefäßes, worin

sich das Gas befindet, nach allen möglichen Richtungen hin und her fliegen wird.

Wie groß ist der Weg, den die Gasmoleküle zurücklegen können, ohne daß es zu einem Zusammenstoß kommt?

Das hängt von der Molekülgröße und der Dichte des Gases ab. Je größer die Moleküle sind und je mehr Moleküle sich im Gefäß befinden, um so häufiger wird es zu Zusammenstößen kommen. Die mittlere Weglänge, die ein Molekül ohne einen Zusammenstoß zurücklegt — sie wird als mittlere freie Weglänge bezeichnet —, beträgt unter Normalbedingungen für Wasserstoffmoleküle $11 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 110 \text{ nm}$ und für Sauerstoffmoleküle $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 50 \text{ nm}$. 10^{-6} cm ist der zwanzigtausendste Teil eines Millimeters, also eine sehr kleine Distanz, die jedoch im Vergleich zur Größe der Moleküle alles andere als klein ist. Eine freie Weglänge von $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ für Sauerstoffmoleküle entspräche im Maßstab einer Billardkugel der Entfernung 10 m.

Die Struktur einer Flüssigkeit unterscheidet sich wesentlich von der Struktur eines Gases. Dort sind die Moleküle weit voneinander entfernt und stoßen verhältnismäßig selten zusammen. Die Moleküle einer Flüssigkeit dagegen haben ständig „Tuchföhlung“ miteinander. Die Lage der Flüssigkeitsmoleküle läßt sich mit der von Kartoffeln in einem Sack vergleichen. Freilich mit einem Unterschied: Die Flüssigkeitsmoleküle befinden sich im Zustand unaufhörlicher chaotischer Wärmebewegung. Wegen der großen Ende können sie sich nicht so frei bewegen wie Gasmoleküle. Jedes von ihnen „tritt“ die ganze Zeit über fast „auf der Stelle“, umgeben von stets den gleichen Nachbarn, und nur allmählich erfolgt eine Ortsveränderung in dem von der Flüssigkeit eingenommenen Volumen. Je viskoser eine Flüssigkeit ist, um so langsamer findet diese Ortsveränderung statt. Doch selbst in einer so „beweglichen“ Flüssigkeit wie

Wasser braucht ein Molekül, um 0,3 nm zurückzulegen, die gleiche Zeit, die ein Gasmolekül für eine Weglänge von 70 nm benötigt.

Ganz rigoros halten die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen deren thermische Bewegung in Schach, wenn es sich um Festkörper handelt. In einem Feststoff verbleiben die Moleküle praktisch die ganze Zeit über in unveränderter Lage. Die Wärmebewegung kommt nur darin zum Ausdruck, daß die Moleküle ständig um ihre Gleichgewichtslage schwingen.

Das Fehlen systematischer Ortsveränderungen bei den Molekülen ist auch die Ursache derjenigen Stoffeigenschaft, die wir Härte nennen. Wenn die Moleküle ihre Nachbarn nicht wechseln, dann bleibt die Verbindung der verschiedenen Teile eines Körpers untereinander erst recht unverändert.

Die Kompressibilität von Körpern

So, wie Regentropfen auf ein Dach trommeln, prallen die Gasmoleküle an die Gefäßwände. Die Anzahl dieser einzelnen Stöße ist ungeheuer groß, und ihre Wirkung fließt in eins zusammen, so daß jener Druck entsteht, der den Kolben im Zylinder eines Antriebsmotors zu bewegen, ein Geschloß detonieren zu lassen oder einen Luftballon aufzublasen vermag. Ein ununterbrochener Hagelschauer molekularer Aufprallvorgänge — dies ist der Atmosphärendruck ebenso wie jener Druck, der den Deckel eines siedenden Wasserkessels „hüpfen“ läßt, aber auch die Kraft, die die Kugel aus dem Gewehrlauf schleudert. Wovon hängt der Gasdruck ab? Natürlich ist der Druck um so größer, je stärker der durch ein Molekül verursachte Aufprall ist. Nicht weniger einleuchtend dürfte es sein, daß der Druck von der Anzahl solcher Aufprallvorgänge je Sekunde abhängen muß. Je mehr Moleküle im Gefäß enthalten sind, um so häufi-

ger folgen die Aufprallvorgänge aufeinander und um so größer muß auch der Druck sein. Der Druck p eines betrachteten Gases ist somit in erster Linie dessen Dichte proportional.

Bei unveränderlicher Gasmasse können wir die Gasdichte durch Verringerung des Volumens steigern. In einem geschlossenen Gefäß muß der Gasdruck also dem Volumen umgekehrt proportional sein. Mit anderen Worten: Das Produkt aus Druck und Volumen ist konstant:

$$pV = \text{const.}$$

Dieses einfache Gesetz wurde durch den englischen Physiker Boyle (1627 bis 1691) und den französischen Gelehrten Edme Mariotte (1620 bis 1684) entdeckt. Das Boyle-Mariottesche Gesetz ist eines der ersten quantitativen Gesetze in der Geschichte der Physik. Natürlich gilt es nur bei konstanter Temperatur.

Mit zunehmender Kompression eines Gases wird die Boyle-Mariottesche Beziehung immer schlechter erfüllt. Die Moleküle nähern sich einander, und ihre Wechselwirkung nimmt Einfluß auf das Verhalten des Gases.

Das Boyle-Mariottesche Gesetz tritt in Kraft, wenn der Einfluß der Wechselwirkungskräfte auf das Verhalten der Gasmoleküle kaum merklich ist. Man sagt daher, daß das Boyle-Mariottesche Gesetz nur für ideale Gase gilt.

Das Adjektiv „ideal“ klingt etwas merkwürdig, wenn es mit dem Wort „Gas“ kombiniert wird. Ideal heißt soviel wie vollkommen, wie etwas, das gar nicht besser sein kann.

Je einfacher ein Modell oder eine Schaltung ist, um so idealer ist sie für den Physiker. Die Berechnungen vereinfachen sich, und die Erklärung physikalischer Erscheinungen wird einfach und klar. Der Terminus „ideales Gas“ bezieht sich auf eine weitgehend vereinfachte

Modellvorstellung vom Gas. Das Verhalten hinreichend verdünnter Gase ist vom Verhalten idealer Gase praktisch nicht unterscheidbar.

Die Kompressibilität von Flüssigkeiten ist weitaus geringer als die Kompressibilität von Gasen. Die Moleküle in Flüssigkeiten haben bereits „Tuchföhlung“ miteinander. Jede Kompression bedeutet hier nur eine verbesserte „Packung“ der Moleküle und erst bei sehr hohen Drücken auch ein Zusammenpressen der Moleküle selbst. In welchem Maße die Abstoßungskräfte jede Kompression von Flüssigkeiten erschweren, geht aus folgenden Zahlen hervor. Die Erhöhung des Drucks von einer auf zwei Atmosphären bewirkt die Halbierung des Gasvolumens, während sich das Volumen von Wasser dabei nur um $1/20\ 000$ und das von Quecksilber nur um $1/250\ 000$ verringert.

Selbst der ungeheure Druck in den Tiefen der Ozeane ist nicht imstande, das Wasser merklich zusammenzudrücken. Ein Druck von 1 atm wird bekanntlich durch eine 10 m hohe Wassersäule erzeugt. Unter einer Wasserschicht von 10 km beträgt der Druck 1000 atm. Das Wasservolumen verringert sich um $1000/20\ 000$, d. h. um $1/20$.

Die Kompressibilität von Festkörpern unterscheidet sich nur geringfügig von der Kompressibilität von Flüssigkeiten. Denn in beiden Fällen berühren sich die Moleküle bereits, und ein Zusammendrücken kann nur durch weitere Annäherung der sich gegenseitig bereits stark abstoßenden Moleküle erreicht werden. Mittels überhoher Drücke von 50 000 bis 100 000 atm gelingt die Kompression von Stahl um $1/1000$ und die von Blei um $1/7$ ihres Volumens.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, daß es unter den Bedingungen, die auf der Erde herrschen, nicht gelingen kann, Feststoffe auch nur einigermaßen nennenswert zusammenzudrücken.

Im Weltall gibt es dagegen Körper, deren Material unvergleichlich stärker zusammengedrückt wird. Die Astronomen entdeckten Sterne, bei denen die Stoffdichte 10^6 g/cm^3 erreicht. Im Innern dieser Sterne — sie werden als Weiße Zwerge bezeichnet („weiß“ wegen ihres Farbindex und „Zwerge“ wegen ihrer relativ geringen Größe) — müssen daher ungeheure Drücke herrschen.

Oberflächenkräfte

Kann man trocken durchs Wasser gehen? Gewiß! Man muß sich nur vorher mit einem wasserabweisenden Mittel „einschmieren“. Reiben Sie einen Finger mit Vaseline ein, und tauchen Sie ihn in Wasser. Wenn Sie ihn wieder herausnehmen, werden Sie sehen, daß am Finger außer zwei bis drei Tröpfchen kein Wasser haftengeblieben ist. Durch eine leichte Bewegung lassen sich auch diese Tropfen abschütteln.

Man sagt in diesem Fall, daß Vaseline nicht vom Wasser benetzt wird. Quecksilber zeigt dieses Verhalten in bezug auf nahezu sämtliche Festkörper: Es benetzt weder die Haut noch Glas oder Holz usw.

Wasser ist launischer. Während es sich liebevoll an die einen Körper schmiegt, vermeidet es bei anderen jede Berührung. Fettige Oberflächen werden vom Wasser nicht benetzt, sauberes Glas dagegen gut. Wasser benetzt Holz, Papier und Wolle.

Bringt man einen Wassertropfen auf eine saubere Glasplatte, dann zerfließt der Tropfen und bildet eine dünne „Minipfütze“. Bringt man den gleichen Tropfen auf Vaseline, dann behält er seine Kugelform fast unverändert bei und wird nur durch die Schwerkraft ein wenig abgeflacht.

Zu den Stoffen, die an nahezu allen Körpern „hängenbleiben“, gehört Petroleum. In seinem Bestreben, auf Glas oder Metall auseinanderzufließen, vermag

Petroleum in schlecht verschlossene Gefäße einzudringen. Verschüttetes Petroleum kann für lange Zeit den Spaß an der Freude verderben: Petroleum okkupiert eine große Fläche, dringt in alle Ritzen und durchtränkt die Kleidung. Darum ist es auch so schwer, seinen unerfreulichen Geruch loszuwerden.

Die Nichtbenetzung von Körpern kann verblüffende Erscheinungen zur Folge haben. Nehmen Sie eine Nadel, fetten Sie sie ein, und legen Sie sie dann vorsichtig flach auf eine Wasserfläche. Die Nadel geht nicht unter. Wenn man genau hinsieht, kann man erkennen, daß die Nadel eine „Delle“ in das Wasser drückt und seelenruhig darin liegenbleibt. Allerdings genügt ein leichtes Anschubsen, und die Nadel sinkt. Voraussetzung dafür ist, daß ein beträchtlicher Teil der Nadel unter Wasser gedrückt worden ist.

Diese interessante Eigenschaft wird von bestimmten Insekten ausgenutzt, die rasch über das Wasser dahinflaufen, ohne „nasse Füße“ zu bekommen.

Die Benetzung wird beim Flotationsverfahren zur Anreicherung von Erzen ausgenutzt. („Flotation“ bedeutet „Aufschwimmen“.) Feingemahlener Erz wird in einen Behälter mit Wasser gebracht und mit einer verhältnismäßig kleinen Menge Spezialöl versetzt, das die Eigenschaft haben muß, die Erzkörnchen, aber nicht die Körnchen von „taubem Gestein“ (so bezeichnet man den nicht benötigten Teil des Erzes) zu benetzen. Beim Mischen werden die Erzkörnchen mit einem feinen Ölfilm versehen.

Nun wird in den schwarzen Brei aus Erz, Wasser und Öl Luft eingeblasen. Dabei bildet sich eine Vielzahl feiner Luftbläschen — mit anderen Worten: Schaum. Die Luftbläschen schwimmen auf. Der Flotationsprozeß beruht darauf, daß die ölbenetzten Körnchen an den Luftbläschen haften. Die Erzkörner werden durch die größeren Luftbläschen wie durch Luftballons emporgetragen.

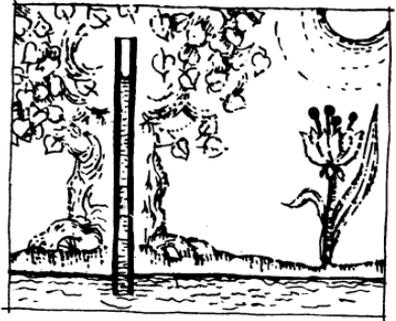


Bild 2.4.

So gelangt das Erz in den Schaum an der Oberfläche. Das taube Gestein bleibt am Boden. Der Schaum wird abgetrennt und der Weiterverarbeitung zur Gewinnung des sogenannten „Konzentrats“ zugeleitet, das einen Anteil von nur noch wenigen Zehnteln tauben Gesteins enthält.

Haftungskräfte an Oberflächen können den Ausgleich des Flüssigkeitsstandes in kommunizierenden Gefäßen stören. Die Richtigkeit dieser Feststellung ist leicht nachzuprüfen.

Läßt man ein sehr dünnes Glasrohr mit einem Durchmesser von nur einigen Millimeterbruchteilen in Wasser eintauchen, dann steigt das Wasser — entgegen allen Vorschriften, die für kommunizierende Röhren gelten — rasch darin empor; das Wasser steht in dem dünnen Glasrohr beträchtlich höher als in dem großen Gefäß (Bild 2.4.).

Wie konnte das geschehen? Welche Kräfte sind es, die die Gewichtskraft der überstehenden Flüssigkeitssäule kompensieren? Der Anstieg wurde durch die Haftungskräfte zwischen dem Wasser und dem Glas bewirkt.

Die Oberflächenhaftungskräfte treten nur dann deutlich hervor, wenn die Flüssigkeit in hinreichend dünnen Röhren emporsteigt. Je enger ein Rohr ist, um so höher

steigt die Flüssigkeit und um so deutlicher läßt sich die Erscheinung wahrnehmen. Die Bezeichnung dieser Oberflächenerscheinungen ist mit dem Namen der Röhren verknüpft. Der Innendurchmesser eines derartigen Röhrchens beträgt nur einige Millimeterbruchteile; solche Röhrchen bezeichnet man als Kapillarröhrchen (Haar-röhrchen). Die Erscheinung des Flüssigkeitsanstiegs in dünnen Röhrchen heißt Kapillarität.

Wie hoch kann eine Flüssigkeit in Kapillarröhrchen aufsteigen? In einem Rohr von 1 mm Durchmesser steigt Wasser 1,5 mm hoch. Bei einem Durchmesser von nur 0,01 mm wächst die Steighöhe im gleichen Verhältnis, wie sich der Rohrdurchmesser verringert hat; d. h., die Steighöhe erreicht 15 mm.

Natürlich ist ein Flüssigkeitsanstieg nur bei benetzenden Flüssigkeiten möglich. Quecksilber wird, wie man sich denken kann, in Glasröhren nicht emporsteigen. In Glasröhren sinkt der Quecksilberspiegel ab. Das Quecksilber „mag“ die Berührung mit dem Glas so wenig, daß es bestrebt ist, seine Berührungsfläche mit dem Glas auf jenes Minimum zu reduzieren, das die Schwerkraft zuläßt.

Es gibt eine Vielzahl von Körpern, die so etwas wie ein System feinsten Röhrchen darstellen. In derartigen Körpern werden stets Kapillarerscheinungen beobachtet.

Ein ganzes System langer Kanäle und Poren finden wir in Pflanzen. Die Durchmesser dieser Kanäle betragen nur einige hundertstel Millimeter. So sind die Kapillarkräfte imstande, die Bodenfeuchtigkeit auf eine beträchtliche Höhe zu fördern und das Wasser in der Pflanze zu verteilen.

Löschpapier ist eine feine Sache. Gerade wollten Sie das Blatt umwenden, als es noch einen Tintenklecks gab. Wer will schon warten, bis der Klecks trocken ist? Man nimmt also ein Löschblatt, taucht eine Ecke



Bild 2.5.

vorsichtig in den Tintentropfen, und rasch steigt die Tinte — der Schwerkraft zum Trotz! — im Löschblatt empor.

Es handelt sich um eine typische Kapillarerscheinung. Unter dem Mikroskop kann man die Struktur des Löschpapiers erkennen. Es besteht aus einem nicht sehr dichten Netzwerk von Papierfasern, die gemeinsam feine lange Kanäle bilden. Sie sind es, die als Kapillarröhrchen wirken.

Auch ein Docht besitzt ein derartiges System langgestreckter Poren oder Kanäle, die von den Fasern des Dochts gebildet werden. Im Docht einer Petroleumlampe wird das Petroleum nach oben gefördert. Man kann mit Hilfe eines Dochts auch einen Siphon herstellen, indem man den Docht mit einem Ende in ein nicht voll mit Flüssigkeit gefülltes Glas so taucht, daß das andere, über den Glasrand hinausragende Ende tiefer liegt (Bild 2.5.).

Auch in der Färberei wird die Fähigkeit der Gewebe, Flüssigkeiten über dünne Kanäle aufzusaugen, die von den Gewebefäden gebildet werden, häufig genutzt.

Wir haben allerdings noch nichts über den molekularen Mechanismus dieser interessanten Erscheinungen gesagt.

Die Unterschiede in den Oberflächenkräften lassen sich durch intermolekulare Wechselwirkungen ausgezeichnet erklären.

Ein Quecksilbertropfen auf Glas zerfließt nicht. Der Grund ist, daß die Wechselwirkungsenergie der Quecksilberatome untereinander größer ist als die Bindungsenergie zwischen den Atomen im Glas einerseits und im Quecksilber andererseits. Deshalb steigt Quecksilber auch nicht in engen Kapillaren empor.

Beim Wasser liegen die Dinge anders. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle hängen sich bereitwillig an die Sauerstoffatome des Siliziumdioxids, aus dem das Glas im wesentlichen besteht. Die intermolekularen Kräfte von Wasser und Glas sind größer als die intermolekularen Kräfte von Wasser und Wasser. Darum zerfließt Wasser auf Glas und steigt in gläsernen Kapillaren empor.

Die Oberflächenkräfte oder, genauer gesagt, die Bindungsenergie (Grubentiefe in Bild 2.1.) für die verschiedenen Stoffpaare lassen sich sowohl messen als auch berechnen. Aber dies würde uns zu weit führen.

Kristalle und ihre Form

Für viele sind Kristalle schöne, selten anzutreffende Steine in verschiedenen Farben, gewöhnlich durchsichtig und — was das bemerkenswerteste ist — mit einer schönen regelmäßigen Form. Kristalle sind meist Vielflächner mit ideal ebenen Flächen und streng geradlinigen Kanten. Sie erfreuen das Auge durch ihr schönes Feuer und ihren erstaunlich regelmäßigen Aufbau.

Zu den Kristallen gehört auch das Steinsalz, d. h. natürlich vorkommendes Natriumchlorid bzw. gewöhnliches Kochsalz. In der Natur trifft man Steinsalz in Gestalt rechtwinkliger Parallelepipeden bzw. Würfel an. Einfach ist auch die Form der Kalzitkristalle: Es sind

durchsichtige schiefwinklige Parallelepipeden. Weitaus komplizierter sind Quarzkristalle. Jedes Kriställchen besitzt eine Vielzahl unterschiedlich geformter Flächen, die einander an Kanten unterschiedlicher Länge schneiden.

Doch Kristalle sind alles andere als eine museale Kuriosität. Wir sind allenthalben von Kristallen umgeben. Die Festkörper, aus denen wir Häuser und Maschinen bauen, die Stoffe, die wir im Alltag benutzen, gehören fast alle zu den Kristallen. Aber warum ist es für unsere Augen nicht sichtbar? Der Grund ist, daß Körper in Gestalt einzelner singulärer Kristalle (oder, wie man auch sagt, Monokristalle) in der Natur selten angetroffen werden. Meist liegen die Stoffe in Gestalt fest aneinanderhaftender kristalliner Körnchen vor; ihre Größe beträgt weniger als ein tausendstel Millimeter — ganz winzige Körnchen also. Derartige Strukturen lassen sich nur unter dem Mikroskop erkennen.

Körper, die aus kristallinen Körnern bestehen, heißen feinkristallin oder polykristallin.

Natürlich müssen auch feinkristalline Körper den Kristallen zugerechnet werden. Dann allerdings zeigt sich, daß nahezu alle uns umgebenden Festkörper Kristalle sind. Sand und Granit, Kupfer und Eisen, viele Arzneimittel und auch Farbstoffe sind Kristalle.

Ausnahmen sind Glas und Plaste, die nicht aus kleinen Kristallen bestehen. Derartige Festkörper bezeichnet man als amorph.

Die Erforschung der Kristalle ist also gleichbedeutend mit der Untersuchung nahezu aller Körper in unserer Umgebung. Wie wichtig das ist, wird allein daraus verständlich.

Einzelne Kristalle erkennt man sogleich an der Regelmäßigkeit ihrer Formen. Ebene Flächen und gerade Kanten sind charakteristische Eigenschaften eines Kristalls; kein Zweifel, daß die Regelmäßigkeit ihrer Form mit der Regelmäßigkeit des inneren Aufbaus von Kristallen im

Zusammenhang steht. Ist ein Kristall in einer bestimmten Richtung besonders langgestreckt, muß sich auch der Aufbau des Kristalls in dieser Richtung durch eine Besonderheit auszeichnen.

Stellen Sie sich einmal vor, jemand hätte einen großen Kristall in eine Drehbank eingespannt und eine Kugel aus diesem Kristall angefertigt. Würde man wohl erkennen können, daß es sich dabei um einen Kristall handelt? Und wie ließe sich die Kugel von einer Glaskugel unterscheiden? Da die verschiedenen Flächen eines Kristalls unterschiedlich entwickelt sind, drängt sich der Gedanke auf, daß auch die physikalischen Eigenschaften eines Kristalls richtungsabhängig sind. Das gilt für die Festigkeit, die elektrische Leitfähigkeit und viele andere Eigenschaften auch. Diese Besonderheit des Kristalls wird als Anisotropie bezeichnet. Anisotrop heißt ein Körper, der in den verschiedenen Richtungen unterschiedliche Eigenschaften aufweist.

Kristalle sind anisotrop. Im Gegensatz dazu sind amorphe Körper, Flüssigkeiten und Gase isotrop („iso“ bedeutet auf griechisch „gleich“ und „tropos“ „Richtung“), d. h., ihre Eigenschaften sind richtungsunabhängig. Aus der Anisotropie der Eigenschaften kann man auch darauf schließen, ob ein durchsichtiger unregelmäßig geformter Brocken eines unbekanntes Materials nun in Wirklichkeit ein Kristall ist oder nicht.

Besuchen Sie einmal ein Museum, das eine Gesteinsammlung besitzt, und sehen Sie sich die ausgestellten monokristallinen Proben von Kristallen ein und desselben Stoffs an. Es ist durchaus möglich, daß sich in der Vitrine sowohl regelmäßig als auch unregelmäßig geformte Proben befinden. Manche Kristalle werden wie Bruchstücke aussehen, andere dagegen zeigen an ein oder zwei Flächen eine „unnormale“ Entwicklung.

Wir nehmen nun einige Proben, die uns ideal erscheinen mögen, und zeichnen sie. Die Abbildung, die dabei



Bild 2.6.

entsteht, ist in Bild 2.6. gezeigt. Als Beispiel wurde Quarz gewählt. Beim Quarz kann sich, wie bei anderen Kristallen auch, eine unterschiedliche Anzahl von Flächen einer „Sorte“ entwickeln sowie eine unterschiedliche Anzahl von „Flächensorten“. Mag sein, daß die äußere Ähnlichkeit nicht sehr augenfällig ist, doch alle derartigen Kriställchen ähneln einander wie nahe Verwandte oder gar Zwillinge. Worin besteht ihre Ähnlichkeit? Betrachten Sie Bild 2.6., das eine Reihe Quarzkristalle darstellt. Alle diese Kristalle sind nahe „Verwandte“. Sie können einander ganz angeglichen werden, wenn man die Flächen parallel zu sich selbst unterschiedlich tief abschleift. Wie man sieht, kann der Kristall II in die gleiche Form gebracht werden wie Kristall I, da die Winkel zwischen ähnlichen Flächen der Proben gleich sind, so beispielsweise zwischen den Flächen A und B, B und C usw.

In dieser Gleichheit der Winkel besteht die „Familienähnlichkeit“ der Kristalle. Bei einem parallel erfolgenden Abschleifen der Flächen ändert sich zwar die

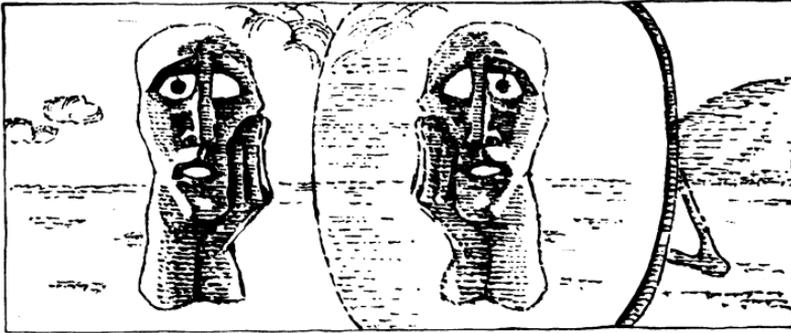


Bild 2.7.

Form des Kristalls, doch die Winkel der Flächen zueinander bleiben unverändert.

Während ein Kristall wächst, können die einen Flächen zufällig in günstigere Wachstumsbedingungen geraten, andere dagegen in weniger günstige. So wird die größere Ähnlichkeit von Proben, die unter verschiedenen Bedingungen entstanden, verdeckt, doch bleiben die Winkel zwischen ähnlichen Flächen sämtlicher Kristalle des untersuchten Stoffs stets gleich. Die Form des Kristalls ist zufällig, doch die von den Flächen eingeschlossenen Winkel entsprechen seiner inneren Natur.

Freilich sind die ebenen Flächen nicht die einzige Eigenschaft von Kristallen, die sie von gestaltlosen Körpern unterscheidet. Kristalle sind symmetrisch. Der Sinn dieses Wortes läßt sich am besten durch Beispiele erklären.

Bild 2.7. zeigt eine Skulptur vor einem großen Spiegel. Im Spiegel entsteht ein Bild, das mit der Skulptur identisch ist. Der Bildhauer könnte zwei Figuren anfertigen und sie genauso anordnen wie die ursprüngliche Figur und ihr Spiegelbild. Diese „doppelte“ Skulptur wäre eine sym-

metrische Figur: Sie bestünde aus zwei spiegelgleichen Teilen.

Stellen wir uns einmal vor, ein ebener Spiegel wäre genauso angeordnet wie in Bild 2.7. Der rechte Teil der Skulptur würde dann exakt mit der Spiegelung seines linken Teils übereinstimmen. Eine derartige symmetrische Figur besäße dann eine senkrechte Symmetrieebene, die sich in der Mitte zwischen beiden Teilen der Figur befindet. Die Symmetrieebene ist eine gedachte Ebene, doch wenn wir einen symmetrisch aufgebauten Körper betrachten, sehen wir sie gleichsam vor uns.

Die Körper von Tieren besitzen eine Symmetrieebene, und auch die äußere Symmetrie des Menschen weist eine senkrechte Symmetrieebene auf. In der Tierwelt wird die Symmetrie nur näherungsweise realisiert; eine ideale Symmetrie kommt im Leben im allgemeinen nicht vor. Der Architekt kann ein Haus zeichnen, das aus zwei idealen symmetrischen Hälften besteht. Das fertige Haus kann aber so gut ausgeführt sein, wie man will, ein Unterschied zwischen zwei einander entsprechenden Teilen des Gebäudes läßt sich immer finden, und wenn es nur ein winziger Riß ist, der sich in der einen Hälfte gebildet hat und in der anderen nicht.

Die exakteste Symmetrie ist in der Welt der Kristalle verwirklicht, doch auch hier ist sie nicht ideal: Mit bloßem Auge nicht erkennbare feinste Risse oder Kratzer führen stets dazu, daß sich gleichwertige Flächen minimal voneinander unterscheiden.

Bild 2.8. zeigt ein Windrad aus Papier, wie wir es alle als Kinderspielzeug kennen. Auch dieses Gebilde ist symmetrisch, doch weist es keine Symmetrieebene auf. Worin besteht dann seine Symmetrie? Zunächst wollen wir fragen, wieviel symmetrische Teile das Gebilde hat? Offenbar vier. Worin besteht die Regelmäßigkeit der wechselseitigen Anordnung dieser vier symmetrisch gleichwertigen Teile? Das ist ebenfalls leicht zu erkennen. Wenn

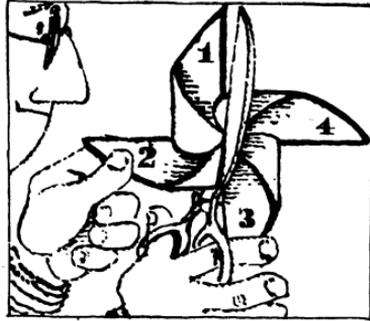


Bild 2.8.

wir das Windrad um 90° im Gegenuhrzeigersinn drehen, dann gelangt Flügel 1 an den ehemaligen Platz von Flügel 2; Flügel 2 tritt an die Stelle von Flügel 3 usw. Die neue Stellung unterscheidet sich nicht von der vorhergehenden.

Von einem soeben beschriebenen Gebilde wollen wir sagen, daß es eine Symmetrieachse, genauer eine vierzählige Symmetrieachse hat, da seine symmetrischen Teile jeweils nach einer Drehung um 90° zur Deckung gelangen.

Als Symmetrieachse allgemein wollen wir eine gedachte gerade Linie mit der Eigenschaft bezeichnen, daß man bei Drehung des betrachteten Gebildes um diese Linie, und zwar jeweils um einen ganzzahligen Teil von 360° eine Stellung erhält, die von der Ausgangsstellung nicht zu unterscheiden ist. Die Zähligkeit der Symmetrieachse (in unserem Fall ist sie vierzählig) gibt an, um welchen ganzzahligen Bruchteil von 360° das betrachtete Gebilde gedreht werden muß, um Deckungsgleichheit herzustellen.

360° lassen sich nur durch 180° , 120° , 90° und 60° im Sinne unserer Darstellung ganzzahlig teilen, und dementsprechend werden bei Kristallen nur zwei-, drei-, vier- und sechszählige Symmetrieachsen (auch als Dreh- oder Deckungsachsen bezeichnet) angetroffen. Das ist

kein Zufall. Die Ursache hierfür liegt in der inneren Struktur von Kristallen. Darum ist auch die Zahl der Symmetrieklassen bei den Kristallen verhältnismäßig klein: Sie beträgt 32.

Kristallstruktur

Warum empfinden wir die regelmäßige Form eines Kristalls als schön? Die glänzenden ebenen Flächen eines Kristalls erwecken den Eindruck, als sei er das Werk eines kunstvollen Schleifers. Die einzelnen, sich wiederholenden Teile des Kristalls bilden eine wunderschöne symmetrische Figur. Die außerordentliche Regelmäßigkeit der Kristalle war schon den Menschen in weit zurückliegender Vergangenheit aufgefallen. Doch die Vorstellungen der Gelehrten des Altertums von den Kristallen unterschieden sich nur wenig von den Sagen und Legenden über ihre Schönheit. So glaubte man beispielsweise, daß der Bergkristall aus Eis und der Diamant aus Bergkristall entstanden sei. Kristallen wurde eine Vielzahl geheimnisvoller Eigenschaften zugeschrieben: Sie sollten Krankheiten heilen, vor Vergiftungen schützen und das Schicksal der Menschen beeinflussen können. Erst im 17./18. Jahrhundert entwickelten sich die ersten wissenschaftlichen Auffassungen zur Natur der Kristalle. Eine Vorstellung davon gibt Bild 2.9., das wir aus einem Buch des 18. Jahrhunderts entlehnt haben. Der Verfasser meinte, ein Kristall bestünde aus kleinsten, dicht aneinandergelegten „Bausteinen“. Das war ein recht naheliegender Gedanke. Wenn wir einen Kalzitkristall (d. h. einen Kalziumkarbonatkristall) durch einen kräftigen Schlag zerstören, entstehen viele Bruchstücke unterschiedlicher Größe. Beim genauen Hinsehen können wir feststellen, daß diese Bruchstücke eine regelmäßige Form haben und dem ursprünglichen großen Kristall ähneln. Jener Wissenschaftler hat also wahrscheinlich

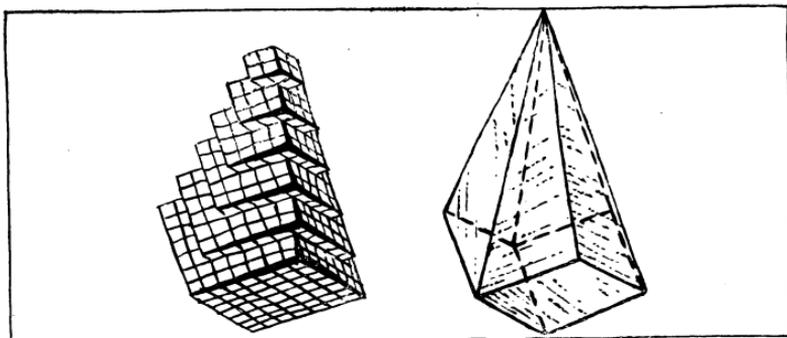


Bild 2.9.

geglaubt, daß auch die weitere Zerkleinerung des Kristalls in der gleichen Weise erfolgen würde, bis man schließlich zu jenem kleinsten, mit bloßem Auge längst nicht mehr erkennbaren Baustein gelangt, der die Grundlage aller Kristalle des betreffenden Stoffs darstellt. Diese Bausteine sollten so klein sein, daß uns die daraus gebildeten stufenförmigen Kristallflächen makellos glatt erscheinen. So weit, so gut — doch was sollte dieser „letzte“ Baustein selbst darstellen? Auf diese Frage vermochten die Wissenschaftler jener Zeit keine Antwort zu geben.

Die „Bausteintheorie“ über die Kristallstruktur hat der Wissenschaft großen Nutzen gebracht. Sie erklärte den Ursprung der geraden Kanten und ebenen Flächen von Kristallen: Während des Kristallwachstums sollten die einzelnen Bausteine so aneinandergesetzt werden, daß die Fläche ständig anwuchs, der Wand eines Hauses vergleichbar.

So war die Frage nach der Ursache von Regelmäßigkeit und Schönheit der Kristallform im Grunde schon lange beantwortet. Die Ursache liegt in der inneren Regelmäßigkeit. Und Regelmäßigkeit besteht in der viel-

fachen Wiederholung ein und derselben Elementarteile.

Stellen Sie sich einen Lattenzaun vor, der aus Latten unterschiedlicher Länge besteht, und diese ohne jede ersichtliche Ordnung angenagelt wurden. Ein häßliches Bild. Ein ordentlicher Zaun besteht aus gleich langen Latten, die in gleichen Abständen voneinander angeordnet sind. Ein sich selbst wiederholendes Muster haben auch Tapeten. In unserem Bild ist das Grundelement des Musters ein ballspielendes Mädchen. Die Wiederholung des Musterelements erfolgt hier natürlich nicht nur in einer Richtung wie beim Zaun; das Tapetenmuster bedeckt vielmehr eine ganze Fläche.

Was aber haben Lattenzäune und Tapeten mit einem Kristall zu tun? Sehr viel. Der Lattenzaun besteht aus Gliedern, die sich längs einer Linie wiederholen; bei einer Tapete wiederholt sich das Muster auf einer Fläche, und der Kristall schließlich besteht aus Atomgruppen, die sich im Raum wiederholen. Die Atome eines Kristalls bilden ein Raumgitter (das man auch als Kristallgitter bezeichnet).

Wir müssen uns nun mit einer Reihe von Einzelheiten beschäftigen, die das Raumgitter betreffen. Um dem Grafiker jedoch die Anfertigung komplizierter räumlicher Darstellungen zu ersparen, wollen wir alles am Beispiel einer Tapete erklären.

In Bild 2.10. ist jenes kleinste Flächenelement gekennzeichnet, das wir nur aneinanderzulegen brauchen, um das Tapetenmuster zu erhalten. Zur Kennzeichnung dieses Flächenelements ziehen wir aus einem beliebigen Punkt des Musters, etwa aus der Mitte des Balls, zwei Linien so, daß sie den als Ausgangspunkt gewählten Ball mit seinen beiden Nachbarn verbinden. Anhand dieser beiden Linien kann man, wie im Bild zu erkennen ist, Parallelogramme konstruieren. Durch Anlegen eines gleichartigen Flächenelements jeweils in Richtung der beiden Ausgangslinien kann nun das ganze Tapetenmuster

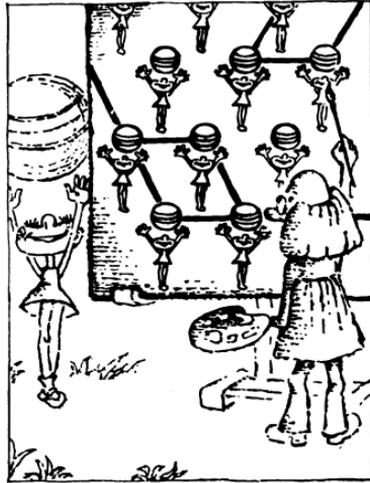


Bild 2.10.

erhalten werden. Dieses kleinste Flächenelement kann auf verschiedene Weise gewählt werden. Aus der Zeichnung geht hervor, daß man verschiedene Parallelogramme nehmen kann, von denen jedes jeweils ein Grundelement des Musters enthält. Dabei kommt es nicht darauf an, ob das Grundelement (d. h. die Figur des ballspielenden Mädchens) innerhalb des abgegrenzten Stück vollständig ist oder durch die Begrenzungslinien zerschnitten wird.

Freilich wäre falsch anzunehmen, der Entwerfer könne seine Aufgabe als gelöst ansehen, nachdem er das sich wiederholende Musterelement der Tapete angefertigt hat. Das wäre nur dann der Fall, wenn es nur eine einzige Möglichkeit gäbe, die Tapete zusammenzustellen, nämlich die, an das gegebene Tapetenstück (das ein Musterelement enthält) ein gleiches, jedoch parallel verschobenes anzulegen.

Neben diesem einfachsten Verfahren existieren jedoch noch 16 weitere Möglichkeiten, die Tapete mit einem re-

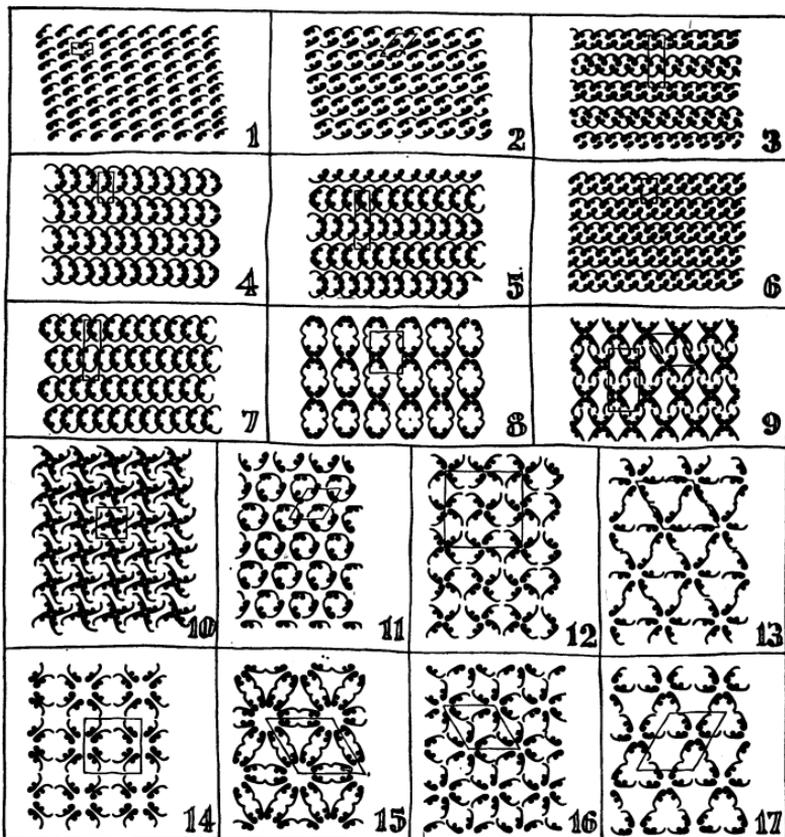


Bild 2.11.

gelmäßig wiederholten Muster zu bedecken, d. h., es gibt insgesamt 17 wechselseitige Anordnungsmöglichkeiten des Musterelements in der Ebene. Sie sind in Bild 2.11. dargestellt. Hier wurde als sich wiederholendes Musterelement eine einfachere Figur gewählt, die jedoch

genau wie in Bild 2.10. keine Eigensymmetrie besitzt. Die daraus zusammengesetzten Muster aber sind symmetrisch, und die Unterschiede ergeben sich aus der unterschiedlichen Anordnung der Symmetrie des Musterelements.

So sehen wir beispielsweise, daß das Muster in den ersten drei Fällen keine Symmetrieebene (Spiegelebene) besitzt: Man kann nirgends einen senkrechten Spiegel so anordnen, daß ein Teil des Musters das Spiegelbild eines anderen Teils wäre. Im Gegensatz dazu existieren in den Fällen 4 und 5 Symmetrieebenen. In den Beispielen 8 und 9 lassen sich zwei zueinander senkrecht angeordnete Spiegel „aufstellen“. Im Fall 10 finden wir senkrecht zur Zeichnungsebene verlaufende vierzählige Symmetrieachsen, und in Beispiel 11 sind die Symmetrieachsen dreizählig. In den Fällen 13 und 15 haben wir sechszählige Symmetrieachsen usw.

Die Symmetrieebenen und -achsen treten in unseren Mustern nicht einzeln, sondern in Gestalt parallel angeordneter Flächen- bzw. Achsen-, „Scharen“ auf. Haben wir erst einmal einen Punkt gefunden, in dem sich eine Symmetrieachse (bzw. Symmetrieebene) anordnen läßt, dann finden wir auch sehr schnell in der unmittelbaren Nachbarschaft den nächsten derartigen Punkt und daran anschließend immer im gleichen Abstand den dritten und vierten Punkt usw. Und durch alle diese Punkte verlaufen gleichartige Symmetrieachsen (bzw. -ebenen).

Mit den 17 Symmetrietypen eines ebenen Musters erschöpft sich natürlich noch nicht die ganze Vielfalt aller Muster, die sich aus ein und demselben Grundelement zusammenstellen lassen: Der Entwerfer muß noch einen weiteren Umstand angeben; er muß festlegen, in welcher Stellung das Grundelement des Musters innerhalb der Begrenzungslinien angeordnet werden soll. Bild 2.12. zeigt zwei Tapetenmuster mit dem gleichen Grundelement,

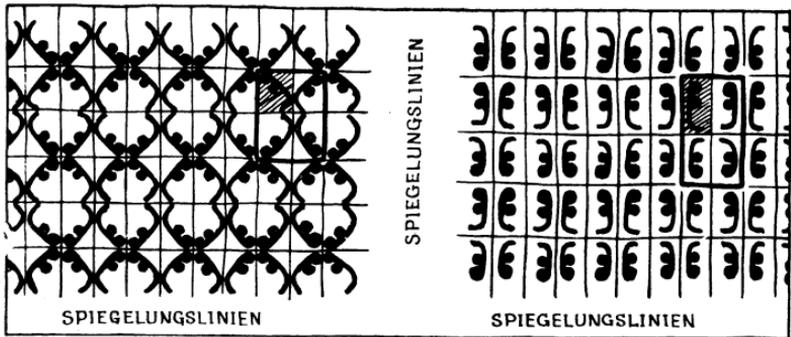


Bild 2.12.

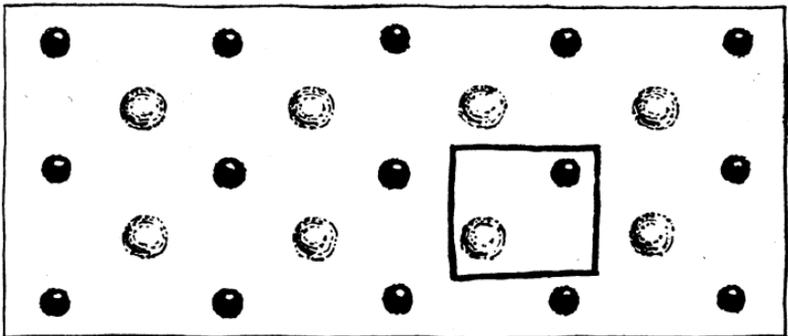


Bild 2.13.

jedoch in jeweils unterschiedlicher Anordnung zu den Spiegelungslinien. Beide Muster gehören zum Fall 8.

Jeder Körper, also auch jeder Kristall, besteht aus Atomen. Elemente bestehen aus gleichen Atomen, Verbindungen dagegen aus zwei oder mehreren Atomarten. Angenommen, wir hätten ein „Supermikroskop“ zur Verfügung, in dem wir bei Betrachtung der Oberfläche eines Kochsalzkristalls die Atomzentren sehen könnten. Bild

2.13. zeigt, daß die Atome an der Kristallfläche wie bei einem Tapetenmuster angeordnet sind. Daraus ist zu erkennen, daß die Struktur des Kristalls so etwas wie eine „räumliche Tapete“ darstellt. Die räumlichen Elementarzellen sind jene „Bausteine“, aus denen durch Aneinanderfügen im Raum ein Kristall entsteht.

Wieviel Möglichkeiten gibt es, „räumliche Tapeten“ aus Elementarzellen aufzubauen? Dieses komplizierte mathematische Problem wurde Ende des vorigen Jahrhunderts durch Jewgraf Stepanowitsch Fjodorow gelöst. Er wies nach, daß für den Aufbau von Kristallen 230 Möglichkeiten existieren müssen.

Alle Angaben, die uns heute über die innere Struktur von Kristallen zur Verfügung stehen, wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gewonnen, worüber wir im vierten Band berichten wollen.

Es gibt einfache Kristalle, die nur aus einer Atomart aufgebaut sind. Ein Beispiel dafür ist der Diamant, der aus reinem Kohlenstoff besteht. Kochsalzkristalle bestehen aus zwei verschiedenen Atomarten: aus Natrium- und Chloratomen. Kompliziertere Kristalle können auch aus Molekülen aufgebaut sein, die ihrerseits aus vielen verschiedenen Atomen bestehen können.

Stets aber kann man innerhalb eines Kristalls eine kleinste, sich immer wiederholende Gruppe von Atomen (im einfachsten Fall wird es sich dabei nur um ein einziges Atom handeln) herausgliedern; diese Gruppe bezeichnet man als Elementarzelle.

Elementarzellen können sich in ihrer Größe beträchtlich voneinander unterscheiden. Die geringsten Abstände zwischen zwei benachbarten Ecken einer Elementarzelle treffen wir bei den einfachsten Kristallen, die aus Atomen nur einer Art bestehen, die größten dagegen finden wir bei komplizierten Eiweißkristallen. Die genannten Abstände liegen im Bereich 10^{-10} bis 10^{-8} m.

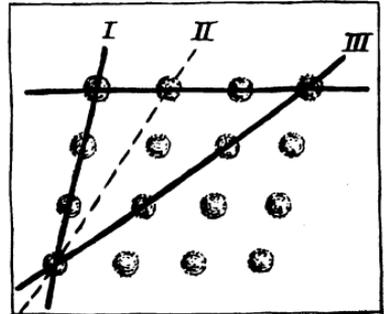


Bild 2.14.

Kristallgitter sind sehr verschiedenartig. Die Eigenschaften, die alle Kristalle gemeinsam haben, lassen sich jedoch ohne Einschränkungen aus der Gitterstruktur der Kristalle erklären. Vor allem ist leicht einzusehen, daß es sich bei den ideal ebenen Kristallflächen um Flächen handelt, die durch mit Atomen besetzte Gitterpunkte verlaufen. Mit Gitterpunkten besetzte Flächen kann man jedoch soviel man will und in den unterschiedlichsten Richtungen durch den Kristall legen. Welche unter diesen Flächen begrenzen aber den gewachsenen Kristall?

Hier müssen wir unsere Aufmerksamkeit vor allem auf folgenden Umstand richten: Die verschiedenen, mit Gitterpunkten besetzten Flächen und Linien sind nicht gleich dicht besetzt. Die Erfahrung zeigt, daß ein Kristall stets von den Flächen begrenzt wird, die die größte Besetzungsdichte aufweisen, während die Schnittkanten der Begrenzungsflächen ihrerseits am dichtesten durch Gitterpunkte besetzt sind. Bild 2.14. zeigt die Ansicht eines Kristallgitters senkrecht zur Kristallfläche; darin sind die Schnittlinien einiger mit Gitterpunkten besetzter Flächen eingezeichnet, die senkrecht zur Zeichnungsebene verlaufen. Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß sich bei diesem Kristall parallel zu den mit Gitterpunkten besetzten Flächen I und III verlaufende Kristallflächen

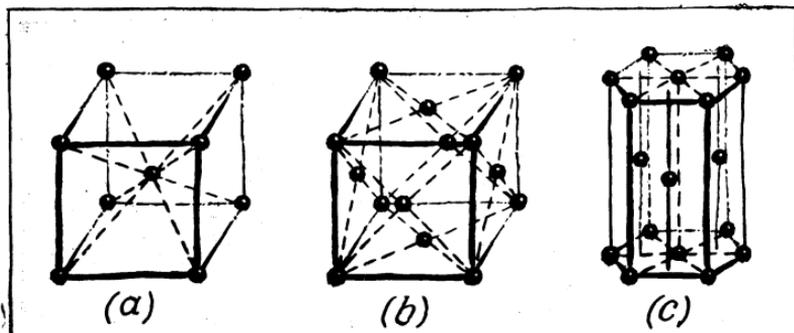


Bild 2.15.

entwickeln können, während parallel zur Fläche II mit ihrer geringen Besetzungsdichte keine Kristallfläche entstehen kann.

Man kennt heute die Struktur vieler hundert verschiedener Kristallarten. Wir wollen hier über die Struktur einfachster Kristalle berichten, vor allem über solche, die aus Atomen nur einer Art aufgebaut sind.

Am verbreitetsten sind die in Bild 2.15. gezeigten Gittertypen. Die Atomzentren sind durch Punkte dargestellt; die Verbindungslinien zwischen diesen Punkten haben keinen physikalischen Sinn. Sie wurden nur zu dem Zweck eingezeichnet, um die räumliche Anordnung der Atome anschaulicher zu machen.

Die Bilder 2.15a. und 2.15b. zeigen kubische Gitter. Um ein deutlicheres Bild von diesen Gittern zu gewinnen, stellen Sie sich bitte vor, daß Sie Steine aus einem Baukasten in denkbar einfachster Weise — Kante an Kante und Fläche an Fläche — aneinandergelegt hätten. Wenn man sich hier Punkte an den Ecken sowie jeweils im Mittelpunkt der Würfel vorstellt, so entsteht das in der linken Zeichnung dargestellte Gitter. Diese Struktur wird als kubisch-raumzentriert bezeichnet. Ordnet man die

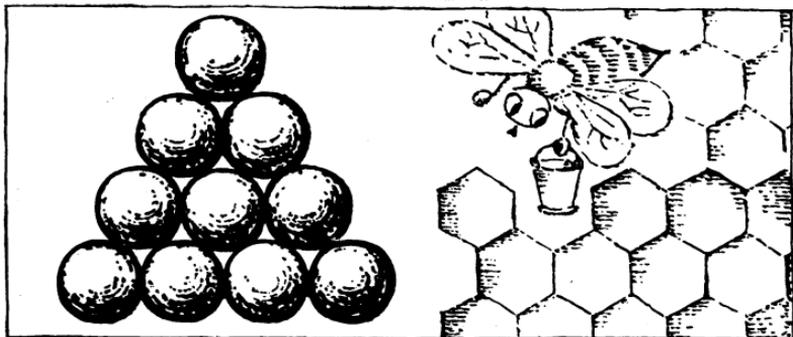


Bild 2.16.

Punkte an den Würfecken sowie jeweils in der Mitte der Begrenzungsflächen an, so entsteht das in der mittleren Zeichnung dargestellte kubische Gitter. Seine Bezeichnung lautet: kubisch-flächenzentriert.

Das dritte Gitter (Bild 2.15c.) heißt hexagonal dichteste Kugelpackung. Um den Ursprung dieses Terminus zu verstehen und sich die Lage der Atome in diesem Gitter vorstellen zu können, nehmen wir zunächst einmal Billardkugeln und legen sie „dicht-an-dicht“ nebeneinander. So erhalten wir als erstes eine dicht gepackte Schicht, wie sie in Bild 2.16. dargestellt ist. Dabei bemerken wir, daß die Kugel in der Mitte des Dreiecks sechs Nachbarn hat, mit denen sie in Berührung steht, und daß diese sechs Nachbarn ein Sechseck bilden. Nun wird auf die erste Schicht eine zweite Schicht „gepackt“. Würde man die Kugeln der zweiten Schicht so anordnen, daß sie genau über den Kugeln der ersten Schicht lägen, dann wäre dies keine dichte Packung. Wenn man in einem bestimmten Volumen eine möglichst große Anzahl von Kugeln unterbringen will, muß man die Kugeln der zweiten Schicht „auf Lücke“ legen, d. h. so, daß die Kugeln der zweiten Schicht in den Vertiefungen der ersten Schicht zu liegen

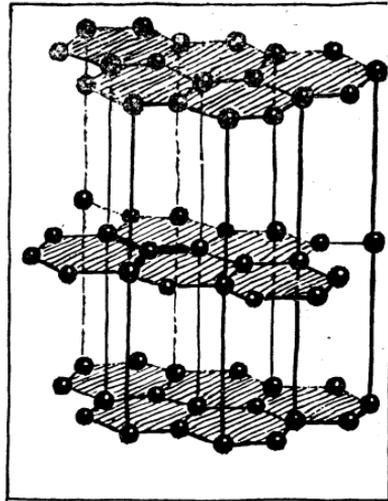
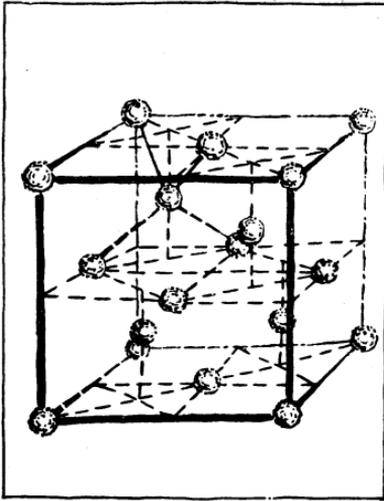


Bild 2.17.

Bild 2.18.

kommen. Fährt man in der gleichen Weise auch bei der dritten Schicht fort, dann befinden sich die Kugelmitten der dritten Schicht über den Kugelmitten der ersten Schicht. Diese Anordnung heißt hexagonal dichteste Packung.

Im hexagonal dichtesten Gitter sind die Atomzentren genauso angeordnet wie die Mittelpunkte der Kugeln in den oben beschriebenen Kugelschichten.

Sehr viele Elemente bilden eine der drei beschriebenen Gitterformen:

hexagonal dichteste Packung	Be, Co, Hf, Ti, Zn, Zr
kubisch-flächenzentriertes Gitter	Al, Cu, Co, Fe, Au, Ge, Ni, Ti
kubisch-raumzentriertes Gitter	Cr, Fe, Li, Mo, Ta, Ti, U, V

Über diese drei Strukturen hinaus wollen wir nur noch einige wenige erwähnen. So zeigt Bild 2.17. die Diamant-

struktur. Für diese Struktur ist charakteristisch, daß die Kohlenstoffatome im Diamant stets vier nächste Nachbarn haben. Wir wollen diese Zahl einmal mit den entsprechenden Zahlen der gerade eben beschriebenen drei häufigsten Strukturen vergleichen. Wie man aus den zugehörigen Bildern erkennen kann, besitzt jedes Atom in der hexagonal dichtesten Packung zwölf nächste Nachbarn, und ebenso viele sind es bei den Atomen, die ein kubisch-flächenzentriertes Gitter bilden; im kubisch-raumzentrierten Gitter hat jedes Atom acht Nachbaratome.

Einige Worte zum Graphit, dessen Struktur in Bild 2.18. dargestellt ist. Die Besonderheit dieser Struktur ist augenfällig. Graphit besteht aus Atomschichten, wobei die Atome in jeweils einer Schicht untereinander fester gebunden sind als die Atome benachbarter Schichten. Dies hängt mit den interatomaren Abständen zusammen: Der Abstand zwischen benachbarten Atomen innerhalb einer Schicht beträgt nur ein Viertel des kürzesten Abstands zwischen den Schichten.

Die Existenz nur schwach miteinander verbundener Atomschichten führt dazu, daß sich die Graphitkristalle parallel zu diesen Schichten leicht spalten lassen. Darum kann fester Graphit als Schmierstoff eingesetzt werden, wenn der Einsatz von Schmierölen oder -fetten unmöglich ist, also etwa bei sehr tiefen oder sehr hohen Temperaturen. Graphit ist ein fester Schmierstoff.

Die Reibung zwischen zwei Körpern besteht, grob gesagt, darin, daß mikroskopische Vorsprünge des einen Körpers in entsprechende Vertiefungen des anderen eingreifen. Die zur Aufspaltung eines Mikrokristalls von Graphit erforderliche Kraft ist sehr viel kleiner, als es die Reibungskräfte sind. Darum erleichtert Graphit als Schmierstoff das Gleiten des einen Körpers auf dem anderen erheblich.

Unendlich vielfältig sind die Kristallstrukturen chemischer Verbindungen. Als extrem voneinander verschie-



Bild 2.19.



Bild 2.20.

dene Beispiele sollen hier die Strukturen von Steinsalz und Kohlendioxid (Bild 2.19. und 2.20.) vorgestellt werden.

Steinsalzkristalle (Bild 2.19.) bestehen aus Natrium- (die kleinen schwarzen Kugeln) und Chloratomen (die großen hellen Kugeln), die immer abwechselnd an den Achsen eines Würfels angeordnet sind. Jedes Natriumatom ist von sechs gleich weit entfernten Chloratomen umgeben, während sich jedes Chloratom seinerseits in analoger Weise von sechs Natriumatomen umgeben sieht. Und wo steckt das Natriumchloridmolekül? Ein Natriummolekül gibt es nicht; im Kristall existieren weder Gruppen

aus jeweils einem Natrium- und einem Chloratom, noch zeichnet sich darin überhaupt irgendeine Atomgruppe durch geringere interatomare Abstände vor anderen Atomgruppen aus.

Die chemische Formel NaCl berechtigt uns nicht zu der Aussage, daß „die Verbindung aus NaCl -Molekülen aufgebaut ist“. Die chemische Formel sagt nur, daß der betrachtete Stoff aus jeweils der gleichen Anzahl von Natrium- und Chloratomen besteht.

Die Frage, ob Moleküle eines bestimmten Stoffs existieren, ist von seiner Struktur abhängig. Wenn sich darin nicht Gruppen nahe beieinanderliegender Atome erkennen lassen, dann enthält der Stoff auch keine Moleküle.

Kristallines CO_2 (also das Trockeneis, das zum Kühlen von Speiseeis verwendet wird) ist das Beispiel eines aus Molekülen aufgebauten Kristalls (Bild 2.20.).

Die Mittelpunkte der beiden Sauerstoffatome und des Kohlenstoffatoms im CO_2 -Molekül sind auf einer Geraden angeordnet (siehe Bild 2.2.). Der C-O-Abstand beträgt 13 nm, der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen benachbarter Moleküle dagegen etwa 30 nm. Keine Frage, daß sich bei diesen Abstandsverhältnissen im Kristall Moleküle „auf den ersten Blick“ erkennen lassen.

Aus Molekülen aufgebaute Kristalle stellen dichte Molekülpackungen dar. Um dies zu erkennen, muß man die Molekülumrisse zeichnerisch darstellen (siehe Bild 2.20.).

Sämtliche organische Verbindungen liefern aus Molekülen aufgebaute Kristalle. Organische Moleküle enthalten oft Dutzende und Hunderte von Atomen. Ihre Packung grafisch darzustellen, ist unmöglich. Deshalb finden Sie in den einschlägigen Büchern Zeichnungen, für die Bild 2.21. ein Beispiel gibt. Die Moleküle dieser organischen Verbindung sind aus Kohlenstoffatomen aufgebaut. Die stabförmig dargestellten Verbindungslinien

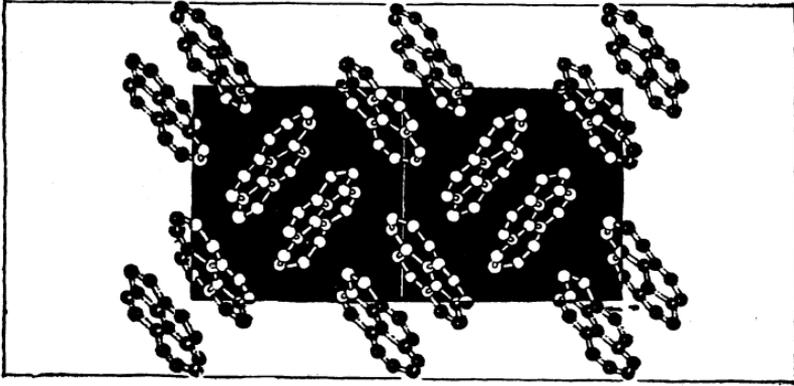


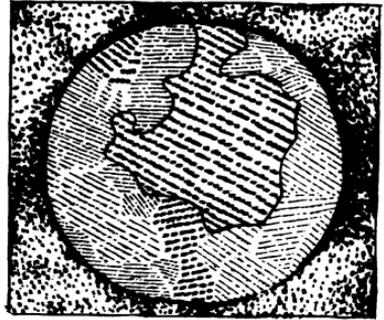
Bild 2.21.

symbolisieren die zwischen den Atomen bestehenden Bindungen. Die Moleküle scheinen in der Luft zu hängen. Doch trauen Sie Ihren Augen nicht! Die Zeichnung dient nur zur Veranschaulichung der Molekülanordnung im Kristall. Zur Vereinfachung hat man in dieser Darstellung sogar die im Molekül enthaltenen Wasserstoffatome weggelassen (wie es die Chemiker übrigens sehr oft tun).

Auf die Einzeichnung einer „Umrißlinie“ des Moleküls, d. h. auf die Angabe der Molekülform, wurde erst recht verzichtet. Sonst hätten wir das Packungsprinzip der Moleküle erkennen können, das hier wie in ähnlichen Fällen dem „Schloß-Schlüssel-Prinzip“ entspricht.

Polykristalline Stoffe

Wir haben bereits gesagt, daß amorphe Körper in der Welt der Festkörper eine Seltenheit sind. Die meisten uns umgebenden Gegenstände bestehen aus winzigen kristallinen Körnern, den sogenannten Kristalliten, in der Größenordnung eines tausendstel Millimeters.

**Bild 2.22.**

Die Kornstruktur der Metalle entdeckten die Forscher bereits im vorigen Jahrhundert. Dafür bedurfte es nur eines gewöhnlichen Mikroskops; es mußte nur so verändert werden, daß sich das Untersuchungsobjekt statt im „Durchlicht“ im „Auflicht“ betrachten ließ. Dabei ist es bis heute geblieben.

Was man im Auflichtmikroskop sehen kann, zeigt Bild 2.22. Die Korngrenzen sind gewöhnlich deutlich zu erkennen. An diesen Korngrenzen findet in der Regel eine Akkumulation von Fremdstoffen bzw. Verunreinigungen statt.

Die Eigenschaften eines Werkstoffs hängen entscheidend von der Korngröße, von den Verhältnissen an den Korngrenzen und von der Orientierung der Körner ab. Darum haben die Physiker viel Mühe auf die Erforschung polykristalliner Stoffe verwendet. Die Tatsache, daß jedes Korn ein Kriställchen darstellt, wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. (Von diesem Analyseverfahren wird, wie bereits gesagt, im vierten Band die Rede sein.)

Jegliche Bearbeitung eines Metalls hat Folgen für seine Kornstruktur. In einem Gußstück sind die Körner regellos angeordnet und verhältnismäßig groß. Aus diesem Metall soll ein Draht gezogen werden. Was geschieht

dabei mit den kristallinen Körnern? Man fand, daß die Formänderung eines Festkörpers beim Ziehen (zur Drahtherstellung) oder bei einer anderen Art der mechanischen Bearbeitung zur Zerkleinerung der kristallinen Körner führt. Gleichzeitig beginnt sich unter dem Einfluß der mechanischen Kräfte in der Lage der Körner eine gewisse Ordnung abzuzeichnen. Von welcher Ordnung kann hier die Rede sein? Die Kornbruchstücke sind doch völlig gestaltlos.

Das ist richtig: Die äußere Form eines Bruchstücks kann ganz beliebig sein, doch auch ein Kristallbruchstück bleibt nach wie vor ein Kristall: Die Atome sind in seinem Gitter ebenso regelmäßig gepackt wie in einem Kristall mit gut ausgebildeten Flächen. Deshalb kann für jedes Bruchstück angegeben werden, welche Lage seine Elementarzellen einnehmen. Während die Elementarzellen vor der Bearbeitung nur innerhalb jedes einzelnen Kornes streng geordnet vorlagen, fehlt gewöhnlich eine allgemeine (übergreifende) Ordnung. Nach der Bearbeitung richten sich die Körner jedoch so aus, daß in der Lage ihrer Elementarzellen eine gewisse allgemeine (übergreifende) Ordnung, die sogenannte Textur, hervorzutreten beginnt. So richten sich die Diagonalen der Elementarzellen sämtlicher Körner (um nur ein Beispiel zu nennen) näherungsweise parallel zur Bearbeitungsrichtung aus.

In Bild 2.23. ist die Textur am Beispiel des Ordnungsgrades einiger in den Körnern markierter Ebenen dargestellt, der Ebenen nämlich, die am dichtesten mit Atomen besetzt sind. (Diese Ebenen sind als Punktierung ange deutet.)

Die verschiedenen Bearbeitungsarten (Walzen, Schmieden oder Ziehen) verursachen Texturen unterschiedlicher Typen. Einmal ändern die Körner ihre Lage so, daß die Elementarzellen diagonal zur Bearbeitungsrichtung ausgerichtet sind, ein anderes Mal geschieht das Ganze analog

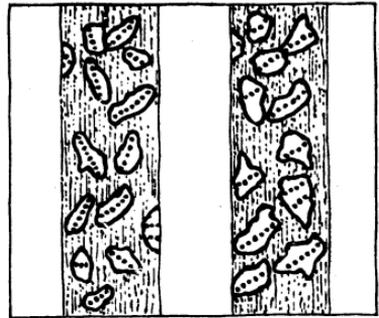


Bild 2.23.

für die Würfelkante usw. Je besser das Walzen oder Ziehen erfolgte, um so besser ist auch die Textur der Metallkristallite ausgebildet. Die mechanischen Eigenschaften eines Erzeugnisses werden von der Textur sehr stark beeinflusst. Untersuchungen der Kristallitlage und -größe in Metallerzeugnissen haben uns einen Einblick in das Wesen der mechanischen Bearbeitung von Metallen verschafft und gezeigt, wie mechanische Bearbeitungsverfahren richtig durchgeführt werden müssen.

Auch ein anderer sehr wichtiger technologischer Prozeß, das Glühen, ist mit einer Umstrukturierung der Kristallite verknüpft. Erwärmt man gewalztes oder gezogenes Metall, so setzt bei hinreichend hoher Temperatur ein Wachstum neuer Kristalle auf Kosten der alten ein. Beim Glühen wird die Textur allmählich zerstört; die neuen Kristalle sind regellos angeordnet. Je weiter man die Glüh-temperatur erhöht (oder je länger man den Glühvorgang fortsetzt), um so besser wachsen die neuen Körner, während die alten verschwinden. Die Körner können so groß werden, daß man sie mit bloßem Auge sieht. Das Glühen bewirkt eine einschneidende Änderung der Metalleigenschaften. Das Metall gewinnt an Plastizität und verliert an Härte. Der Grund ist, daß die Körner größer werden und die Textur verschwindet.

3. Temperatur

Thermometer

Bringt man zwei unterschiedlich stark erwärmte Körper miteinander in Berührung, kühlt sich der heißere Körper ab, während der kältere wärmer wird. Zwischen den beiden Körpern vollzieht sich ein Wärmeaustausch.

Der Wärmeaustausch ist, wie bereits erwähnt, eine Form des Energieübergangs. Den Körper, der Energie an den anderen abgibt, bezeichnen wir als wärmer (oder auch heißer). Einen Körper, der unsere Hand erwärmt, d. h. der ihr Energie zuführt, empfinden wir als warm (bzw. heiß). Wenn wir dagegen einen Körper als kalt empfinden, so bedeutet dies, daß er unserem Körper Wärme entzieht.

Von einem Körper, der Wärme abgibt (d. h. durch Wärmeaustausch Energie abgibt), sagen wir, seine Temperatur sei höher als die Temperatur desjenigen Körpers, der die Wärme aufnimmt.

Indem wir beobachten, ob sich ein bestimmter Gegenstand in Gegenwart des einen oder anderen Körpers abkühlt oder erwärmt, können wir dem uns interessierenden Gegenstand, „seinen Platz“ innerhalb einer Reihe unterschiedlich erwärmter Körper zuweisen. Die Temperatur ist so etwas wie eine Kennzeichnung, die angibt, in bezug auf welche Körper der Gegenstand unseres Interesses als Wärmespender (Donor) bzw. als Wärmeempfänger (Akzeptor) auftritt.

Die Temperatur wird durch Thermometer gemessen.

Der Konstruktion von Thermometern können verschiedene temperaturabhängige Eigenschaften von Kör-

pern zugrunde gelegt werden; meist orientiert man sich an der Eigenschaft von Körpern, sich bei Temperaturerhöhung auszudehnen.

Ändert die Füllung eines Thermometers (die man auch als den thermometrischen Körper bezeichnet) bei Berührung mit verschiedenen Gegenständen ihr Volumen, dann haben diese Körper verschiedene Temperaturen. Ist das Volumen der Thermometerfüllung größer, dann ist die Temperatur höher, bei geringerem Volumen dagegen niedriger.

Als thermometrische Körper können die unterschiedlichsten Stoffe verwendet werden: flüssige (Quecksilber oder Alkohol), feste (Metalle) oder auch gasförmige. Da sich die verschiedenen Körper jedoch unterschiedlich ausdehnen, müssen an allen Thermometern zunächst einmal zwei Festpunkte, nämlich die Temperatur tauenden Eises und die Siedetemperatur des Wassers, verzeichnet werden. Wenn wir so verfahren, werden sämtliche Thermometer die Temperatur 0 und 100 Grad Celsius stets richtig anzeigen. Im Bereich zwischen 0 und 100 °C dehnen sich die verschiedenen thermometrischen Körper dagegen unterschiedlich aus. So kann es sein, daß der eine Körper sein Volumen im Bereich von 0 bis 50 °C rasch und im Bereich von 50 bis 100 °C nur langsam vergrößert, während es bei einem anderen thermometrischen Körper gerade umgekehrt ist.

An Thermometern mit verschiedenen thermometrischen Körpern würden wir ungeachtet der Tatsache, daß ihre Anzeigen an den Festpunkten übereinstimmen, merkbliche Abweichungen bei der Anzeige von Zwischenwerten vorfinden. Mehr noch, ein „Wasserthermometer“ (d. h. ein Thermometer, das mit Wasser als thermometrischem Körper gefüllt ist) würde uns zu folgender Entdeckung führen: Wenn man den auf 0 °C abgekühlten thermometrischen Körper in die Nähe einer Kochplatte brächte, dann würde seine „wäßrige Temperatur“ zu-

nächst fallen und erst später wieder ansteigen. Das liegt darin begründet, daß Wasser beim Erwärmen von 0°C aus sein Volumen zunächst verringert und sich erst im Anschluß daran wieder „normal“ verhält, sein Volumen bei Erwärmung also vergrößert.

Wir sehen, daß uns die unbedachte Auswahl der Thermometerfüllung in eine Sackgasse führen kann.

Wonach also soll man sich bei der Suche eines „richtigen“ Thermometers richten? Welcher Körper wäre für diesen Zweck ideal?

Ideale Körper der hier geforderten Art haben wir bereits besprochen. Es sind die idealen Gase. Beim idealen Gas entfällt die Wechselwirkung zwischen den Partikeln, und wenn wir die Ausdehnung eines idealen Gases untersuchen, untersuchen wir die Bewegungsänderung seiner Moleküle. Aus diesem Grund wäre das ideale Gas der ideale thermometrische Körper.

Tatsächlich ist nicht zu übersehen, daß sich Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder ein beliebiges anderes Gas (so verdünnt, daß der Name „ideales Gas“ gerechtfertigt erscheint) bei Erwärmung exakt gleichartig ausdehnen, während sich Wasser anders ausdehnt als Alkohol, Alkohol anders als Glas, Glas anders als Eisen usw.

Als Basis für die Temperaturbestimmung in der Physik dient die Volumenänderung einer definierten Gasmenge. Natürlich muß wegen der starken Kompressibilität von Gasen besonders sorgfältig darauf geachtet werden, daß sich das Gas stets unter gleichem Druck befindet.

Um die Gradeinteilung für ein Gasthermometer herzustellen, müssen wir das Volumen des zur Füllung verwendeten Gases bei 0°C und bei 100°C genau messen. Die Differenz der Volumina bei 100°C und 0°C , V_{100} und V_0 , teilen wir in 100 gleiche Teile. Anders ausgedrückt, entspricht die Änderung des Gasvolumens um $\frac{1}{100}$ ($V_{100} - V_0$) einem Grad Celsius (1°C).

Angenommen, unser Thermometer zeigt nun das Volumen V an. Welche Temperatur t in $^{\circ}\text{C}$ entspricht diesem Volumen? Es gilt:

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100, \text{ d. h., } \frac{t}{100} = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir jedes Volumen V einer Temperatur t zuordnen und erhalten so jene Temperaturskala*, die wir im Alltag verwenden.

Mit zunehmender Temperatur wächst das Gasvolumen unbegrenzt weiter; für das Wachstum der Temperatur besteht keine wie auch immer geartete theoretische Einschränkung. Im Gegensatz dazu haben die tiefen (auf der Celsius-Skala negativen) Temperaturen eine Grenze.

* Die Celsius-Skala, der die Temperatur tauenden Eises mit 0°C und die Siedetemperatur mit 100°C (beide Temperaturen unter Normaldruck, d. h. 1,013 bar, gemessen) zugrunde liegt, ist sehr bequem. Dessenungeachtet haben die Engländer und Amerikaner noch vor verhältnismäßig kurzer Zeit eine Temperaturskala benutzt, die uns sehr merkwürdig erscheint. Wie würden Sie beispielsweise den folgenden Satz aus einem englischen Roman verstehen: „Der Sommer war nicht sehr heiß; die Temperatur betrug 60 bis 70 Grad“? Ein Druckfehler? Nein, es sind Fahrenheit-Grade ($^{\circ}\text{F}$) gemeint.

In England sinkt die Temperatur nur selten unter -20°C . Fahrenheit wählte ein Eis-Salz-Gemisch, das ungefähr diese Temperatur aufwies, und setzte sie gleich Null. Als zweiten festen Punkt, der 100 Grad auf der Fahrenheit-Skala entsprach, wählte ihr Schöpfer — seinen eigenen Worten zufolge — die Normaltemperatur des menschlichen Körpers. Bei der Ermittlung dieses Festpunkts freilich muß Fahrenheit wahrscheinlich eine Versuchsperson mit erhöhter Körpertemperatur untergekommen sein. Der mittleren normalen Körpertemperatur eines Menschen entsprechen auf der Fahrenheit-Skala 98°F . Wasser erstarrt bei $+32^{\circ}\text{F}$ und siedet bei 212°F . Die Umrechnungsformel lautet:

$$t = \frac{5}{9} (t_{\text{F}} - 32).$$

Darin ist t die Celsius-Temperatur und t_{F} die Fahrenheit-Temperatur.

Überlegen wir doch einmal, was bei Verminderung der Temperatur geschieht. Ein reales Gas wird sich schließlich in eine Flüssigkeit verwandeln und bei noch weitergehender Herabsetzung der Temperatur erstarren. Die Gasmoleküle werden sich auf einem kleinen Volumen zusammenfinden. Wie groß wird aber dieses Volumen für unser, mit einem idealen Gas gefülltes Thermometer sein? Seine Moleküle zeigen keine Wechselwirkung miteinander und besitzen kein Eigenvolumen. Die Herabsetzung der Temperatur wird das ideale Gas schließlich auf das Volumen Null reduzieren. Man kann sich dem für ein ideales Gas charakteristischen Verhalten — und das heißt im vorliegenden Fall die Erreichung des Null-Volumens — praktisch durchaus beliebig weit nähern. Zu diesem Zweck muß das Gasthermometer mit einem immer stärker verdünnten Gas gefüllt werden. Wir bringen uns also nicht in Widerspruch zur Wahrheit, wenn wir den unteren Grenzwert des Gasvolumens gleich Null setzen.

Unserer Formel zufolge entspricht dem Volumen Null die niedrigste Temperatur. Folglich wird sie als absoluter Nullpunkt bezeichnet.

Um die Lage dieses absoluten Nullpunkts auf der Celsius-Skale zu ermitteln, braucht man in die früher abgeleitete Temperaturformel für das Volumen nur den Wert 0 (d. h. $V = 0$) einzusetzen. Die Celsius-Temperatur am absoluten Nullpunkt beträgt demnach

$$- \frac{100V_0}{V_{100} - V_0}.$$

Es zeigt sich, daß dieser bemerkenswerte Punkt einer Temperatur von etwa -273°C (genauer: $-273,15^\circ\text{C}$) entspricht. Fassen wir zusammen: Es gibt keine Temperaturen, die tiefer liegen als der absolute Nullpunkt, denn sie entsprächen negativen Gasvolumina. Von tieferen Temperaturen zu sprechen ist sinnlos. Temperaturen unterhalb des absoluten Nullpunkts erreichen zu wollen,

ist ebenso unmöglich wie etwa die Herstellung eines Drahts mit einem Durchmesser kleiner als Null.

Ein Körper am absoluten Nullpunkt läßt sich nicht weiter abkühlen, d. h., man kann ihm keine Energie entziehen. Anders ausgedrückt, besitzen Körper und die Partikeln, aus denen sie aufgebaut sind, am absoluten Nullpunkt die kleinste Energie. Am absoluten Nullpunkt ist die kinetische Energie daher gleich Null, und die potentielle Energie hat den kleinstmöglichen Wert.

Da der absolute Nullpunkt die niedrigste Temperatur überhaupt ist, erscheint es nur natürlich, daß man in der Physik, besonders in denjenigen ihrer Teilgebiete, wo tiefe Temperaturen eine Rolle spielen, eine Temperaturskala benutzt, deren unterer Festpunkt der absolute Nullpunkt ist. Diese Temperaturskala wird zu Ehren des bekannten englischen Wissenschaftlers des 19. Jahrhunderts, Lord Kelvin (1824 bis 1907), als Kelvin-Skala bezeichnet. Die Maßeinheit der Kelvin-Temperatur ist das Kelvin (K). Als Symbol für die Kelvin-Temperatur verwendet man den Buchstaben T .

Um aus der Celsius-Temperatur die Kelvin-Temperatur zu ermitteln, bedient man sich folgender Umrechnungsformel:

$$T = \frac{t}{^{\circ}\text{C}} + 273.$$

Die Formel für das Gasthermometer erhält, wenn man die Temperatur T ermitteln will, folgende Form:

$$T = 100 \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} + 273.$$

Durch Einsetzen der Gleichung $\frac{100V_0}{V_{100} - V_0} = 273$ gelangen wir zum folgenden einfachen Ergebnis:

$$\frac{T}{273} = \frac{V}{V_0}.$$

Die Kelvin-Temperatur ist somit dem Volumen des idealen Gases direkt proportional.

Exakte Temperaturmessungen verlangen dem Physiker alle möglichen Kunstgriffe ab. Innerhalb eines recht großen Temperaturintervalls werden Quecksilberthermometer, Alkoholthermometer (für die Arktis) und andere Thermometer anhand eines Gasthermometers geeicht. Das Gasthermometer ist jedoch ungeeignet bei Temperaturen in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunkts (unter 0,7 K), wo sich sämtliche Gase verflüssigen, aber auch bei Temperaturen über 600 °C, wo Gase durch Glas diffundieren. Für hohe sowie für sehr niedrige Temperaturen werden andere Prinzipien der Temperaturmessung benutzt.

Was praktische Temperaturmeßverfahren betrifft, so ist ihre Zahl Legion. Große Bedeutung haben Geräte, die auf elektrischen Erscheinungen beruhen. Wir müssen uns in diesem Zusammenhang nur eins merken: Bei beliebigen Temperaturmessungen muß man sicher sein, daß der Meßwert hundertprozentig mit dem Wert übereinstimmt, der sich aus der Messung unter Verwendung eines verdünnten Gases ergeben hätte.

Hohe Temperaturen entstehen in Öfen und Brennern. In Backöfen erreicht die Temperatur 220 bis 280 °C. Höhere Temperaturen werden in der Metallurgie angewendet: Härteöfen liefern 900 bis 1000 °C und Schmiedöfen 1400 bis 1500 °C. In Stahlschmelzöfen erreicht die Temperatur 2000 °C.

Extrem hohe Ofentemperaturen erhält man mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens (etwa 5000 °C). Der Lichtbogen bewegt auch die schwerstschmelzenden Metalle zur „Nachgiebigkeit“.

Welche Temperatur hat nun die Flamme eines Gasbrenners? Im Innern des bläulichen Flammenkegels beträgt die Temperatur nur etwa 300 °C. Im äußeren Kegel dagegen erreicht sie 1800 °C.

Weitaus höhere Temperaturen entstehen bei der Detonation einer Atombombe. Nach indirekten Abschätzungen erreicht die Temperatur im Detonationszentrum viele Millionen Kelvin.

In neuerer Zeit wurden in der Sowjetunion und in anderen Ländern Versuche unternommen, derartige ultrahohe Temperaturen auch im Labor zu erreichen. Für außerordentlich kurze Zeitintervalle konnten dabei Temperaturen von einigen Millionen Kelvin erzielt werden.

Ultrahohe Temperaturen existieren auch auf anderen Himmelskörpern. Im Innern der Sterne, insbesondere in der Sonne, erreicht die Temperatur einige Dutzend Millionen Kelvin. Die Oberflächentemperaturen der Sterne liegen erheblich niedriger und betragen allenfalls 20 000 K. Die Oberflächentemperatur der Sonne beträgt 6000 K.

Die Theorie des idealen Gases

Die Eigenschaften des idealen Gases, das uns soeben gerade die Definition der Temperatur geliefert hat, sind sehr einfach. Bei konstanter Temperatur gilt das Boyle-Mariottesche Gesetz: Das Produkt pV bleibt bei Änderung des Volumens oder des Drucks unverändert. Bei

konstantem Druck bleibt der Quotient $\frac{V}{T}$ erhalten, wie immer sich Volumen oder Temperatur ändern mögen. Diese beiden Gesetze lassen sich leicht zusammenfassen.

Es leuchtet ein, daß der Ausdruck $\frac{pV}{T}$ sowohl bei konstanter Temperatur, aber veränderlichem V und p als auch bei konstantem Druck, aber veränderlichem V und T unverändert bleibt. Der Ausdruck $\frac{pV}{T}$ bleibt nicht nur bei

Änderungen eines beliebigen Größenpaares der drei Größen p , V und T konstant, sondern auch dann, wenn sich diese drei Größen gleichzeitig verändern. Das Gesetz

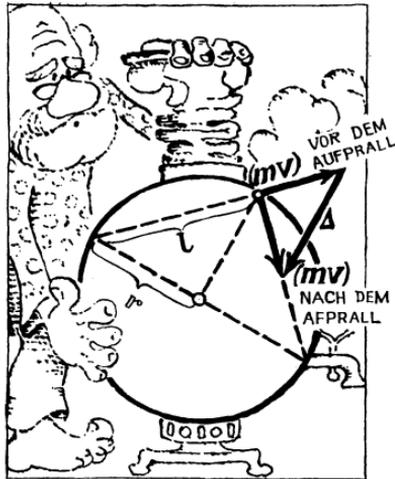


Bild 3.1.

$\frac{pV}{T} = \text{const}$ ist, wie man auch sagt, die Zustandsgleichung des idealen Gases.

Das ideale Gas wurde deshalb als thermometrischer Körper gewählt, weil seine Eigenschaften einzig mit der Bewegung (nicht jedoch mit der Wechselwirkung) der Moleküle verknüpft sind.

Wie ist die Beziehung zwischen Molekülbewegung und Temperatur beschaffen? Zur Beantwortung dieser Frage muß man die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der Bewegung der Gasmoleküle ermitteln.

In einem kugelförmigen Gefäß mit dem Radius r sollen sich n Gasmoleküle befinden (Bild 3.1.). Verfolgen wir nun die Bewegung eines Moleküls, das sich zum betrachteten Zeitpunkt beispielsweise von links nach rechts entlang der Sehne mit der Länge l bewegt. Zusammenstöße mit anderen Molekülen wollen wir außer acht lassen: Solche Zusammenstöße haben keinen Einfluß auf den Druck. Sobald das Molekül die Gefäßwand erreicht,

erfolgt ein Aufprall, und das Molekül fliegt mit der gleichen Geschwindigkeit wie vorher (es soll sich um einen elastischen Zusammenstoß handeln), jedoch in einer anderen Richtung, weiter.

Im Idealfall könnte das Molekül seine Reise in der beschriebenen Art unbegrenzt lange im Gefäß fortsetzen. Ist v die Molekülgeschwindigkeit, dann findet nach jeweils $\frac{l}{v}$ Sekunden ein Aufprall statt, d.h., jedes Molekül prallt je Sekunde $\frac{v}{l}$ mal auf die Gefäßwand. Das ständige Aufprallen von n Molekülen fließt wie bei einem Hagelschauer in eine Druckkraft zusammen.

Newtons Gesetz zufolge ist die Kraft gleich dem Quotienten aus Impulsänderung und Zeit. Wir wollen die Impulsänderung bei jedem Aufprall mit Δ bezeichnen. Diese Änderung tritt $\frac{v}{l}$ mal in jeder Sekunde ein. Also beträgt der Beitrag, den ein einzelnes Molekül zur Gesamtkraft leistet, $\frac{\Delta}{l} \cdot v$.

In Bild 3.1. sind die Impulsvektoren vor und nach dem Aufprall eingezeichnet, desgleichen der Vektor des Impulszuwachses Δ . Aus der Ähnlichkeit der gezeichneten Dreiecke folgt: $\frac{\Delta}{l} = \frac{mv}{r}$. Der Kraftanteil, der auf ein Molekül entfällt, erhält die Form:

$$\frac{mv^2}{r}.$$

Daß die Sehnenlänge keinen Eingang in die Formel fand, zeigt, daß alle Moleküle, unabhängig davon, auf welcher Sehne sie sich bewegen, stets den gleichen Kraftanteil liefern. Gewiß, bei einem schrägen Aufprall ist die Impulsänderung kleiner, doch erfolgen die Stöße dafür häufiger. Die Berechnung zeigt, daß sich beide Effekte exakt kompensieren.

Da unsere Kugel n Moleküle enthält, ist die Gesamtkraft gleich:

$$\frac{nmv_{\text{mittl.}}^2}{r}.$$

Hierin ist $v_{\text{mittl.}}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit. Der Gasdruck p ist gleich der Kraft, dividiert durch die Kugeloberfläche $4\pi r^2$ und beträgt:

$$p = \frac{nmv_{\text{mittl.}}^2}{r \cdot 4\pi r^2} = \frac{\frac{1}{3} nmv_{\text{mittl.}}^2}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{nmv_{\text{mittl.}}^2}{3V}.$$

V ist das Kugelvolumen. Somit erhalten wir:

$$pV = \frac{1}{3} nmv_{\text{mittl.}}^2.$$

Diese Gleichung wurde erstmals von Daniel Bernoulli 1738 abgeleitet.*

Aus der Zustandsgleichung des idealen Gases ergibt sich $pV = \text{const} \cdot T$. Aus der soeben abgeleiteten Gleichung ersehen wir, daß pV dem Quadrat der mittleren Molekülgeschwindigkeit $v_{\text{mittl.}}^2$ proportional ist. Daher gilt

$$T \sim v_{\text{mittl.}}^2 \text{ oder } v_{\text{mittl.}} \sim \sqrt{T},$$

d. h., die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle eines idealen Gases ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional.

* Daniel Bernoulli (1700 bis 1782) — von Geburt Schweizer — verbrachte acht Jahre seines Lebens, von 1725 bis 1733, in Rußland und war Mitglied der Petersburger Akademie der Wissenschaften. Nach 1733 wirkte er in Basel weiter.

Das Avogadro'sche Gesetz

Ein Stoff soll aus einer Mischung verschiedener Moleküle bestehen. Gibt es nun eine physikalische Größe, die die Bewegung dieser Moleküle charakterisiert und für sämtliche Moleküle, also beispielsweise für die Moleküle von Wasserstoff und Sauerstoff, gleich ist, sofern alle Moleküle die gleiche Temperatur haben?

Die Mechanik liefert uns die Antwort auf diese Frage. Es läßt sich nachweisen, daß die mittlere kinetische Energie der translatorischen Bewegung $\frac{mv_{\text{mittl.}}^2}{2}$ aller Moleküle gleich ist.

Daraus geht hervor, daß die mittleren Geschwindigkeitsquadrate der Moleküle bei der betrachteten Temperatur der Masse der Partikeln umgekehrt proportional sind:

$$v_{\text{mittl.}}^2 \sim \frac{1}{m} \quad \text{und} \quad v_{\text{mittl.}} \sim \frac{1}{\sqrt{m}}.$$

Kehren wir nun zur Gleichung $pV = \frac{1}{3} nmv_{\text{mittl.}}^2$ zurück. Da bei der betrachteten Temperatur $mv_{\text{mittl.}}^2$ für alle Gase gleich ist, muß auch n die Anzahl der im betrachteten Volumen V bei einem bestimmten Druck p sowie der Temperatur T enthaltenen Moleküle für alle Gase gleich sein. Dieses bemerkenswerte Gesetz wurde erstmals von Avogadro ausgesprochen.

Wieviel Moleküle entfallen nun auf 1 cm^3 ? Bei 0°C und $1,013 \text{ bar}$ sind in 1 cm^3 $2,7 \cdot 10^{19}$ Moleküle enthalten. Diese Zahl ist ungeheuer groß. Um wenigstens eine schwache Vorstellung zu haben, wie groß sie ist, wollen wir folgendes Beispiel anführen. Angenommen, das Gas würde aus einem kleinen Gefäß mit dem Volumen 1 cm^3 mit

einer Geschwindigkeit abgesaugt, daß in jeder Sekunde 1 Million Moleküle das Gefäß verlassen. Dann läßt sich leicht ausrechnen, daß dieses Gefäß erst nach 1 Million Jahre kein Gas mehr enthalten würde!

Das Avogadro'sche Gesetz zeigt, daß $\frac{n}{V}$, das Verhältnis der Anzahl von Molekülen zu dem Volumen, worin sie sich bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur befinden, für alle Gase gleich ist.

Aus der Formel für die Gasdichte

$$\rho = \frac{nm}{V}$$

folgt, daß das Verhältnis der Gasdichten gleich dem Verhältnis der Molmassen der betrachteten Gase ist:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Die relativen Molmassen können daher durch einfaches Wägen gasförmiger Stoffe ermittelt werden. Entsprechende Messungen haben seinerzeit eine bedeutende Rolle in der Entwicklung der Chemie gespielt. Aus dem Avogadro'schen Gesetz folgt auch, daß für ein Mol eines beliebigen Stoffes, der sich im Zustand eines idealen Gases befindet, $pV = kN_A T$ ist; k ist eine universelle Konstante (die sogenannte Boltzmann-Konstante — nach dem bedeutenden österreichischen Physiker Ludwig Boltzmann (1844 bis 1906) und beträgt $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Das Produkt $R = kN_A$ heißt universelle Gaskonstante.

Die Zustandsgleichung wird oft in der Form

$$pV = \mu RT$$

angegeben, worin μ die Stoffmenge in Mol ist. In dieser Form wird die Gleichung meist in der Praxis benutzt.

Die Geschwindigkeiten der Moleküle

Aus der Theorie folgt, daß die mittlere kinetische Energie der Moleküle

$$\frac{mv_{\text{mittl.}}^2}{2}$$

bei ein und derselben Temperatur gleich ist.

Gemäß unserer Temperaturdefinition ist diese mittlere kinetische Energie der translatorischen Bewegung der Moleküle eines Gases proportional der Kelvin-Temperatur. Kombiniert man die Zustandsgleichung des idealen Gases und die Bernoullische Gleichung, so erhält man:

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\text{mittl.}} = \frac{2}{3} kT.$$

Die Messung der Temperatur mit Hilfe eines Thermometers, das mit einem idealen Gas gefüllt ist, gibt diesem Maß einen einfachen Sinn: Die Temperatur ist dem Mittelwert der translatorischen Bewegungsenergie der Moleküle proportional. Da wir in einem dreidimensionalen Raum leben, kann man von einem beliebig beweglichen Punkt sagen, er habe drei Freiheitsgrade. Auf einen Freiheitsgrad eines in Bewegung befindlichen Partikels entfallen demnach $\frac{kT}{2}$ der Energie.

Nun wollen wir die mittlere Geschwindigkeit eines Sauerstoffmoleküls bei Zimmertemperatur bestimmen, die wir der „runden Rechnung“ wegen gleich 27 °C, d. h. 300 K, setzen. Die Molmasse von Sauerstoff ist 32 g und die Masse eines einzelnen Moleküls demnach $32/(6 \cdot 10^{23})\text{g}$. Eine einfache Berechnung liefert für $v_{\text{mittl.}} = 4,8 \times 10^4 \text{ cm/s}$, d. h. etwa 500 m/s. Wesentlich schneller bewegen sich Wasserstoffmoleküle. Ihre Masse beträgt nur $\frac{1}{16}$ der Sauerstoffmasse, und ihre Geschwindigkeit

ist.

$$\sqrt{16} = 4 \text{ mal}$$

größer, beträgt also bei Zimmertemperatur rund 2 km/s. Nun lassen Sie uns einmal abschätzen, mit welcher thermischen Geschwindigkeit sich ein kleines, im Mikroskop gerade noch sichtbares Partikel bewegt. Mit einem gewöhnlichen Mikroskop kann man ein Staubkorn von 1×10^{-4} cm gerade noch sehen. Die Masse eines derartigen Partikels beträgt bei einer Dichte um Eins so etwa $5 \cdot 10^{-13}$ g. Als Geschwindigkeit dieses Partikels erhalten wir rund 0,5 cm/s. Daß man diese Bewegung sehen kann, ist also keineswegs verwunderlich.

Bei einer Erbse von 0,1 g Masse würde die Brownsche Bewegung nur noch 10^{-6} cm/s ausmachen. Kein Wunder also, daß wir die Brownsche Bewegung solcher Teilchen nicht wahrnehmen.

Wir haben hier stets von den mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle gesprochen. Tatsächlich aber haben keineswegs alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit; ein Teil der Moleküle bewegt sich rascher, ein anderer dagegen langsamer. Dies alles läßt sich rechnerisch er-

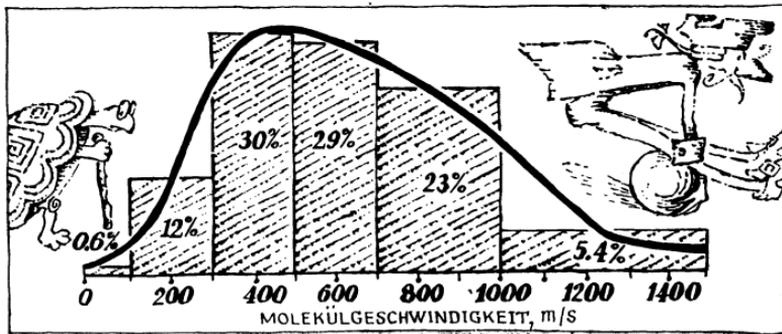


Bild 3.2.

mitteln. Wir wollen uns hier mit den Ergebnissen begnügen.

Bei einer Temperatur von ungefähr $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ beispielsweise beträgt die mittlere Geschwindigkeit eines Stickstoffmoleküls 500 m/s ; 59% aller Stickstoffmoleküle haben dabei eine Geschwindigkeit zwischen 300 und 700 m/s . Nur $0,6\%$ aller Moleküle haben Geschwindigkeiten von 0 bis 100 m/s . Schnelle Moleküle mit Geschwindigkeiten über 1000 m/s enthält gasförmiger Stickstoff unter den oben beschriebenen Bedingungen nur zu $5,4\%$ (vergleiche Bild 3,2.).

Die Grundlinie jeder Säule in unserer Zeichnung entspricht dem betrachteten Geschwindigkeitsintervall, während die Fläche dem Anteil von Molekülen proportional ist, deren Geschwindigkeiten innerhalb des betreffenden Intervalls liegen.

Man kann auch die Verteilung der Moleküle nach den verschiedenen Werten der translatorischen Bewegungsenergie berechnen.

Die Anzahl der Moleküle, deren Energie mehr als das Doppelte der mittleren Energie beträgt, liegt bereits unter 10% . Der Anteil noch „energischerer“ Moleküle schwindet immer rascher dahin, wenn wir noch höhere Energiewerte betrachten. Moleküle, deren Energie mehr als das Vierfache der mittleren Energie beträgt, machen nur $0,7\%$ aus; beim Achtfachen der mittleren Energie sind es $7 \cdot 10^{-6}\%$ und beim Sechzehnfachen der mittleren Energie noch $2 \cdot 10^{-8}\%$.

Die Energie eines Sauerstoffmoleküls mit der Geschwindigkeit von 11 km/s beträgt $2,3 \cdot 10^{-18}\text{ J}$. Bei Zimmertemperatur beträgt die mittlere Energie eines Moleküls nur $6 \cdot 10^{-21}\text{ J}$. Die Energie eines „Elfkilometermoleküls“ beträgt daher mindestens das Fünfhundertfache der Energie eines Moleküls mit mittlerer Geschwindigkeit. Kein Wunder also, daß der Anteil von Molekülen mit Geschwindigkeiten über 11 km/s einer unvorstellbar klei-

nen Zahl in der Größenordnung von 10^{-300} entspricht.

Doch warum interessiert uns die Geschwindigkeit von 11 km/s so sehr? In Band 1 war die Rede davon, daß sich nur Körper mit dieser Geschwindigkeit von der Erde losreißen können. Moleküle, die in große Höhen gelangen, können also ihre Verbindung zur Erde verlieren und auf eine lange interplanetare Reise gehen, müssen dafür aber die Geschwindigkeit von 11 km/s haben. Wie wir sehen, ist der Anteil derart schneller Moleküle so verschwindend gering, daß die Erde einen Verlust ihrer Atmosphäre auch in einigen Milliarden Jahren nicht zu fürchten braucht.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Erdatmosphäre in den Weltraum „verflüchtigt“, hängt in starkem Maße von der Gravitationsenergie $\gamma \frac{Mm}{r}$ ab. Beträgt die mittlere kinetische Energie eines Moleküls nur einen Bruchteil der Gravitationsenergie, dann ist ein Losreißen praktisch unmöglich. An der Mondoberfläche beträgt die Gravitationsenergie nur ein Zwanzigstel des entsprechenden Wertes auf der Erde, weshalb die „Fluchtenergie“ eines Sauerstoffmoleküls $1,5 \cdot 10^{-19}$ J beträgt. Das ist nur das Zwanzig- bis Fünfundzwanzigfache der mittleren kinetischen Energie eines Sauerstoffmoleküls. Der Anteil von Molekülen, die sich vom Mond losreißen können, beträgt 10^{-17} . Das ist nun schon etwas ganz anderes im Vergleich zu 10^{-300} , und die Berechnung zeigt, daß ein Luftmantel — wenn der Mond ihn hätte — ziemlich rasch im interplanetaren Raum „verschwinden“ würde. Kein Wunder also, daß der Mond keine Atmosphäre hat.

Wärmedehnung

Erwärmt man einen Körper, so wird die Bewegung seiner Atome (Moleküle) intensiver. Sie beginnen sich gegenseitig zu „schubsen“ und beanspruchen mehr Platz. Daraus erklärt sich die wohlbekanntete Tatsache, daß sich

festen, flüssigen und gasförmigen Körper bei Erwärmung ausdehnen.

Bei der Wärmedehnung von Gasen brauchen wir uns nicht lange aufzuhalten, denn die Proportionalität von Temperatur und Gasvolumen haben wir ja unserer Temperaturskala zugrunde gelegt.

Aus der Formel

$$V = \frac{V_0}{273} \cdot T$$

sehen wir, daß das Gasvolumen bei konstantem Druck und Erwärmung um 1 K um den $\frac{1}{273}$ Teil (d. h. den 0,0037ten Teil) seines Volumens bei 0 °C wächst. (Dieser Sachverhalt wird gelegentlich als Gay-Lussacsches Gesetz bezeichnet.)

Unter normalen Bedingungen, d. h. bei Zimmertemperatur und normalem atmosphärischem Druck, beträgt die Wärmedehnung der meisten Flüssigkeiten nur ein Drittel bis die Hälfte der Wärmedehnung von Gasen.

Die Merkwürdigkeiten der Wärmedehnung von Wasser haben wir bereits wiederholt erwähnt. Bei der Erwärmung von 0 °C auf 4 °C nimmt das Volumen von Wasser trotz Wärmezufuhr ab. Diese Tatsache ist außerordentlich wichtig für das Leben auf der Erde. Die oberen Schichten von Oberflächengewässern erfahren nach Maßgabe der Abkühlung des Wassers eine Zunahme ihrer Dichte und sinken auf den Grund des Gewässers. An ihre Stelle tritt von unten her wärmeres Wasser. Dieser Vermischungsvorgang hält jedoch nur so lange an, bis die Wassertemperatur auf 4 °C gesunken ist. Bei weiterem Temperaturabfall setzt sich die Kontraktion der oberen Schichten nicht länger fort; ihre Dichte nimmt darum nicht zu, und sie sinken nicht auf den Grund. Ab dieser Temperatur kühlt sich die oberste Schicht allmählich weiter ab, erreicht den Nullpunkt der Celsius-Skala und gefriert.

Nur diese Besonderheit des Wassers ist es, die das Einfrieren der Flüsse bis zum Boden des Flußbetts verhindert. Welche katastrophalen Folgen es hätte, wenn das Wasser urplötzlich diese bemerkenswerte Eigentümlichkeit verlieren würde, kann man sich auch ohne viel Phantasie leicht ausmalen.

Die Wärmedehnung von Festkörpern ist noch erheblich geringer als die Wärmedehnung von Flüssigkeiten. Sie beträgt nur einige Hundertstel bzw. Tausendstel der Wärmedehnung von Gasen.

In vielen Fällen ist die Wärmedehnung außerordentlich lästig. Änderungen der Abmessungen beweglicher Teile eines Uhrwerks bei Temperaturänderungen würden auch die Ganggenauigkeit der Uhr beeinflussen, wenn man für diese empfindlichen Teile nicht eine besondere Legierung verwenden würde. Es handelt sich dabei um eine Nickel-Eisen-Legierung mit hohem Nickelanteil (35 bis 37 %). Eine alte Firmenbezeichnung für diese Legierung lautet „Invar“ („Invar“ ist die Abkürzung von „invariant“, was soviel wie „unveränderlich“ bedeutet.) Ein Invarstab dehnt sich bei Änderung der Temperatur um 1 K nur um 1 Millionstel seiner ursprünglichen Länge aus. Das ist der Grund, warum man die genannte Legierung in großem Umfang für den Gerätebau einsetzt. Die anscheinend verschwindend geringe Wärmedehnung von Festkörpern kann sehr ernste Folgen haben. Es ist nämlich gar nicht so einfach, die Wärmedehnung von Festkörpern zu verhindern, da ihre Kompressibilität so gering ist.

Erwärmt man einen Stahlstab um 1 K, dann wächst seine Länge nur um 1 Hunderttausendstel, d.h. um einen für das Auge nicht wahrnehmbaren Betrag. Um diese Ausdehnung jedoch zu verhindern, d.h., um den Stab so zusammenzupressen, daß seine Länge nicht um dieses Hunderttausendstel zunimmt, bedarf es eines Drucks von 2000 kPa. Und das alles einzig dafür, um die Wirkung einer Temperaturerhöhung um nur 1 K aufzuheben!

Durch Wärmedehnung verursachte Spreizkräfte können Zerstörungen, ja Katastrophen zur Folge haben, wenn man sie unberücksichtigt läßt. Um diese Kräfte nicht wirksam werden zu lassen, verlegt man Eisenbahnschienen so, daß an den Schienenstößen ein kleiner Spalt frei bleibt. Auch beim Umgang mit Glasgeräten oder Glasgeschirr darf man diese Kräfte nicht außer acht lassen, denn bei ungleichmäßiger Erwärmung springt Glas leicht. Im Labor benutzt man daher, wo es erforderlich ist, Geräte aus Quarzglas (bei Quarzglas handelt es sich um Siliziumdioxid im amorphen Zustand, hergestellt durch Schmelzen von Quarz), das diesen Nachteil nicht besitzt, aber leider sehr bruchanfällig ist.

Erwärmt man einen Kupfer- und einen Quarzglasstab— beide gleich lang und mit dem gleichen Querschnitt — so, daß der Kupferstab 1 mm länger wird, dann ändert sich die Länge des Quarzglasstabes nur um den mit bloßem Auge nicht wahrnehmbaren Betrag von 30 bis 40 μm . Die Wärmedehnung von Quarz ist so gering, daß man ein Quarzgefäß ohne weiteres auf einige 100 K erwärmen und anschließend unbesorgt in kaltes Wasser werfen kann.

Wärmekapazität

Die innere Energie eines Körpers hängt natürlich von seiner Temperatur ab. Je stärker man einen Körper erwärmen will, um so mehr Energie ist erforderlich. Zur Erwärmung eines Körpers von T_1 auf T_2 muß diesem Wärmeenergie zugeführt werden:

$$Q = C (T_2 - T_1).$$

Hier ist C ein Proportionalitätsfaktor, den man als Wärmekapazität des betreffenden Körpers bezeichnet. Aus der Formel ergibt sich die Definition des Begriffs Wärmekapazität. C ist die zur Erhöhung der Temperatur um 1 K erforderliche Wärmemenge. Die Wärmekapazität ist

ihrerseits temperaturabhängig: Eine Erwärmung von 0 °C auf 1 °C oder von 100 °C auf 101 °C erfordert etwas unterschiedliche Wärmemengen.

Man bezieht die Wärmekapazität gewöhnlich auf die Masse und nennt sie dann spezifische Wärmekapazität. Wärmekapazitäten werden mit C , spezifische Wärmekapazitäten dagegen mit c bezeichnet.

Die zur Erwärmung eines Körpers der Masse m erforderliche Wärmemenge ergibt sich dann aus folgender Formel:

$$Q = mc (T_2 - T_1).$$

Die Maßeinheit der spezifischen Wärmekapazität ist $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Für Wasser beträgt sie $\approx 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Die meisten Körper haben eine geringere spezifische Wärmekapazität als Wasser. Bei vielen Ölen, Alkoholen und anderen Flüssigkeiten liegen die Werte um $2,0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Quarz, Glas und Sand haben eine spezifische Wärmekapazität in der Größenordnung von $0,8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Bei Eisen und Kupfer sind es $\approx 0,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Und nun noch zwei Beispiele aus dem Bereich der Gase: Die spezifischen Wärmekapazitäten von Wasserstoff und Luft betragen $14,2$ bzw. $1,0 \text{ kJ} \times \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Die spezifischen Wärmekapazitäten sämtlicher Körper nehmen mit sinkender Temperatur in der Regel ab, um bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts verschwindend kleine Werte anzunehmen. Bei 20 K beträgt die Wärmekapazität von Kupfer nur $0,014 \text{ kJ} \times \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; das ist ein Vierundzwanzigstel des Wertes bei Zimmertemperatur.

Die Kenntnis der spezifischen Wärmekapazitäten kann zur Lösung verschiedener Aufgaben über die Wärmeverteilung zwischen Körpern nützlich sein.

Der Unterschied zwischen den spezifischen Wärmekapazitäten von Wasser und Boden ist eine der Ursachen für den Unterschied zwischen maritimem und kontinentalem Klima. Wasser, dessen spezifische Wärmekapazität etwa fünfmal so groß ist wie die des Bodens, erwärmt sich langsam und kühlt sich ebenso langsam wieder ab.

Im Sommer erwärmt sich das Wasser an der Küste langsamer als das Festland und bewirkt so eine Abkühlung der Luft; im Winter dagegen kühlt sich das warme Meerwasser allmählich ab und mildert die Fröste, indem es die Luft erwärmt. Man kann leicht ausrechnen, daß 1 m³ Seewasser durch Abkühlung um 1 K 3000 m³ Luft wiederum um 1 K erwärmen kann. Deshalb sind die Temperaturschwankungen ebenso wie die Temperaturunterschiede zwischen Winter und Sommer in küstennahen Gebieten weniger groß als in den zentralen Bereichen der Kontinente.

Wärmeleitfähigkeit

Jeder Gegenstand kann als „Brücke“ für den Übergang der Wärme von einem wärmeren zu einem weniger warmen Körper dienen.

Der Kaffeelöffel beispielsweise, den wir in eine Tasse mit heißem Kaffee tauchen, stellt eine derartige Brücke dar. Metallische Gegenstände leiten die Wärme sehr gut. Der Löffel, den wir in den Kaffee getaucht haben, erwärmt sich am anderen Ende, d. h. dort, wo wir ihn anfassen, in Sekundenschnelle.

Muß eine heiße Flüssigkeit umgerührt werden, sollte der Griff des Löffels aus Holz oder Plast sein. Die genannten Festkörper haben nur ein Tausendstel der Wärmeleitfähigkeit von Metallen. Statt von „Wärmeleitung“ könnten wir im Grunde mit gleichem Erfolg auch von „Kälteleitung“ sprechen. Naturgemäß hat es keinen Einfluß auf die Eigenschaften eines Körpers, in welche Rich-

tung der Wärmestrom fließt. Bei Frost hüten wir uns, im Freien Metallgegenstände mit der bloßen Hand zu berühren, Holz dagegen berühren wir unbesorgt.

Zu den schlechten Wärmeleitern — man bezeichnet sie auch als Wärmeisolatoren — gehören Holz, Backstein, Glas und Plast. Aus diesen Werkstoffen fertigt man Häuserwände, Öfen und Kühlschränke.

Zu den guten Wärmeleitern gehören sämtliche Metalle. Die Spitzenreiter sind Kupfer und Silber: Sie leiten die Wärme doppelt so gut wie Eisen.

Die „Wärmeübergangsbrücke“ braucht natürlich nicht unbedingt ein Festkörper zu sein. Auch Flüssigkeiten leiten die Wärme, freilich viel schlechter als Metalle. In ihrer Wärmeleitfähigkeit übertreffen Metalle nichtmetallische Festkörper und Flüssigkeiten um das Hundertfache.

Um die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Wasser zu demonstrieren, dient folgender Versuch. In einem wassergefüllten Reagenzglas befestigt man am Boden ein Eisstückchen und erwärmt den oberen Teil des Reagenzglases über einem Bunsenbrenner; das Wasser beginnt oben zu sieden, während das Eis noch nicht einmal getaut ist. Wenn das Reagenzglas kein Wasser enthielte und aus Metall bestünde, würde das Eisstück sofort tauen. Wasser hat nur etwa ein Zehntel der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer.

Gase leiten die Wärme nur ein Zehntel so gut wie kondensierte nichtmetallische Körper. Die Wärmeleitfähigkeit von Luft beträgt nur ein Zwanzigtausendstel der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer.

Die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Gasen erlaubt es, ein Stück Trockeneis in die Hand zu nehmen, dessen Temperatur -78°C beträgt, ja sogar einen Tropfen flüssigen Stickstoffs mit einer Temperatur von -196°C auf der Handfläche zu halten. Wenn man diese kalten Körper nicht mit den Fingern zusammendrückt, kommt

es auch zu keiner „Verbrennung“. Bei einem sehr intensiv verlaufenden Siedevorgang bedeckt sich ein Flüssigkeitstropfen bzw. ein kleines Stück von einem Festkörper mit einem „Dampfmantel“, und die entstehende Gasschicht dient als Wärmeisolator.

Dampfumhüllte Tropfen entstehen beispielsweise auch dann, wenn Wasser auf eine sehr heiße Bratpfanne gerät. Wenn ein Tropfen siedenden Wassers auf unsere Hand trifft, erfolgt eine starke Verbrennung, obwohl die Temperaturdifferenz zwischen dem siedenden Wasser einerseits und dem menschlichen Körper andererseits geringer ist als die Temperaturdifferenz zwischen unserer Hand und flüssiger Luft. Die Hand ist jedoch kälter als der siedendheiße Wassertropfen, die Wärme wird also vom Tropfen abgeleitet, das Sieden hört auf, und es kann kein Dampfmantel entstehen.

Der beste Wärmeisolator ist Vakuum, also die Leere. In der Leere gibt es keine Wärmeüberträger, und die Wärmeleitfähigkeit erreicht hier ihren kleinsten Wert

Wenn wir einen Wärmeschutz herstellen, d. h. Warmes vor Kaltem oder Kaltes vor Warmem schützen wollen, ist es empfehlenswert, einen doppelwandigen Mantel herzustellen und die Luft aus dem Zwischenraum zwischen den Wänden zu evakuieren. Wenn wir dabei die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gases verfolgen, das beim Evakuieren immer stärker verdünnt wird, stellen wir fest, daß sich die Wärmeleitfähigkeit praktisch so lange nicht verändert, bis der Druck einige wenige Millibar erreicht. Erst beim Übergang zu einem noch tieferen Vakuum werden unsere Erwartungen erfüllt, und die Wärmeleitfähigkeit sinkt sprunghaft ab.

Wie kommt das?

Um diese Erscheinung zu verstehen, müssen wir das Wesen der Wärmeübertragung im Gas untersuchen.

Die Wärmeübertragung von einem heißen an einen kälteren Ort erfolgt durch Energieübertragung von einem

Molekül zum nächsten. Es leuchtet ein, daß der Zusammenstoß schneller und langsamer Moleküle zur Beschleunigung der langsamen und zur Verlangsamung der schnellen Moleküle führt. Und genau das bedeutet, daß ein heißer Körper kälter und ein kalter Körper wärmer wird.

Wie wirkt sich nun die Druckverminderung auf die Wärmeübertragung aus? Da mit sinkendem Druck die Dichte verringert wird, verkleinert sich auch die Anzahl von Zusammenstößen zwischen schnellen und langsamen Molekülen, in deren Verlauf die Energieübertragung stattfindet. Das sollte eigentlich die Wärmeleitfähigkeit verringern. Andererseits führt die Druckabnahme zur Vergrößerung der freien Weglänge der Moleküle, die die Wärme daher nun über größere Entfernungen übertragen, was seinerseits die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit bewirkt. Rechnerisch läßt sich zeigen, daß beide Effekte einander die Waage halten, und beim Abpumpen der Luft bleibt die Fähigkeit zur Wärmeübertragung eine bestimmte Zeit lang unverändert.

So bleibt es, bis das Vakuum so groß wird, daß die freie Weglänge die gleiche Größenordnung erreicht wie die Entfernung zwischen den Gefäßwänden. Eine weitere Druckverminderung kann die freie Weglänge der Moleküle, die zwischen den Gefäßwänden „hin und her pendeln“, nicht ändern; die Verminderung der Dichte wird nicht mehr „ausgeglichen“, und die Wärmeleitfähigkeit sinkt nunmehr rasch und proportional zum Druck, um bei Erreichen eines hohen Vakuums verschwindend geringe Werte anzunehmen. Auf diesem Prinzip beruhen auch die Thermosgefäße. Thermosgefäße sind sehr verbreitet und werden nicht nur im Haushalt, sondern auch in Wissenschaft und Technik verwendet. Der wissenschaftliche Ausdruck ist Dewar-Gefäße (nach dem Namen ihres Erfinders). In Dewar-Gefäßen transportiert man flüssige Luft, flüssigen Stickstoff und flüssigen

Sauerstoff. An anderer Stelle werden wir darüber berichten, wie sich Gase verflüssigen lassen.*

Konvektion

Wenn Wasser wirklich ein so schlechter Wärmeleiter ist, wie kommt es dann, daß es sich im Wasserkessel doch erwärmt? Luft leitet die Wärme noch schlechter; dann ist eigentlich nicht klar, wieso sich im Winter überall im Zimmer etwa die gleiche Temperatur einstellt.

Das rasche Sieden des Wassers im Wasserkessel wird durch die Erdanziehungskraft bewirkt. Beim Erwärmen dehnen sich die unteren Wasserschichten aus, ihre Dichte wird geringer, und sie steigen nach oben, während kaltes Wasser an ihre Stelle tritt. Die rasche Erwärmung findet nur infolge der Konvektion (ein aus dem Lateinischen stammendes Wort, das soviel wie „Vermischung“ bedeutet) statt. Wasser in einem Wasserkessel heiß machen zu wollen, der sich in einer interplanetaren Rakete befindet, wird gar nicht so einfach sein.

Über einen anderen Fall der Konvektion von Wasser haben wir — ohne diesen Ausdruck zu gebrauchen — bereits früher gesprochen, als wir erklärten, warum die Flüsse nicht bis zum Grund des Flußbetts einfrieren.

* Jeder, der einmal die Glaseinsätze von Thermosbehältern gesehen hat, weiß, daß ihre Wandungen verspiegelt sind. Warum eigentlich? Die Wärmeleitung, von der wir bisher sprachen, ist nicht die einzige Möglichkeit der Wärmeübertragung. Vielmehr gibt es noch eine weitere Möglichkeit, von der in einem anderen Band die Rede sein wird, die sogenannte Wärmestrahlung. Diese macht sich unter normalen Bedingungen zwar nur in weitaus geringerem Maße bemerkbar als die Wärmeleitfähigkeit, darf aber trotzdem nicht außer acht gelassen werden. Zur Unterdrückung der Wärmestrahlung verspiegelt man die Wandungen von Thermosgefäßen.

Warum werden Zentralheizungskörper am Fußboden, Lüftungsclappen jedoch im oberen Teil der Fenster angebracht? Eine Lüftungsclappe ließe sich doch unten bequemer öffnen, und die Heizkörper könnte man eigentlich unter der Zimmerdecke montieren, damit sie weniger im Wege sind. Würde man diese Ratschläge befolgen, würde man bald merken, daß das Zimmer nicht mehr richtig warm und trotz geöffneter Lüftungsclappe nicht ordentlich gelüftet wird.

Mit der Luft im Zimmer verhält es sich genauso wie mit dem Wasser im Kessel. Sobald der Heizkörper in Betrieb ist, erwärmt sich die Luft im unteren Teil des Zimmers. Sie dehnt sich aus, wird leichter und steigt nach oben zur Decke. An ihre Stelle treten kältere und darum schwerere Luftschichten. Haben sie sich erwärmt, so steigen sie ebenfalls zur Decke empor. Damit entsteht im Zimmer ein ständiger Luftstrom: Die warme Luft strömt von unten nach oben und die kalte von oben nach unten. Wenn wir im Winter eine Lüftungsclappe am Fenster öffnen, lassen wir einen Kaltluftstrom ins Zimmer. Da dieser kälter als die im Zimmer befindliche Luft ist, sinkt er nach unten und verdrängt dabei die warme Luft; diese steigt nach oben und verläßt das Zimmer durch die Lüftungsclappe.

Eine Petroleumlampe brennt nur dann richtig, wenn sie mit einem hohen Glaszylinder versehen ist. Es wäre ein Irrtum, zu denken, der Glaszylinder diene nur als Windschutz für die Flamme. Auch bei völliger Windstille brennt die Lampe sofort heller, wenn der Zylinder aufgesetzt ist. Die Rolle des Glaszylinders besteht darin, daß er den Luftzustrom zur Flamme verstärkt, also wie ein Schornstein wirkt. Die im Innern des Zylinders befindliche Luft verarmt an Sauerstoff, der durch die Verbrennung verbraucht wird; doch diese sauerstoffarme Luft erwärmt sich rasch, steigt nach oben, und an ihre

Stelle tritt kalte Frischluft durch die im Brenner der Petroleumlampe angeordneten Öffnungen.

Je höher der Lampenzylinder ist, um so besser brennt die Lampe. Tatsächlich hängt die Geschwindigkeit, mit der die Kaltluft in den Lampenbrenner strömt, von der Differenz zwischen der Gewichtskraft ab, die die erwärmte Luftsäule im Lampenzylinder erzeugt, und der Gewichtskraft einer Kaltluftsäule der gleichen Größe außerhalb der Lampe. Je höher die Luftsäule ist, um so größer ist auch diese Gewichtskraftdifferenz und um so rascher erfolgt die Konvektion.

Deshalb sind auch die Fabrikschornsteine so hoch. Für die Kesselhäuser der Fabriken wird ein besonders starker Luftstrom benötigt: Der Schornstein muß gut ziehen. Das wird durch hohe Schornsteine erreicht.

Die fehlende Konvektion in einer schwerkraftlosen Rakete wird die Verwendung von Streichhölzern oder Gasbrennern unmöglich machen, weil die Flamme durch die Verbrennungsprodukte erstickt wird.

Luft ist ein schlechter Wärmeleiter; wir können Luft zur Wärmeisolierung verwenden, jedoch mit einer Bedingung: Jede Konvektion, d. h. jede Vermischung von warmer und kalter Luft, muß vermieden werden, da sonst von einer Wärmeisolierung durch Luft keine Rede mehr sein kann.

Die Ausschaltung der Konvektion wird durch Verwendung aller möglichen porösen bzw. faserstoffhaltigen Körper erreicht. Die Luft ist in solchen Körpern in ihrer Bewegung stark behindert. Alle derartigen Körper sind nur darum gute Wärmeisolatoren, weil sie Luftschichten festzuhalten vermögen. Dabei braucht die Wärmeleitfähigkeit der Stoffe, aus denen die Fasern bzw. die Wandungen der Poren bestehen, nicht einmal sehr klein zu sein.

Ein Pelzmantel ist um so besser, je dichter der Pelz ist, je mehr Fasern er enthält. Aus Eiderdaunen lassen

sich warme Schlafsäcke herstellen, deren Masse weniger als ein halbes Kilogramm beträgt, und zwar einzig wegen der außerordentlichen Feinheit der Fasern. Ein halbes Kilogramm dieser Daunen kann ebensoviel Luft „festhalten“ wie etwa 10 kg Watteline.

Zur Verminderung der Luftkonvektion dienen Doppelfenster. Die Luft zwischen den beiden Fensterscheiben nimmt nicht an der Durchmischung der Luftschichten teil, die im Zimmer stattfindet.

Jegliche Luftbewegung schlechthin verstärkt die Durchmischung und vergrößert die Wärmeübertragung. Auf diesem Prinzip beruht auch die Wirkungsweise eines Fächers oder eines Lüfters, den wir einschalten, damit die warme Luft möglichst rasch abgeführt wird. Ist die Lufttemperatur jedoch höher als unsere Körpertemperatur, führt die Durchmischung zum gegenteiligen Resultat, und der Wind wird als „Gluthauch“ empfunden.

Die Aufgabe eines Dampfkessels besteht darin, möglichst rasch Dampf einer bestimmten Temperatur zu erzeugen. Die natürliche, durch das Schwerefeld bedingte Konvektion reicht dafür bei weitem nicht aus. Deshalb ist die Erzeugung einer intensiven Wasser- und Dampfzirkulation zur Vermischung der warmen und kalten Schichten eines der Hauptprobleme beim Konstruieren von Dampfkesseln.

4. Stoffzustände

Eiserner Dampf und feste Luft

Ist das nicht eine merkwürdige Wortkombination? Und doch ist es kein Unsinn: Sowohl der eiserne Dampf als auch die feste Luft existieren in der Natur. Aber unter welchen Bedingungen?

Der Stoffzustand wird von zwei Faktoren bestimmt: der Temperatur und dem Druck. Unser Leben verläuft unter relativ beständigen Bedingungen. Der Luftdruck schwankt um einige wenige Prozent seines Durchschnittswerts, und die Lufttemperatur liegt im Gebiet von Moskau etwa zwischen -30 und $+30$ °C; legt man die Kelvin-Skala zugrunde, bei der die tiefstmögliche Temperatur (-273 °C) den Nullpunkt bildet, erscheint dieses Intervall schon weniger eindrucksvoll; 240 bis 300 K — das ist auch nur ein Bereich von ± 10 % des Mittelwertes.

Es ist nur natürlich, daß wir mit diesen gewöhnlichen Bedingungen vertraut sind, und wenn wir so einfache Wahrheiten wie „Eisen ist ein Festkörper, Luft ist ein Gas“ usw. aussprechen, vergessen wir meist hinzuzufügen: „unter Normalbedingungen“.

Wird Eisen erhitzt, so schmilzt es zunächst und verdampft später. Wird Luft abgekühlt, dann verwandelt sie sich zunächst in eine Flüssigkeit, um später zu erstarren. Selbst wenn man noch nie eisernen Dampf oder feste Luft mit eigenen Augen gesehen hat, ist es vorstellbar, daß sich jeder Stoff durch Temperaturänderung in festem, flüssigem und gasförmigem Zustand darstellen läßt oder, wie man auch sagt, in fester, flüssiger bzw. gasförmiger Phase.

Und dies scheint deshalb so glaubwürdig, weil jeder von uns einen Stoff, ohne den das Leben auf der Erde unmöglich wäre, sowohl gasförmig, flüssig als auch in fester Form gesehen hat: das Wasser.

Unter welchen Bedingungen erfolgt der Übergang eines Stoffs aus einem Zustand in den anderen?

Sieden

Taucht man ein Thermometer in einen Kessel mit Wasser, schaltet die Kochplatte ein und beobachtet den Quecksilberfaden des Thermometers, dann kann man feststellen, daß das Quecksilber schnell ansteigt. Schon sind es 90, 95 und schließlich 100 °C. Das Wasser beginnt zu sieden, und damit hört der Anstieg des Quecksilbers auf. Obwohl das Wasser bereits viele Minuten siedet, ändert sich der Quecksilberstand nicht. Solange nicht alles Wasser verdampft ist, erfolgt keine Änderung der Temperatur (Bild 4.1.).

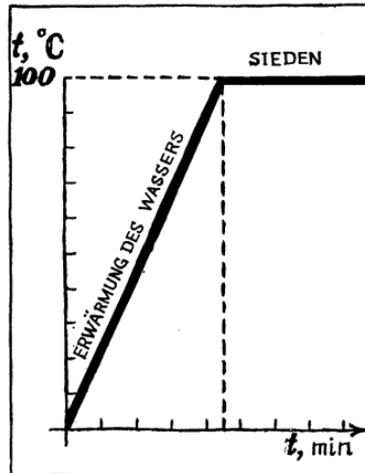


Bild 4.1.

Wozu wird Energie verbraucht, wenn sich die Wassertemperatur nicht ändert? Die Antwort liegt auf der Hand: Die Verwandlung von Wasser in Dampf erfordert Energie.

Vergleichen wir die Energie von 1 g Wasser und 1 g Wasserdampf. Im Dampf haben die Moleküle eine größere Entfernung untereinander als im Wasser, und deshalb muß sich die potentielle Energie des Wassers von der potentiellen Energie des Dampfes unterscheiden.

Die potentielle Energie von Teilchen, die sich gegenseitig anziehen, nimmt bei deren Annäherung ab. Deshalb ist die Energie des Dampfes größer als die Energie des Wassers, und die Umwandlung von Wasser in Dampf erfordert Energie. Dieser Energieüberschuß ist es, den die Kochplatte dem im Wasserkessel siedenden Wasser zuführt.

Die zur Umwandlung von Wasser in Dampf erforderliche Energie heißt Verdampfungswärme. Um 1 g Wasser in Dampf zu verwandeln, braucht man 2,26 kJ (dieser Wert gilt für 100 °C).

Wenn für 1 g 2,26 kJ benötigt werden, braucht man für 1 mol Wasser $\frac{18 \text{ g} \cdot 2,26 \text{ kJ}}{\text{mol} \cdot \text{g}} = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Wärmemenge muß zur Überwindung der intermolekularen Bindungen aufgewendet werden.

Wir wollen diese Zahl mit jener Arbeit vergleichen, die zur Überwindung der intramolekularen Bindungen erforderlich ist. Um 1 mol Wasserdampf in seine Atome zu zerlegen, sind $\approx 922 \text{ kJ}$, d. h. das 25fache¹ des oben genannten Energiewertes, erforderlich. Dies zeigt uns deutlich, wie schwach die Kräfte sind, die die Moleküle untereinander zusammenhalten, im Vergleich zu den Kräften, durch die die Atome im Molekül gebunden sind.

Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck

Wasser siedet bei 100 °C. Die Siedetemperatur von 100 °C ist aber keine immanente Eigenschaft des Wassers, wie man irrtümlicherweise leicht annehmen könnte. Die Bewohner von Hochgebirgssiedlungen wissen das sehr wohl.

In der Nähe des Elbrusgipfels stehen ein kleines Haus für Touristen sowie eine Forschungsstation. Neulinge wundern sich gelegentlich darüber, „wie schwer es ist, ein Ei — in siedendem Wasser! — hart zu kochen“, oder darüber, „warum siedendes Wasser keine Verbrühungen verursacht“. Sie erfahren dann, daß das Wasser am Elbrusgipfel bereits bei 82 °C siedet.

Wie kommt das? Welcher physikalische Faktor beeinflusst das Sieden? Welche Bedeutung hat dabei die Höhe über dem Meeresspiegel?

Dieser physikalische Faktor ist der Druck, der auf die Flüssigkeitsoberfläche wirkt. Man braucht nicht extra einen Berggipfel zu besteigen, um die Richtigkeit dieser These nachzuprüfen.

Wenn man Wasser unter einer Glasglocke erhitzt und dabei Luft in die Glasglocke hineinpumpt bzw. daraus evakuiert, kann man sich überzeugen, daß die Siedetemperatur mit wachsendem Druck steigt und bei Verminderung des Drucks fällt.

Wasser siedet nur unter einem bestimmten Druck bei 100 °C, nämlich beim sogenannten Normaldruck von 1,013 bar.

Die Kurve der Siedetemperatur in Abhängigkeit vom Druck ist in Bild 4.2. dargestellt.

Auf dem Elbrusgipfel beträgt der Druck nur 506,5 mbar, und diesem Druck entspricht eine Siedetemperatur von 82 °C.

Mit Wasser, das bei 13 bis 20 mbar siedet, kann man sich bei heißem Wetter sogar erfrischen. Bei diesem

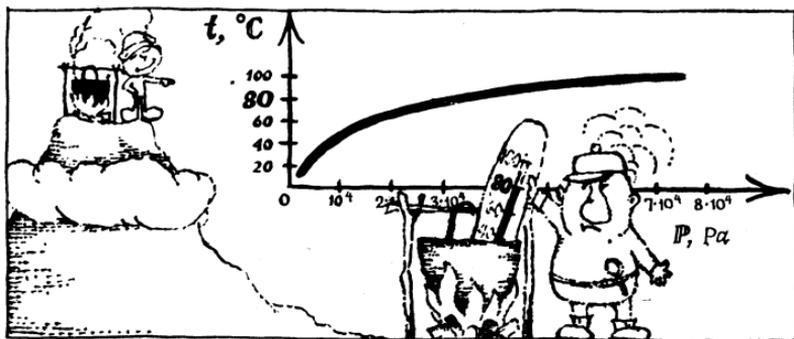


Bild 4.2.

Druck sinkt die Siedetemperatur auf 10–15 °C.

Man kann sogar „siedendes“ Wasser herstellen, dessen Temperatur der Temperatur von (unter Normaldruck) gefrierendem Wasser entspricht. Dazu muß der Druck auf 6,13 mbar herabgesetzt werden.

Bringt man ein offenes Gefäß mit Wasser unter eine Glasglocke und pumpt die Luft ab, so läßt sich ein interessantes Bild beobachten. Die Druckminderung bringt das Wasser zum Sieden; der Siedevorgang verbraucht jedoch Wärme. Da keine Wärme zugeführt wird, muß das Wasser selbst seine Energie abgeben. Dadurch sinkt die Temperatur des siedenden Wassers, doch da die Evakuierung fortgesetzt wird, fällt auch der Druck. Darum hört das Sieden nicht auf, das Wasser kühlt sich immer weiter ab und gefriert schließlich.

Kaltes Wasser siedet aber nicht nur beim Abpumpen der Luft. An einer rotierenden Schiffsschraube sinkt der Druck der Wasserschicht in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche stark ab, und das Wasser in dieser Schicht beginnt zu siedern, d. h., es bildet sich eine Vielzahl dampfgefüllter Bläschen. Diese Erscheinung

wird als Kavitation (lat. „cavitas“ — „Hohlraum“) bezeichnet.

Wenn wir den Druck senken, setzen wir die Siedetemperatur herab. Aber was geschieht bei einer Druckerhöhung? Eine ähnliche Kurve wie in Bild 4.2. beantwortet uns auch diese Frage. Ein Druck von 1,5 MPa verzögert das Sieden des Wassers bis auf 200 °C, und ein Druck von 8 MPa bringt das Wasser erst bei 300 °C zum Sieden.

So entspricht einem bestimmten äußeren Druck stets auch eine bestimmte Siedetemperatur. Man kann diese Feststellung aber auch umkehren und sagen, daß jeder Siedetemperatur des Wassers ein ganz bestimmter Druck entspricht. Dieser Druck heißt Dampfdruck.

Die Kurve, die die Siedetemperatur in Abhängigkeit vom Druck darstellt, ist zugleich auch die Kurve des Dampfdrucks in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Zahlen, die im Diagramm der Siedetemperatur (bzw. des Dampfdrucks) aufgetragen sind, zeigen, daß sich der Dampfdruck abhängig von der Temperatur sehr schroff ändert. Bei 0 °C (d. h. 273 K) beträgt der Dampfdruck 6,13 mbar, bei 100 °C (373 K) entspricht er dagegen bereits 1013 mbar, d. h., er steigt auf das 165fache. Bei Verdopplung der Temperatur (von 0 °C, d. h. 273 K, auf 273 °C, d. h. 546 K) steigt der Dampfdruck von 6,13 mbar auf nahezu 60 000 mbar (oder 6 MPa), d. h. ungefähr um das 10 000fache.

Im Gegensatz dazu ändert sich die Siedetemperatur recht langsam in Abhängigkeit vom Druck. Verdoppelt man den Druck von 500 auf 1000 mbar, so steigt die Siedetemperatur von 82 °C (355 K) auf 100 °C (373 K), und bei nochmaliger Verdopplung von 1000 auf 2000 mbar erhöht sie sich von 100 °C (373 K) auf 120 °C (393 K).

Nach der gleichen Kurve, die wir gerade betrachten, läuft auch die Kondensation (Verflüssigung) von Dampf zu Wasser ab.

Dampf kann durch Kompression oder Abkühlung in Wasser verwandelt werden.

Wie beim Sieden rührt sich die Temperatur während der Kondensation so lange nicht vom Fleck, bis alles Wasser in Dampf bzw. aller Dampf in Wasser verwandelt ist. Man kann das auch folgendermaßen ausdrücken: Nur unter den Bedingungen, die durch unsere Kurve angegeben werden, können Flüssigkeit und Dampf gemeinsam existieren. Ohne Wärmezufuhr bzw. -entzug bleiben die Dampf- und die Wassermenge in einem geschlossenen Gefäß unverändert. Von Dampf und Flüssigkeit unter solchen Bedingungen sagt man, daß sie sich im Gleichgewicht befinden, und Dampf, der mit der zugehörigen Flüssigkeit im Gleichgewicht steht, heißt gesättigter Dampf.

So hat die Siede- und Kondensationskurve, wie wir sehen, noch einen weiteren Sinn: Sie ist die Gleichgewichtskurve der Flüssigkeit und des Dampfes. Die Gleichgewichtskurve teilt das Diagramm in zwei Teile. Links und oben (also bei hohen Temperaturen und kleinen Drücken) befindet sich das Gebiet, in dem der Dampfzustand (oder, wie man auch sagt: die Dampfphase) stabil ist. Rechts und unten finden wir den Bereich des stabilen Zustandes der Flüssigkeit.

Die Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtskurve, d. h. die Kurve für die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck oder, was dasselbe ist, die Kurve für die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur, ist für alle Flüssigkeiten etwa die gleiche. Die durch die Kurve charakterisierten Änderungen können einmal etwas schroffer ablaufen, in anderen Fällen gemäßiger, doch stets wächst der Dampfdruck mit zunehmender Temperatur rasch an.

Wir haben die Worte „Gas“ und „Dampf“ nun schon oft gebraucht. Beide Ausdrücke sind verhältnismäßig gleichberechtigt. Man kann sagen, daß gasförmiges

Wasser Wasserdampf und gasförmiger Sauerstoff der Dampf von flüssigem Sauerstoff ist. Trotzdem hat sich bei der Benutzung dieser beiden Wörter eine gewisse Gewohnheit herausgebildet. Da wir einen bestimmten relativ schmalen Temperaturbereich als „normal“ empfinden, verwenden wir das Wort „Gas“ gewöhnlich für Stoffe, deren Dampfdruck bei den üblichen Temperaturen höher liegt als der atmosphärische Druck. Im Gegensatz dazu sprechen wir von „Dampf“, wenn der betreffende Stoff bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck in flüssiger Form stabiler ist.

Verdunstung

Die Verdampfung ist ein rasch ablaufender Prozeß, und von siedendem Wasser bleibt schon nach kurzer Zeit keine Spur mehr übrig; das Wasser hat sich in Dampf verwandelt.

Es gibt aber auch eine andere Erscheinung, bei der sich Wasser oder eine andere Flüssigkeit in Dampf verwandelt: die Verdunstung. Verdunstung findet bei jeder beliebigen Temperatur und unabhängig vom Druck statt, der normalerweise stets um 1000 mbar liegt. Anders als die Verdampfung ist die Verdunstung ein sehr langsamer Prozeß. Ein Eau de Cologne-Fläschchen, das wir versehentlich offen stehen ließen, ist auch nach einigen Tagen noch nicht leer; eine offene Schale mit Wasser kann noch länger stehen, doch früher oder später stellen wir fest, daß die Flüssigkeit auch hier „ausgetrocknet“ ist.

Bei der Verdunstung ist die Luft entscheidend. An und für sich hindert sie das Wasser nicht am Verdunsten. An jeder freien Wasseroberfläche treten Wassermoleküle sofort in die angrenzenden Luftschichten über. In dieser Luftschicht steigt die Dampfdichte rasch an, und schon nach kurzer Zeit erreicht der Dampfdruck den Wert, der

für die Umgebungstemperatur charakteristisch ist. Der Dampfdruck ist dann der gleiche wie bei völliger Abwesenheit von Luft.

Dieser Übergang von Dampf in Luft bedeutet natürlich keinen Druckanstieg. Der Gesamtdruck steigt im Raum über einer Wasseroberfläche nicht an, nur der Druckanteil, den der Dampf am Gesamtdruck übernimmt, steigt, und entsprechend sinkt der Druckanteil der Luft, da sie ja — teilweise — vom Dampf verdrängt wird.

Unmittelbar über der Wasseroberfläche befindet sich also mit Luft vermischter Dampf. Weiter oben folgen dann dampffreie Luftschichten. Ihre Vermischung ist unvermeidlich. Der Wasserdampf geht also ständig in immer höhere Schichten über, und in den unteren Schichten gelangt an seine Stelle wieder Luft, die keine Wassermoleküle enthält. So wird in der unmittelbar über dem Wasser befindlichen Luftschicht stets aufs neue Platz für weitere Wassermoleküle frei. Die Verdunstung des Wassers setzt sich ununterbrochen fort und hält den Druck des Wasserdampfs an der Wasseroberfläche bei dem Wert, der dem Dampfdruck für die betreffende Temperatur entspricht. Der Vorgang setzt sich so lange fort, bis das Wasser vollständig verdunstet ist.

Wir haben diesen Teil unserer Darstellung mit dem Beispiel Eau de Cologne und Wasser begonnen. Wir wissen alle, daß beide Flüssigkeiten unterschiedlich schnell verdunsten. Außerordentlich rasch „verfliegt“ Äther, verhältnismäßig schnell verdunstet Alkohol und viel langsamer schließlich Wasser. Warum das so ist, wird uns klar, wenn wir in einem Nachschlagewerk die Dampfdrücke dieser Flüssigkeiten (etwa bei Zimmertemperatur) überprüfen: Äther hat einen Dampfdruck von ≈ 580 mbar; beim Alkohol sind es nur 59,3 mbar und bei Wasser schließlich 23,3 mbar.

Je größer der Dampfdruck ist, um so mehr Dampf befindet sich in der angrenzenden Luftschicht und um

so rascher verdunstet die Flüssigkeit. Wir wissen, daß der Dampfdruck mit der Temperatur ansteigt. So leuchtet ein, warum sich die Verdunstungsgeschwindigkeit beim Erwärmen erhöht.

Man kann die Verdunstungsgeschwindigkeit auch auf andere Weise beeinflussen. Wenn wir die Verdunstung fördern wollen, müssen wir den Dampf rascher von der Flüssigkeit wegführen, d. h. die Luftvermischung beschleunigen. Genau deshalb geht die Verdunstung viel rascher vonstatten, wenn die Flüssigkeit angeblasen wird. Obwohl Wasser nur einen relativ geringen Dampfdruck hat, verschwindet es doch verhältnismäßig rasch, wenn man eine flache, mit Wasser gefüllte Schale dem Wind aussetzt.

Verständlich wird nun auch, warum ein Schwimmer, der gerade aus dem Wasser kommt, im Wind friert. Der Wind beschleunigt die Vermischung von Luft und Dampf, läßt also die Verdunstung schneller ablaufen, und die zur Verdunstung benötigte Wärme muß — wohl oder übel! — der Körper des Menschen beisteuern.

Ob wir uns behaglich fühlen, hängt davon ab, wieviel Wasserdampf die Luft enthält. Sowohl sehr trockene als auch sehr feuchte Luft wird als unangenehm empfunden. Die Luftfeuchtigkeit gilt als normal, wenn sie 60 % beträgt. Das heißt, daß die Wasserdampfdichte 60% der Dichte von gesättigtem Wasserdampf bei der betreffenden Temperatur entspricht.

Kühlt man feuchte Luft ab, dann erreicht der Wasserdampfdruck schließlich den Wert des Sättigungsdampfdrucks bei der jeweiligen Temperatur. Der Dampf ist jetzt also gesättigt und kondensiert bei weiterer Verminderung der Temperatur zu Wasser. Der Tau, der morgens auf Gras und Blätter fällt, beruht auf eben dieser Erscheinung.

Bei 20 °C entspricht die Dichte von gesättigtem Wasserdampf etwa 0,00002 kg/m³. Unser Wohlbefinden ist

gewährleistet, wenn der Wasserdampfgehalt der Luft 60 % dieses Wertes entspricht, d. h., wenn die Luft nur wenig mehr als ein hunderttausendstel Gramm Wasser in 1 cm³ Luft enthält.

So klein diese Zahl auch ist — für ein Zimmer ergeben sich daraus eindrucksvolle Dampfmengen. Wie sich leicht ausrechnen läßt, hat in einem Zimmer von 12 m² Grundfläche und 3 m Höhe etwa 1 kg Wasser in Gestalt von gesättigtem Dampf „Platz“.

Dichtet man ein Zimmer dieser Größe sorgfältig ab und stellt ein offenes Wasserfaß hinein, dann verdampft daraus nur etwa ein Liter Wasser, wie groß das Faß auch immer ist.

Interessant ist ein Vergleich mit den entsprechenden Werten für Quecksilber. Bei der gleichen Temperatur, also bei 20 °C, beträgt die Dichte von gesättigtem Quecksilberdampf 10⁻⁸ kg/cm³. In dem eben erwähnten Zimmer könnte höchstens 1 g Quecksilberdampf „unterkommen“.

Bei dieser Gelegenheit: Quecksilberdampf ist sehr giftig, und schon 1 g Quecksilberdampf kann der Gesundheit beträchtlichen Schaden zufügen. Deshalb sorgfältig darauf achten, daß kein auch noch so kleines Quecksilbertröpfchen verschüttet wird!

Die kritische Temperatur

Wie kann man Gas verflüssigen? Die Siedekurve beantwortet uns diese Frage. Gas kann entweder durch Verminderung der Temperatur oder durch Erhöhung des Drucks verflüssigt werden.

Im vorigen Jahrhundert erschien die Druckerhöhung im Vergleich zur Temperatursenkung als das leichtere Problem.

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts gelang es dem großen englischen Physiker Michael Faraday, alle damals bekannten Gase bis auf sechs (nämlich Stickstoff, Wasser-

stoff, Sauerstoff, Methan, Kohlenmonoxid und Stickoxid) bis zu ihrem Sättigungsdampfdruck zu komprimieren und so zu verflüssigen.

Die sechs angeführten Gase jedoch wollten sich absolut nicht verflüssigen lassen. Wie sehr man auch den Druck erhöhte — sie gingen nicht in den flüssigen Zustand über. Man mochte denken, daß Sauerstoff und die anderen Gase nicht in flüssiger Form auftreten können. Man nannte sie darum auch „wahre“ oder permanente Gase. Die Mißerfolge hatten jedoch eine andere Ursache.

Betrachten wir einmal eine Flüssigkeit und ihren Dampf, die miteinander im Gleichgewicht stehen sollen, und überlegen wir uns, was bei steigender Siedetemperatur und natürlich entsprechender Drucksteigerung mit ihnen geschieht. Anders ausgedrückt: Stellen wir uns einmal vor, daß sich der Punkt im Siedediagramm kurvenaufwärts bewegt. Keine Frage, daß sich die Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung ausdehnt und ihre Dichte fällt. Was den Dampf betrifft, so bewirkt die Erhöhung der Siedetemperatur natürlich auch seine Ausdehnung, doch steigt der Sättigungsdampfdruck, wie wir bereits gesagt haben, wesentlich rascher als die Siedetemperatur. Deshalb nimmt die Dampfdichte nicht ab, sondern steigt mit Erhöhung der Siedetemperatur rasch an.

Da die Dichte der Flüssigkeit sinkt und die Dichte des Dampfes steigt, müssen wir bei unserer Aufwärtsbewegung im Verlauf der Siedekurve unvermeidlich einen Punkt erreichen, an dem Flüssigkeit und Dampf die gleiche Dichte haben (Bild 4.3.).

An diesem bemerkenswerten Punkt, den man als kritischen Punkt bezeichnet, bricht die Siedekurve ab. Da alle Unterschiede zwischen einem Gas und der zugehörigen Flüssigkeit mit dem Dichteunterschied beider Aggregatzustände verknüpft sind, nehmen Flüssigkeit und Gas am kritischen Punkt die gleichen Eigenschaften an. Jeder Stoff hat seine kritische Temperatur und seinen

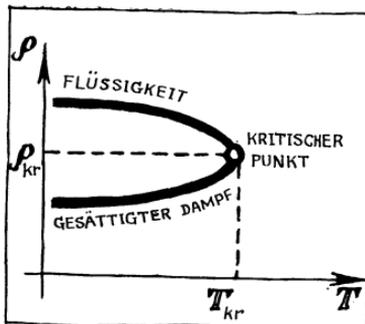


Bild 4.3.

kritischen Punkt. Der kritische Punkt von Wasser entspricht einer Temperatur von $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $21,85\text{ MPa}$.

Komprimiert man ein Gas, dessen Temperatur unter der kritischen Temperatur liegt, dann läßt sich der Kompressionsvorgang durch einen Pfeil darstellen, der die Siedekurve schneidet (Bild 4.4.). Das bedeutet, daß das Gas kondensiert, sobald ein Druck erreicht wird, der dem Sättigungsdampfdruck entspricht (d. h. dem Schnittpunkt des Pfeils mit der Siedekurve). Wäre unser Versuchsgefäß durchsichtig, dann könnten wir in diesem Moment sehen, daß sich am Boden des Gefäßes eine Flüssigkeitsschicht bildet. Bei gleichbleibendem Druck würde diese Flüssigkeitsschicht so lange weiterwachsen, bis schließlich alles Gas kondensiert ist. Die weitere Kompression würde nun eine Druckerhöhung erforderlich machen.

Gänzlich anders liegen die Dinge bei Kompression eines Gases, dessen Temperatur über der kritischen Temperatur liegt. Wiederum kann der Kompressionsvorgang durch einen Pfeil dargestellt werden, der diesmal von unten nach oben verläuft. Allerdings schneidet dieser Pfeil die Siedekurve diesmal nicht. Der Dampf kondensiert

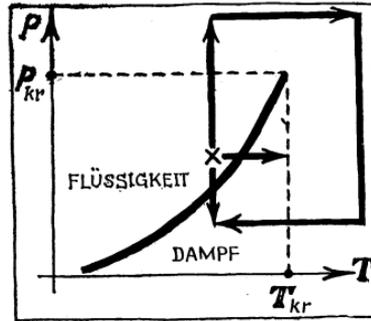


Bild 4.4.

siert also beim Komprimieren nicht, nur seine Dichte nimmt ständig zu.

Oberhalb der kritischen Temperatur können Flüssigkeit und Gas nicht — getrennt durch eine Phasengrenze — nebeneinander existieren. Bei Kompression auf beliebige Dichtewerte wird sich unter dem Kolben stets ein homogener Stoff befinden, und es fällt schwer zu sagen, wann man ihn als Gas und wann als Flüssigkeit bezeichnen sollte.

Die Existenz des kritischen Punktes zeigt, daß es zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand keinen grundsätzlichen Unterschied gibt. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als fehle dieser grundsätzliche Unterschied nur, wenn von Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur die Rede ist. So ist es aber nicht: Die Existenz des kritischen Punktes weist auf die Möglichkeit hin, eine ganz normale Flüssigkeit, die man ohne weiteres in ein Glas gießen könnte, in den gasförmigen Zustand zu überführen, ohne daß auch nur so etwas ähnliches wie ein Siedevorgang stattfindet.

Der Weg für diese Umwandlung ist in Bild 4.4. gezeigt. Mit dem Kreuz ist ein Punkt markiert, der sich definitiv im Flüssigkeitsbereich befindet. Verringert man den Druck ein wenig (Pfeil nach unten), beginnt

die Flüssigkeit zu siedend; sie siedet auch dann, wenn man die Temperatur ein wenig erhöht (Pfeil nach rechts). Wir wollen aber ganz anders verfahren. Die Flüssigkeit wird sehr stark komprimiert, bis der Druck über dem kritischen Druck liegt. Dabei bewegt sich der Punkt, der den Zustand der Flüssigkeit darstellt, vertikal nach oben. Anschließend erwärmen wir die Flüssigkeit; dieser Vorgang wird durch die waagerechte Linie dargestellt. Sobald wir damit rechts von der kritischen Temperatur angekommen sind, senken wir den Druck wieder auf seinen Ausgangswert. Verringern wir nun auch noch die Temperatur, dann erhalten wir Dampf, den wir auch auf einfacherem und kürzerem Weg aus der Flüssigkeit hätten herstellen können.

So kann man durch Druck- und Temperaturänderung unter Umgehung des kritischen Punkts stets durch kontinuierlichen Übergang Dampf aus einer Flüssigkeit bzw. Flüssigkeit aus Dampf erhalten. Dieser kontinuierliche Übergang erfordert kein Verdampfen bzw. Kondensieren.

Die verschiedenen Versuche zur Verflüssigung der eingangs erwähnten permanenten Gase, wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, hatten deshalb keinen Erfolg, weil man noch nichts von der Existenz einer kritischen Temperatur wußte. Die kritischen Temperaturen dieser Gase liegen sehr niedrig: beim Stickstoff sind es $-147\text{ }^{\circ}\text{C}$, beim Sauerstoff $-119\text{ }^{\circ}\text{C}$ und beim Wasserstoff $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder 33 K . Der Rekordhalter ist das Helium mit der kritischen Temperatur von $4,3\text{ K}$. Alle diese Gase können nur auf einem einzigen Weg verflüssigt werden: Man muß ihre Temperatur unter die obengenannte kritische Temperatur senken.

Erzeugung tiefer Temperaturen

Temperaturverringerungen können durch verschiedene Verfahren erreicht werden. Doch der Grundgedanke aller Verfahren ist stets ein und derselbe: Man muß den zu kühlenden Körper veranlassen, seine innere Energie zu verbrauchen.

Wie läßt sich das erreichen? Ein Verfahren besteht darin, die Flüssigkeit ohne Wärmezufuhr von außen zum Sieden zu bringen. Wie wir bereits wissen, muß zu diesem Zweck der Druck bis auf den Sättigungsdampfdruck reduziert werden. Die zum Sieden verbrauchte Wärme wird dann der Flüssigkeit entzogen, wobei die Temperatur der Flüssigkeit und des Dampfes, damit aber auch der Dampfdruck sinken. Soll das Sieden nicht aufhören, sondern rascher ablaufen, muß man deshalb aus dem Gefäß, in dem sich die Flüssigkeit befindet, ständig Luft abpumpen.

Der Temperaturabfall bei diesem Prozeß hat jedoch eine Grenze: Zu guter Letzt wird der Dampfdruck sehr, sehr klein, und selbst die stärksten Saugpumpen können den erforderlichen Druck nicht mehr herstellen.

Um die Temperatursenkung fortzusetzen, kann man durch Kühlung des Gases mit der erhaltenen Flüssigkeit auch das Gas in eine Flüssigkeit mit niedrigerer Siedetemperatur verwandeln. Nun kann man den Evakuierungsprozeß mit einem zweiten Stoff fortsetzen und so noch niedrigere Temperaturen erhalten. Erforderlichenfalls läßt sich das Mehrstufenverfahren zur Erzielung niedriger Temperaturen noch weiter fortführen.

Tatsächlich verfuhr man so am Ende des vorigen Jahrhunderts; die Gasverflüssigung erfolgte stufenweise: Nacheinander verwandelte man Äthylen, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in Flüssigkeiten; die Siedepunkte dieser Stoffe betragen in der angegebenen Reihenfolge -103°C , -183°C , -196°C und -253°C . Hat man erst einmal flüssigen Wasserstoff, kann man auch die

tiefst siedende Flüssigkeit, Helium (-265°C), erzeugen. Der „Nachbar zur Linken“ leistete Hilfestellung bei der Gewinnung des „Nachbarn zur Rechten“.

Das mehrstufige Verfahren zur Kälteerzeugung ist rund 100 Jahre alt. 1877 wurde nach diesem Verfahren flüssige Luft hergestellt. 1884 bis 1885 gelang erstmals die Herstellung von flüssigem Wasserstoff. 20 Jahre später fiel schließlich auch die letzte Festung: 1908 verwandelte Kamerlingh-Onnes (1853 bis 1926) in der holländischen Stadt Leiden auch Helium, den Stoff mit der niedrigsten kritischen Temperatur, in eine Flüssigkeit. Lange Jahre hindurch war das Leidener Kältelabor das einzige „Tiefemperaturlabor“ überhaupt. Heute gibt es in vielen Ländern dutzendweise derartige Laboratorien, ganz zu schweigen von Werken, die flüssige Luft, flüssigen Stickstoff, Sauerstoff und flüssiges Helium für technische Zwecke erzeugen.

Das mehrstufige Verfahren zur Erzielung tiefer Temperaturen wird heutzutage selten angewendet. In technischen Kälteanlagen wird ein anderes Verfahren zur Herabsetzung der inneren Energie des Gases benutzt: Man bringt das Gas dazu, sich rasch auszudehnen und so Arbeit auf Kosten seiner inneren Energie zu leisten.

Läßt man beispielsweise auf einige Megapascal komprimierte Luft in ein Ausdehnungsgefäß strömen, so kühlt sich die Luft infolge der Arbeit, die sie zur Bewegung eines Kolbens oder zum Antrieb einer Turbine leisten muß, so sprunghaft ab, daß sie sich in eine Flüssigkeit verwandelt. Läßt man Kohlendioxid rasch aus einer Druckflasche ausströmen, dann ist die Abkühlung so groß und erfolgt so schnell, daß sich das Kohlendioxid „im Fluge“ zu Trockeneis verwandelt.

Flüssige Gase werden in der Technik allenthalben verwendet. Flüssigen Sauerstoff benutzt man in der Sprengtechnik sowie als Oxidator in Raketentriebwerken.

Diese extrem tiefen Temperaturen werden allerdings durch Verfahren erreicht, die keine Ähnlichkeit mit den oben beschriebenen haben.

Die Tieftemperaturphysik ließ in den letzten Jahren einen ganzen Industriezweig entstehen, der sich eigens mit der Produktion von Einrichtungen zur Erzeugung einer Temperatur in der Nähe des absoluten Nullpunkts in großen Volumina und langen Leitungen befaßt.

Unterkühlter Dampf und überhitzte Flüssigkeit

Bei Unterschreitung der Siedetemperatur müßte Dampf eigentlich kondensieren, d. h., sich in eine Flüssigkeit verwandeln. Man fand jedoch, daß Dampf, wenn er sich nicht im Kontakt mit einer Flüssigkeit befindet oder sehr rein ist, unterkühlt werden kann; man erhält einen sogenannten übersättigten Dampf, d. h. einen Dampf, der sich im Grunde genommen schon längst in eine Flüssigkeit hätte verwandeln müssen.

Übersättigter Dampf ist höchst instabil. Zuweilen genügen ein geringfügiger Stoß oder einige in den dampferfüllten Raum geworfene Körnchen, um die verspätete Kondensation sofort einsetzen zu lassen.

Die Erfahrung lehrt, daß man die Kondensation der Dampfmoleküle durch Einbringen feiner Fremdpartikeln in den Dampf wesentlich erleichtern kann. In staubhaltiger Luft findet keine Übersättigung von Wasserdampf statt. Man kann die Kondensation auch durch Rauch auflösen. Schließlich besteht der Rauch aus feinsten Feststoffpartikeln. Werden sie in Dampf eingebracht, dann lagern sich die Dampfmoleküle an diesen Partikeln an: Die Partikeln werden zu Kondensationszentren.

Fassen wir zusammen: Wenn auch im instabilen Zustand, vermag der Dampf in einem Temperaturbereich zu existieren, der eigentlich dem „Lebensraum“ für die zugehörige Flüssigkeit entspricht.

Wäre wohl analog auch die Möglichkeit gegeben, eine Flüssigkeit unter den Bedingungen existieren zu lassen, unter denen sie eigentlich dampfförmig sein müßte? Anders ausgedrückt: Läßt sich eine Flüssigkeit überhitzen?

Das ist in der Tat möglich. Zu diesem Zweck muß man erreichen, daß sich die Flüssigkeitsmoleküle nicht von der Flüssigkeitsoberfläche losreißen können. Das radikale Mittel dafür besteht in der Liquidierung jeder freien Oberfläche überhaupt, d. h., man muß die Flüssigkeit in ein Gefäß bringen, wo sie allseitig von Wandungen umschlossen ist. So läßt sich eine Überhitzung in der Größenordnung einiger Kelvin erreichen, d. h., man kann den Punkt, der den Zustand der Flüssigkeit kennzeichnet, von der Siedekurve aus gesehen, nach rechts auslenken (Bild 4.4.).

Die Überhitzung bedeutet eine Verschiebung der Flüssigkeit in den Dampfbereich. Deshalb kann eine Flüssigkeitsüberhitzung sowohl durch Wärmezufuhr als auch durch Druckherabsetzung erzielt werden.

Auf dem letztgenannten Weg läßt sich ein verblüffendes Ergebnis erreichen. Man bringt Wasser oder eine andere, sorgfältig von darin gelösten Gasen befreite Flüssigkeit (was alles andere als einfach ist!) in ein Gefäß mit einem Kolben, der die Flüssigkeitsoberfläche berührt. Das Gefäß und der Kolben müssen von der Flüssigkeit benetzt werden. Zieht man nun an dem Kolben, dann folgt das am Kolbenboden haftende Wasser dem Kolben nach. Doch die am Kolben haftende Wasserschicht zieht ihrerseits die nächste Wasserschicht mit, diese wiederum die darunterliegende Schicht und so fort; im Ergebnis wird die Flüssigkeit gedehnt.

Schließlich reißt die Wassersäule (es ist wirklich die Wassersäule, die zerreißt, nicht etwa, daß sich das Wasser vom Kolben losreißt), doch geschieht dies erst, wenn der negative Druck in der Flüssigkeit einige Megapascal beträgt.

- Bereits bei geringen positiven Drücken ist der dampfförmige Stoffzustand stabil. Eine Flüssigkeit dagegen kann „unter negativen Druck“ gesetzt werden. Ein ein-drucksvolleres Beispiel von „Überhitzung“ ist kaum denkbar.

Schmelzen

Es gibt keinen Festkörper, der dem Temperaturanstieg beliebig lange widerstände. Früher oder später verwandelt sich jeder Festkörperbrocken in eine Flüssigkeit; in einigen Fällen freilich gelingt es nicht, die Schmelztemperatur zu erreichen, weil sich der Stoff bereits vorher zersetzt.

Mit wachsender Temperatur bewegen sich die Moleküle immer intensiver. Endlich tritt der Augenblick ein, wo die Aufrechterhaltung der Ordnung unter den stark „aufgeschaukelten“ Molekülen unmöglich wird. Der Festkörper schmilzt. Die höchste Schmelztemperatur besitzt Wolfram mit 3380 °C. Gold schmilzt bei 1063 °C, Eisen bei 1539 °C. Es gibt auch leichtschmelzende Metalle: Quecksilber schmilzt bereits bei -39 °C. Auch organische Stoffe haben keine hohe Schmelztemperaturen. Naphthalin schmilzt bei 80 °C und Toluol bei -94,5 °C.

Die Messung der Schmelztemperatur eines Körpers ist ganz einfach, besonders dann, wenn der Schmelzpunkt im Meßbereich eines gewöhnlichen Thermometers liegt. Es ist nicht einmal unbedingt nötig, den schmelzenden Körper dabei zu beobachten. Es genügt, den Quecksilberfaden des Thermometers zu verfolgen. Solange das Schmelzen noch nicht eingesetzt hat, steigt die Temperatur des Körpers an (Bild 4.5.). Sobald der Schmelzvorgang beginnt, hört der Temperaturanstieg auf, und die Temperatur bleibt so lange konstant, bis der Schmelzvorgang vollständig abgeschlossen ist.

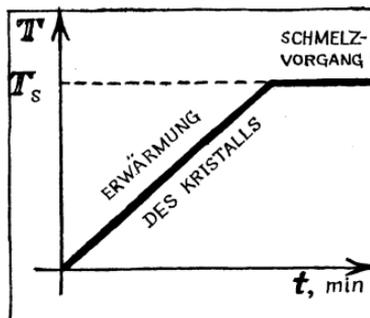


Bild 4.5.

Ebenso wie die Umwandlung einer Flüssigkeit in Dampf erfordert auch die Umwandlung eines Festkörpers in eine Flüssigkeit Wärme. Die hierfür erforderliche Wärme heißt Schmelzwärme. Das Schmelzen von 1 kg Eis erfordert beispielsweise 334 kJ.

Eis gehört zu den Körpern, die eine große Schmelzwärme haben. So braucht man zum Schmelzen von Eis zehnmal soviel Energie wie zum Schmelzen der gleichen Masse Blei. Natürlich geht es hierbei nur um den eigentlichen Schmelzvorgang; die Tatsache, daß man Blei, ehe es zu schmelzen beginnt, auf $+327\text{ °C}$ erhitzen muß, bleibt außer Betracht. Wegen der großen Schmelzwärme von Eis verzögert sich auch das Tauen des Schnees. Stellen Sie sich nur einmal vor, die Schmelzwärme von Eis betrüge nur ein Zehntel ihres Wertes. Das Frühjahrshochwasser würde dann jedes Jahr aufs neue unvorstellbare Katastrophen zur Folge haben.

Fassen wir zusammen: Die Schmelzwärme von Eis ist groß, aber gering im Vergleich zur Verdampfungswärme des Wassers (2260 kJ/kg, bezogen darauf beträgt die Schmelzwärme nur ein Siebentel). Dieser Unterschied erscheint durchaus natürlich. Um eine Flüssigkeit in Dampf zu verwandeln, müssen wir die Moleküle voneinander losreißen, während beim Schmelzen nur die Ord-

nung der Moleküle zerstört werden muß, ihre Abstände voneinander dagegen fast unverändert bleiben. Keine Frage, daß der Arbeitsaufwand im zweiten Fall geringer ist.

Die Existenz eines wohldefinierten Schmelzpunkts ist ein wichtiges Merkmal kristalliner Stoffe. Anhand dieser Eigenschaft nämlich kann man sie leicht von anderen Festkörpern unterscheiden, die als amorphe Körper bzw. Gläser bezeichnet werden. Gläser (d. h. Stoffe im glasartigen Zustand) trifft man sowohl unter anorganischen als auch unter organischen Verbindungen an. Fensterglas wird gewöhnlich aus Natrium- und Kalziumsilikat hergestellt; die Schreibunterlage auf dem Arbeitstisch dagegen besteht häufig aus organischem Glas.

Im Gegensatz zu den Kristallen besitzen amorphe Stoffe keinen definierten Schmelzpunkt. Glas schmilzt nicht, es erweicht. Beim Erwärmen wird ein Glasbrocken zunächst weich, so daß man ihn leicht ziehen oder biegen kann; bei höherer Temperatur verändert der Glasbrocken schließlich seine Form unter dem Einfluß seiner eigenen Masse im Schwerfeld der Erde. Mit weiter zunehmender Erwärmung nimmt die zähe Glasmasse die Form des Gefäßes an, in dem sie sich befindet. Anfangs ist diese Masse so dickflüssig wie Honig, später fließt sie leichter, um schließlich eine fast ebensowenig viskose Flüssigkeit wie Wasser zu werden. Hier kann man beim besten Willen keine bestimmte Temperatur für den Übergang des Festkörpers in den flüssigen Zustand angeben. Ursache dafür sind die grundlegenden Unterschiede der Struktur von Glas im Vergleich zur Struktur kristalliner Körper. Wie bereits früher gesagt wurde, sind die Atome amorpher Körper regellos angeordnet. Glas erinnert in seiner Struktur an eine Flüssigkeit. Schon im festen Glas zeigen die Atome eine regellose Anordnung. Die Erhöhung der Glastemperatur bewirkt demnach nur eine Vergrößerung der Schwingungsweite seiner Partikeln

und gibt ihnen allmählich eine immer größer werdende Bewegungsfreiheit. Aus diesem Grund erweicht Glas allmählich und zeigt keinen scharf ausgeprägten „Fest-Flüssig“-Übergang, wie er für den Wechsel von der streng geordneten zur regellosen Anordnung der Partikeln charakteristisch ist.

Als von der Siedekurve die Rede war, haben wir darüber berichtet, daß die Flüssigkeit wie der Dampf, wenn auch im jeweils instabilen Zustand, in „fremden Gebieten“ existieren können; Dampf läßt sich unterkühlen und damit in das Gebiet links von der Siedekurve bringen, während sich die Flüssigkeit überhitzen und rechts von dieser Kurve „plazieren“ läßt.

Sind analoge Möglichkeiten auch für das Zustandspaar „kristallin-flüssig“ gegeben? Wir werden gleich sehen, daß hier keine vollständige Analogie besteht.

Erhitzt man einen Kristall, so beginnt er bei seiner Schmelztemperatur zu schmelzen. Die Überhitzung des Kristalls gelingt nicht. Kühlt man dagegen eine Flüssigkeit ab, so läßt sich die Schmelztemperatur (Erstarrungstemperatur) verhältnismäßig leicht „überspringen“, sofern man nur die geeigneten Vorkehrungen trifft. In bestimmten Flüssigkeiten lassen sich sehr starke Unterkühlungen erreichen. Es gibt sogar Flüssigkeiten, die sehr leicht in den unterkühlten Zustand übergehen und nur schwierig zum Auskristallisieren veranlaßt werden können. Je weiter man eine Flüssigkeit dieser Art abkühlt, um so zäher wird sie, um schließlich zu erhärten, ohne zu kristallisieren. Das ist beim Glas der Fall!

Auch Wasser läßt sich unterkühlen. So kann es geschehen, daß Nebeltröpfchen selbst bei starken Frösten nicht einfrieren. Wirft man in eine unterkühlte Flüssigkeit einen sogenannten Impfkristall, setzt die Kristallisation sofort ein.

Schließlich beginnt eine verzögerte Kristallisation in vielen Fällen im Gefolge einer Erschütterung oder an-

derer zufälliger Ereignisse. So kennt man beispielsweise den Fall, daß kristallines Glycerin erstmals während eines Transports mit der Bahn erhalten wurde. Auch Gläser können nach langer Standzeit kristallisieren (man nennt diesen Vorgang „Entglasen“).

Wie man einen Kristall züchtet

Fast jeder Stoff vermag unter bestimmten Bedingungen Kristalle zu liefern. Man kann Kristalle aus einer Lösung oder aus der Schmelze des betreffenden Stoffs gewinnen, aber auch aus seinem Dampf (die schwarzen rhombischen Jodkristalle bilden sich bei normalem Druck ohne einen zwischenzeitlichen Übergang in den flüssigen Zustand aus Joddämpfen).

Versuchen Sie einmal, Kochsalz oder Zucker in Wasser zu lösen. Bei Zimmertemperatur ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) lösen sich in einem normalen Trinkglas nur etwa 70 g Salz. Gibt man noch mehr Salz hinzu, dann löst sich dieses Salz nicht auf, sondern bleibt als Rückstand am Boden des Glases. Eine Lösung, in der eine weitere Auflösung des betreffenden Stoffs nicht erfolgt, wird als eine in bezug auf diesen Stoff gesättigte Lösung bezeichnet. Ändert man die Temperatur, dann ändert sich auch die Löslichkeit des betreffenden Stoffs, abgesehen von jenen Stoffen, deren Löslichkeit — zumindest in einem bestimmten Temperaturintervall — weitgehend temperaturunabhängig ist. Stellen Sie sich einmal vor, Sie hätten eine gesättigte Zuckerlösung bei etwa $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt und wollen diese nun auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abkühlen. Bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lassen sich in 100 g Wasser 223 g Zucker lösen, bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagegen nur 205 g. Setzt man nun die Temperatur von 30 auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ herab, dann sind 18 g Zucker „übrig“ und werden, wie die Chemiker sagen, aus der Lösung „ausfallen“. Eines der denkbaren Verfahren zur Herstellung von Kristallen besteht somit in der Abkühlung einer

gesättigten Lösung. Stellen Sie eine gesättigte Kochsalzlösung her, und lassen Sie sie im offenen Glas stehen. Nach einiger Zeit werden Sie feststellen, daß winzige Kristalle entstanden sind. Warum?

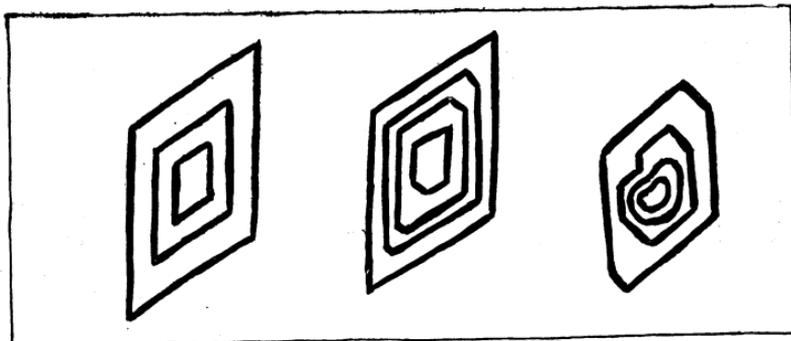
Wenn man aufmerksam hinsieht, stellt man fest, daß gleichzeitig mit der Kristallbildung eine weitere Änderung eingetreten ist: Die Wassermenge hat abgenommen. Das Wasser verdampfte, und in der Lösung war ein Teil des gelösten Stoffs „zuviel“. So besteht ein anderes mögliches Verfahren zur Erzeugung von Kristallen im Eindampfen einer Lösung.

Wie erfolgt nun die Kristallbildung aus der Lösung?

Wir haben gesagt, daß die Kristalle aus der Lösung „ausfallen“; ist das so zu verstehen, daß es eine Woche lang keinen einzigen Kristall gegeben hat und er dann plötzlich „in einem Augenblick“ entstand? Nein. Kristalle wachsen. Natürlich gelingt es nicht, mit bloßem Auge die allerersten Anfangsstadien des Wachstums zu bemerken. Zunächst sammeln sich einige der in ungeordneter Bewegung befindlichen Moleküle bzw. Atome des gelösten Stoffs in ungefähr der Ordnung an, die zur Ausbildung des Kristallgitters erforderlich ist. Eine derartige Gruppe von Atomen oder Molekülen bezeichnet man als Kristallkeim.

Die Erfahrung zeigt, daß Keime häufiger entstehen, wenn die Lösung feinste staubartige Fremdkörper enthält. Am schnellsten und einfachsten beginnt die Kristallisation dann, wenn man die gesättigte Lösung mit einem kleinen Impfkristall versetzt. Dann besteht die Abscheidung des Feststoffs aus der Lösung nicht in der Ausbildung neuer Kristallite, sondern im Wachstum des Impfkristalls.

Natürlich unterscheidet sich das Wachstum eines Kristallkeims nicht vom Wachstum des Impfkristalls. Die Verwendung eines Impfkristalls hat den Sinn, daß dieser den sich abscheidenden Stoff „auf sich zieht“ und

**Bild 4.6.**

so die gleichzeitige Ausbildung einer großen Anzahl von Kristallkeimen verhütet. Entstehen nämlich viele Keime, dann behindern sie sich gegenseitig im Wachstum, so daß wir keine großen Kristalle erhalten können.

Wie verteilen sich nun die aus der Lösung ausfallenden „Portionen“ von Atomen bzw. Molekülen an der Oberfläche des Keims?

Das Experiment zeigt, daß das Wachstum eines Kristallkeims oder eines Impfkristalls sozusagen in einer Verschiebung der Kristallflächen parallel zu sich selbst und senkrecht zur jeweiligen Fläche besteht. Dabei bleiben die von den Flächen eingeschlossenen Winkel konstant (wir wissen bereits, daß diese Winkelkonstanz eines der wichtigsten Merkmale eines Kristalls ist, das sich aus dessen Gitterstruktur ergibt).

In Bild 4.6. sind die beim Wachstum dreier verschiedener Kristalle ein und desselben Stoffs anzutreffenden Umrisse dargestellt. Solche Bilder lassen sich im Mikroskop beobachten. Im links dargestellten Fall bleibt die Anzahl der Flächen während des Wachstums erhalten. Die mittlere Zeichnung gibt ein Beispiel für die Ent-

stehung einer neuen Fläche (oben rechts) und für ihr späteres Verschwinden.

Sehr wichtig ist die Tatsache, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen, d. h. ihre Verschiebungsgeschwindigkeit, parallel zu sich selbst an den verschiedenen Flächen unterschiedlich ist. Dabei „wachsen“ gerade jene Flächen „zu“ (d. h. sie verschwinden), deren Verschiebungsgeschwindigkeit am größten ist; das gilt zum Beispiel für die linke untere Fläche im mittleren Bild. Im Gegensatz dazu sind die langsam wachsenden Flächen am breitesten oder, wie man auch sagt, sie sind am stärksten entwickelt.

Besonders deutlich ist dies im letzten Bild zu erkennen. Ein gestaltloses Bruchstück gewinnt gerade wegen der Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit die gleiche Form wie andere Kristalle auch. Ganz bestimmte Flächen entwickeln sich auf Kosten anderer besonders rasch und lassen den Kristall jene Form annehmen, der allen Kristallen des betreffenden Stoffs eignet.

Sehr schöne Übergangsformen lassen sich beobachten, wenn man als Impfkristall ein kugelförmiges Gebilde wählt und die Lösung wechselweise immer ein wenig abkühlt und dann wieder erwärmt. Beim Erwärmen gelangt die Lösung in den ungesättigten Zustand, und es erfolgt eine teilweise Auflösung des Impfkristalls. Die Abkühlung führt zur Sättigung der Lösung und läßt den Impfkristall wachsen. Allerdings schlagen sich die Moleküle dabei auf unterschiedliche Art nieder; sie scheinen bestimmte Orte zu bevorzugen. Es kommt so zu einem Stofftransport von bestimmten Stellen der Kugel zu anderen.

Zuerst entwickeln sich an der Kugeloberfläche kleine kreisförmige Flächen. Sie gewinnen allmählich an Größe, berühren einander, und an den Berührungsstellen entstehen gerade Kanten. Die Kugel verwandelt sich in einen Vielflächner (Polyeder). Danach werden die einen

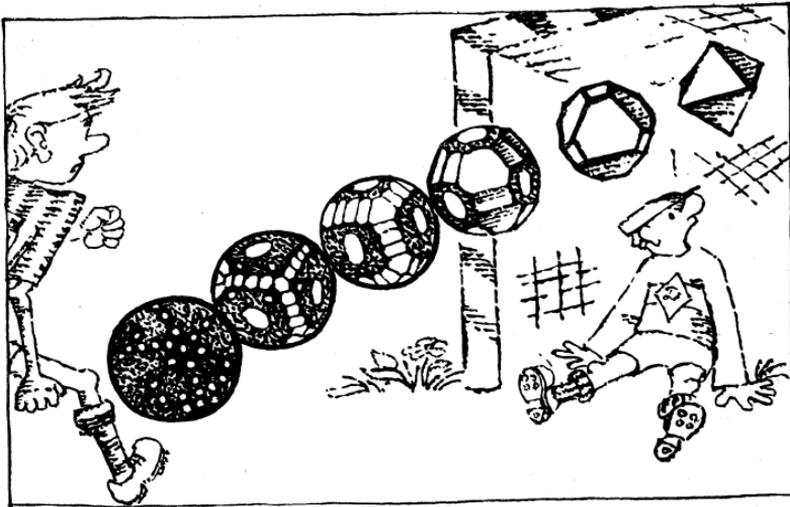


Bild 4.7.

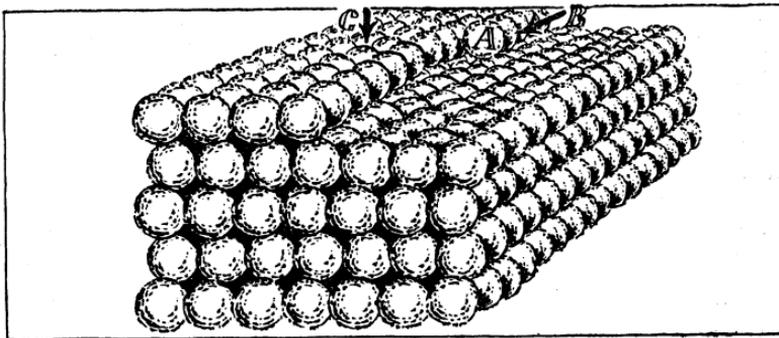


Bild 4.8.

Flächen von anderen überholt, ein Teil der Flächen wächst zu, und der Kristall erhält seine eigentliche Form (Bild 4.7.).

Beobachtet man das Kristallwachstum, so wundert man sich immer wieder über die wichtigste Besonderheit dieses Wachstums, nämlich die Parallelverschiebung der Flächen. Das aus der Lösung ausgeschiedene Material baut auf den Flächen Schichten auf: Solange eine Schicht noch nicht fertig gebaut ist, wird mit dem Aufbau der nächsten Schicht nicht begonnen.

In Bild 4.8. ist eine „unfertige“ Packung von Atomen dargestellt. In welcher der durch Buchstaben bezeichneten Stellungen wird ein neues sich am Kristall anlagerndes Atom am stärksten festgehalten? Zweifellos in der Stellung A, da es hier von drei Seiten durch Nachbaratome angezogen wird, während dies in der Stellung B nur durch zwei Nachbaratome und in der Stellung C schließlich nur durch ein Nachbaratom der Fall ist. Deshalb wird zuerst die Reihe und danach die ganze Fläche fertiggebaut; erst im Anschluß hieran beginnt der Aufbau einer neuen Fläche.

In einer ganzen Reihe von Fällen entstehen Kristalle aus geschmolzenem Material, d. h. einer Schmelze. In der Natur läuft dieser Vorgang in sehr großem Maßstab ab: Aus dem glutflüssigen Magma entstanden Basalte, Granite und viele andere Gesteine.

Wir wollen einmal einen kristallinen Stoff, zum Beispiel Steinsalz, erwärmen. Bis zu einer Temperatur von 804°C ändert sich an den Steinsalzkristallen kaum etwas: Sie dehnen sich nur geringfügig aus, bleiben jedoch fest. Das in dem Gefäß mit dem Steinsalz befindliche Temperaturreißgerät zeigt die ständige Temperaturzunahme im Verlauf der Erwärmung an. Bei 804°C bemerken wir zwei neue, miteinander verknüpfte Erscheinungen auf einmal: Das Steinsalz beginnt zu schmelzen, und der Temperaturanstieg hört auf. Solange sich nicht alles Material verflüssigt hat, bleibt die Temperatur unverändert. Der sich anschließende Temperaturanstieg bedeutet nun bereits eine Erwärmung der Flüssigkeit. Alle kri-

stallinen Stoffe besitzen einen wohldefinierten Schmelzpunkt.

Wie wir bereits wissen, bilden die Atome bzw. Moleküle eines Stoffs in jedem Kristallit eine geordnete Packung und führen kleine Schwingungen um ihre Mittelagen aus. In dem Maße, wie sich der Körper erwärmt, wächst die Geschwindigkeit der schwingenden Partikeln ebenso wie die Schwingungsweite. Diese Geschwindigkeitszunahme der Partikeln mit wachsender Temperatur ist eines der Grundgesetze der Natur, das für jeden beliebigen Stoffzustand — fest, flüssig oder gasförmig — Gültigkeit besitzt.

Sobald eine bestimmte, hinreichend hohe Kristalltemperatur erreicht ist, werden die Schwingungen seiner Partikeln so „energisch“, daß eine „akkurate“ Anordnung der Partikeln nicht länger möglich ist: Der Kristall schmilzt. Von dem Zeitpunkt an, wo der Schmelzvorgang einsetzt, wird die zugeführte Wärme nicht länger auf die Geschwindigkeitssteigerung der Partikeln verwendet, sondern auf die Zerstörung des Kristallgitters. Darum hört der Temperaturanstieg auf. Die sich später fortsetzende Erwärmung bedeutet eine Geschwindigkeits-erhöhung der Flüssigkeitspartikeln.

Im uns interessierenden Fall der Kristallisation aus einer Schmelze werden die oben beschriebenen Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge beobachtet: In dem Maße, wie die Flüssigkeit sich abkühlt, verlangsamt sich auch die chaotische Bewegung ihrer Partikeln; bei Erreichen einer bestimmten, hinreichend tiefen Temperatur ist die Geschwindigkeit der Partikeln bereits so gering, daß sich einige von ihnen unter Einfluß von Anziehungskräften und Bildung von Kristallkeimen zusammenlagern. Die Temperatur bleibt nun unverändert, bis aller Stoff auskristallisiert ist. Diese Temperatur ist in der Regel die gleiche wie die Schmelztemperatur.

Sofern man nicht geeignete Maßnahmen ergreift, be-

ginnt die Kristallisation aus der Schmelze an vielen Stellen gleichzeitig. Dabei wachsen die Kristallite in Gestalt regelmäßiger, dem betreffenden Stoff entsprechender Polyeder genau so, wie wir es oben beschrieben haben. Freilich hält das uneingeschränkte Wachstum nicht lange an: Infolge ihrer Größenzunahme stoßen die Kristallite aneinander, an den Berührungsstellen hört das Wachstum auf, und der erstarrte Körper erhält eine Kornstruktur. Jedes Korn ist dabei ein einzelner Kristallit, dem es nicht gelang, seine vollständige regelmäßige Form anzunehmen.

Abhängig von vielerlei Bedingungen, vor allem jedoch von der Abkühlungsgeschwindigkeit, kann ein Festkörper mehr oder minder große Körner besitzen: Je langsamer die Abkühlung erfolgt, um so größer fallen die Körner aus. Die Korngrößen kristalliner Körper schwanken von einigen Millionstel Zentimetern bis zu einigen Millimetern. In der Mehrzahl der Fälle kann die körnige Kristallstruktur im Mikroskop beobachtet werden. Festkörper besitzen meist diese feinkristalline Struktur.

Von außerordentlich großem Interesse für die Technik ist der Erstarrungsvorgang von Metallen. Die ablaufenden Ereignisse beim Gießen und Erstarren von Metallen in Formen wurden von den Physikern außerordentlich detailliert untersucht.

Meistens wachsen beim Erstarren „baumartige“ Monokristalle, die ihrer Form wegen als Dendriten bezeichnet werden. Manchmal sind die Dendriten völlig regellos angeordnet, ein anderes Mal parallel zueinander ausgerichtet.

In Bild 4.9. sind die Wachstumsstadien eines Dendriten dargestellt. Bei diesem Verhalten kann ein Dendrit „zuwachsen“, ehe er auf ein anderes analoges Gebilde trifft. Dann werden wir im Gußstück keine Dendriten vorfinden. Die Ereignisse können jedoch auch einen

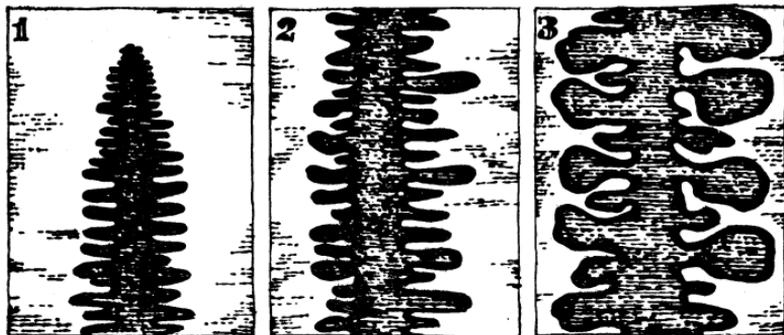


Bild 4.9.

anderen Verlauf nehmen: Die Dendriten können aufeinander treffen und sich gegenseitig „durchwachsen“ (d. h., die Verzweigungen des einen können sich in den Zwischenräumen des anderen anordnen), solange sie noch „jung“ sind.

So können Gußstücke mit unterschiedlichsten Kornstrukturen entstehen (vgl. Bild 2.22.). Doch vom Charakter dieser Struktur hängen wesentlich die Eigenschaften der Metalle ab. Das Erstarrungsverhalten von Metallen läßt sich durch Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit und des Systems zur Wärmeableitung steuern.

Und nun können wir uns darüber unterhalten, wie ein großer Einzelkristall gezüchtet werden kann. Zunächst einmal ist klar, daß geeignete Maßnahmen getroffen werden müssen, damit der Kristall nur von einem Ort aus wächst. Und wenn schon mehrere Kristalle zu wachsen begonnen haben sollten, dann muß man auf jeden Fall dafür sorgen, daß nur für einen davon günstige Wachstumsbedingungen gegeben sind.

Hier ein Beispiel dafür, wie man bei der Herstellung von Kristallen aus leichtschmelzenden Metallen ver-

fährt. Das Metall wird in einem Reagenzglas geschmolzen, dessen unteres Ende sich konisch verjüngt. Das an einem Faden hängende Reagenzglas wird nun langsam von oben nach unten durch einen vertikalen zylindrischen Ofen geführt. Wenn das konische Ende des Reagenzglases den Ofen langsam verläßt und sich abkühlt, setzt dort die Kristallisation ein. Zunächst entstehen mehrere Kristallite, doch jene, die in seitlicher Richtung wachsen, stoßen an die Wandung des Reagenzglases, und ihr Wachstum verlangsamt sich. Nur derjenige Kristall, der in Richtung der Reagenzglasachse wächst, findet günstige Wachstumsbedingungen vor und wächst so in die Schmelze hinein. In dem Maße, wie das Reagenzglas abgesenkt wird, „ernähren“ immer neue Portionen der Schmelze, die in den Bereich niedriger Temperaturen gelangen, diesen einzigen Kristall. Der gleiche Gedanke liegt der Züchtung schwerschmelzender Rubinkristalle zugrunde. Hier wird das feingemahlene Ausgangsmaterial in dünnem Strahl durch eine Flamme geschüttet. Dabei schmelzen die Partikeln des pulverförmigen Stoffs; auf eine schwer schmelzende Unterlage sehr geringen Querschnitts fallen winzige Tröpfchen und bilden zunächst eine Vielzahl von Kristalliten. Während nun weitere Tröpfchen auf die Unterlage fallen, wachsen anfangs sämtliche Kristallite. Zu einem großen Kristall wächst jedoch wiederum nur derjenige Kristallit heran, der sich in der günstigsten Lage für die „Entgegennahme“ der herunterfallenden Tröpfchen befindet.

Wozu werden große Kristalle eigentlich gebraucht?

Große sogenannte Einkristalle, die man auch als Monokristalle bezeichnet, werden in Wissenschaft und Industrie benötigt. Technische Bedeutung haben Seignett- und Quarzkristalle, die mit der bemerkenswerten Eigenschaft ausgestattet sind, mechanische Wirkungen (zum Beispiel Druck) in eine elektrische Spannung umzuwandeln.

Die optische Industrie benötigt große Kristalle von Kalzit, Steinsalz, Fluorit u. a.

Für die Uhrenindustrie braucht man Rubine, Saphire sowie einige andere Edelsteine. Einzelne bewegliche Teile gewöhnlicher Uhren führen stündlich bis zu 20 000 Schwingungen aus. Eine so hohe Geschwindigkeit setzt die Einhaltung ungewöhnlich hoher Forderungen an die Qualität der Zapfen und Lager voraus. Der Abrieb ist dann am geringsten, wenn als Lager für den Zapfen mit seinem Durchmesser von 0,07 bis 0,15 mm ein Rubin oder ein Saphir dient. Künstlich hergestellte Kristalle der genannten Stoffe sind sehr fest und unterliegen im Eingriff mit Stahl einem nur sehr geringen Abrieb. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß synthetische Edelsteine hier bessere Eigenschaften aufweisen als natürliche.

Die größte Bedeutung für die Industrie hat jedoch die Züchtung von Halbleiter-Einkristallen (Siliziumeinkristallen). Ohne sie wäre die Elektronik von heute undenkbar.

Der Einfluß des Drucks auf die Schmelztemperatur

Ändert man den Druck, dann ändert sich auch die Schmelztemperatur. Der analogen Gesetzmäßigkeit sind wir bereits bei der Behandlung des Siedens begegnet. Je höher der Druck ist, um so höher ist auch die Siedetemperatur. In der Regel trifft dies auch für den Schmelzvorgang zu. Es gibt jedoch einige Stoffe, die sich anormal verhalten: Ihre Schmelztemperatur sinkt bei Druckerhöhung.

Die überwiegende Mehrzahl der Feststoffe besitzt nämlich eine höhere Dichte als die zugehörigen Flüssigkeiten. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden gerade jene Stoffe, deren Schmelztemperatur sich bei Druckän-

derung nicht so verhält, wie wir es sonst gewohnt sind; das klassische Beispiel hierfür ist Wasser. Es ist leichter als Wasser, und seine Schmelztemperatur sinkt mit wachsendem Druck.

Der Druck begünstigt die Ausbildung eines dichteren Zustands. Ist der Festkörper dichter als die Flüssigkeit, dann fördert die Kompression das Erstarren und behindert das Schmelzen. Wenn jedoch der Schmelzvorgang durch die Kompression behindert wird, dann heißt dies, daß der Stoff fest bleibt, während er früher bei der betreffenden Temperatur bereits schmolz, d. h., die Schmelztemperatur steigt bei Druckerhöhung. Im anormalen Fall ist die Flüssigkeit dichter als der Festkörper, und der Druck trägt zur Verflüssigung bei, d. h., er setzt die Schmelztemperatur herab.

Der Druckeinfluß auf die Schmelztemperatur ist viel kleiner als der analoge Effekt beim Sieden. Eine Erhöhung des Drucks um mehr als 1 bar verringert die Schmelztemperatur von Eis um 1 K.

Warum gleiten Schlittschuhe nur auf Eis, nicht jedoch auf einem ebenso glatten Parkett? Die einzige Erklärung dafür ist die Bildung von Wasser unter den Kufen, das als Schmiermittel wirkt. Um den entstandenen Widerspruch zu begreifen, muß man sich ins Bewußtsein rufen, daß stumpfe Schlittschuhe sehr schlecht auf dem Eis gleiten. Die Kufen müssen geschliffen werden, damit sie das Eis schneiden. In diesem Fall sind es nur die scharfen Kanten der Kufen, die auf das Eis drücken. Dann erreicht der Druck, der auf das Eis ausgeübt wird, einige hundert Megapascal; und das Eis schmilzt nun doch.

Verdampfung von Festkörpern

Wenn man sagt, daß „ein Stoff verdampft“, meint man gewöhnlich die Verdampfung einer Flüssigkeit. Festkörper können allerdings auch verdampfen. Gelegentlich bezeichnet man die Verdampfung von Festkörpern als Sublimation.

Ein verdampfender Festkörper ist beispielsweise Naphthalin. Naphthalin schmilzt bei 80°C , verdampft jedoch bereits bei Zimmertemperatur. Gerade dieser Eigenschaft wegen läßt sich Naphthalin zur Mottenbekämpfung verwenden. Ein mit Naphthalin bestreuter Pelz wird von den Naphthalindämpfen durchdrungen; so entsteht eine Atmosphäre, die die Motten nicht vertragen. Jeder Festkörper, der „riecht“, zeigt damit, daß er in erheblichem Maße sublimiert. Denn der Geruch wird von Molekülen erzeugt, die sich von dem betreffenden Stoff losgerissen und unsere Nase erreicht haben.

Viel häufiger sind freilich die Fälle, wo Stoffe nur in unbedeutendem Maße sublimiert werden, gelegentlich sogar nur so geringfügig, daß der Nachweis auch mittels genauester Untersuchungsverfahren nicht gelingt. Im Prinzip verdampft aber jeder Festkörper (auch Eisen und Kupfer!). Wenn wir den Sublimationseffekt nicht bemerken, dann heißt dies nur, daß die Dichte des gesättigten Dampfes sehr geringfügig ist.

Mit wachsender Temperatur steigt die Dichte des gesättigten Dampfes, der mit einem Festkörper im Gleichgewicht steht, rasch an (Bild 4.10). Man kann sich leicht davon überzeugen, daß Stoffe, die bei Zimmertemperatur einen scharfen Geruch ausströmen, diesen bei niedriger Temperatur verlieren.

Wesentlich steigern läßt sich die Dichte von gesättigtem Dampf bei einem Festkörper in den meisten Fällen aus dem einfachen Grunde nicht, weil der Stoff bereits vorher schmilzt.

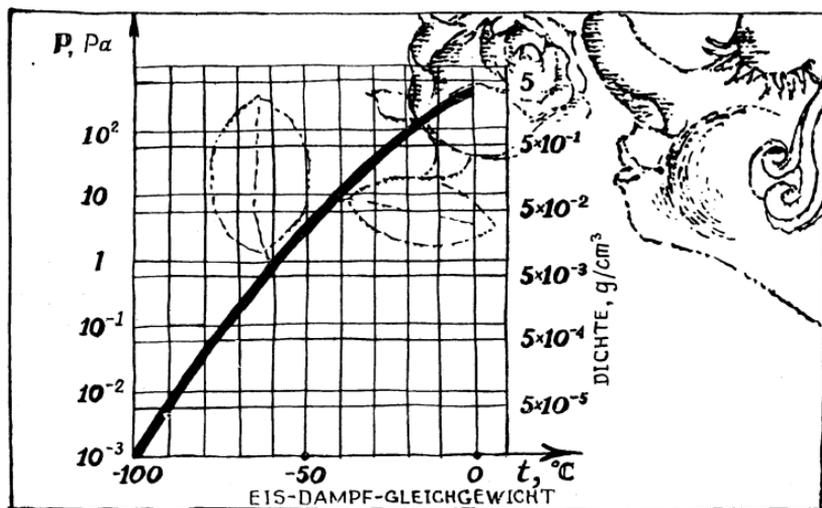


Bild 4.10.

Auch Eis verdampft. Das weiß jede Hausfrau, wenn sie Wäsche bei Frost zum Trocknen aufhängt. Das Wasser gefriert zunächst, doch dann verdampft das Eis, und die Wäsche ist trocken.

Der Tripelpunkt

Es gibt also Bedingungen, unter denen Dampf, Flüssigkeit und kristalliner Zustand jeweils paarweise im Gleichgewichtszustand nebeneinander existieren können.

Ist auch ein Gleichgewicht aller Zustände möglich? Im Druck-Temperatur-Diagramm existiert tatsächlich ein derartiger Punkt; er wird als Tripelpunkt bezeichnet. Wo befindet er sich?

Bringt man in ein geschlossenes Gefäß bei 0°C Wasser, in dem Eis schwimmt, dann tritt Wasserdampf (oder

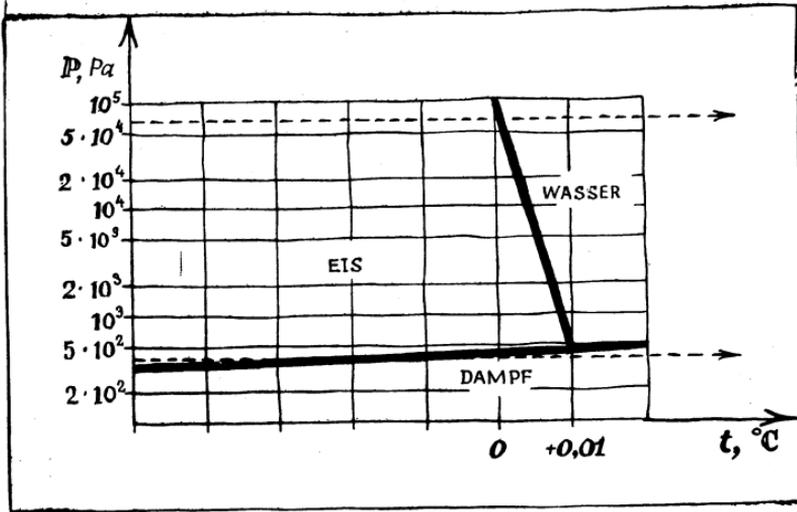


Bild 4.11.

„Eisdampf“) in den freien Raum über der Flüssigkeit bzw. dem Eis. Bei einem Druck von 6,13 mbar kommt die Verdampfung zum Stehen, und es tritt Sättigung ein. Nun befinden sich alle drei Phasen — Eis, Wasser und Dampf — im Gleichgewichtszustand. Wir haben den Tripelpunkt erreicht.

Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Zuständen sind für Wasser anschaulich und klar im Diagramm in Bild 4.11. dargestellt.

Ein vergleichbares Diagramm kann für jeden beliebigen Stoff entwickelt werden.

Die Kurven im Bild kennen wir bereits: Es sind die Gleichgewichtskurven zwischen Eis und Dampf, Dampf und Wasser sowie zwischen Wasser und Dampf. Wie gewöhnlich ist an der Ordinate der Druck und an der Abszisse die Temperatur abgetragen.

Die drei Kurven schneiden sich im Tripelpunkt und teilen das Diagramm in drei Gebiete — die Lebensräume von Eis, Wasser und Wasserdampf.

Das Zustandsdiagramm läßt sich mit einem „komprimierten“ Nachschlagewerk vergleichen. Es gibt Auskunft darüber, welcher Zustand eines Körpers bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur stabil ist.

Bringt man Wasser oder Dampf in die Bedingungen, die im Gebiet links oben herrschen, dann erstarren sie zu Eis. Bringt man Wasser oder Eis in das „untere Gebiet“, so erhält man Dampf. Im Gebiet rechts oben kondensiert der Dampf, während das Eis schmilzt.

Das Zustandsdiagramm sagt uns sofort, was mit einem Stoff beim Erwärmen oder Komprimieren geschieht. Die Erwärmung bei unverändertem Druck wäre im Zustandsdiagramm durch eine waagerechte Linie darzustellen. Der Punkt, der den Zustand eines Körpers kennzeichnet, bewegt sich dann auf dieser Linie von links nach rechts.

Zwei derartige Linien sind in Bild 4.11. eingezeichnet. Eine davon gibt die Erwärmung bei Normaldruck an. Sie liegt oberhalb des Tripelpunkts. Deshalb schneidet sie zunächst die Schmelzkurve, und später dann — außerhalb des Bereichs, der im Bild dargestellt ist — auch die Verdampfungskurve. Bei normalem Druck schmilzt das Eis bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, und das entstehende Wasser siedet bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Anders liegen die Dinge bei Eis, das bei sehr geringem Druck, sagen wir einmal, etwas unter $6,7\text{ mbar}$, erwärmt wird. Die Erwärmung wird dann durch eine Linie dargestellt, die unterhalb des Tripelpunkts verläuft. Sie schneidet weder die Schmelz- noch die Siedekurve. Bei so geringem Druck bewirkt Erwärmung den unmittelbaren Übergang von Eis in Dampf.

In Bild 4.12. zeigt das gleiche Diagramm, was beim Komprimieren von Wasserdampf bis zu dem Zustand

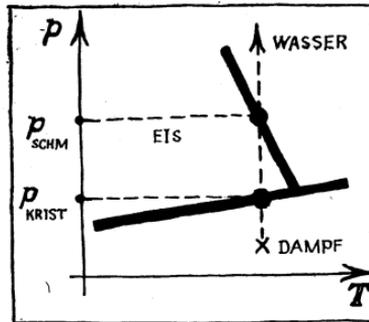


Bild 4.12.

geschieht, der im Bild durch ein Kreuz bezeichnet ist. Zunächst verwandelt sich der Dampf in Eis, und dieses schmilzt dann. Man kann aus dem Diagramm unmittelbar ablesen, bei welchem Druck das Kristallwachstum einsetzt und wann das Schmelzen erfolgt.

Die Zustandsdiagramme aller Stoffe sind einander ähnlich. Die großen Unterschiede, wie sie uns aus der Alltagserfahrung geläufig sind, haben ihren Grund darin, daß sich der Tripelpunkt im Diagramm für die verschiedenen Stoffe an sehr verschiedenen Stellen befinden kann.

Wir leben ja unter „Normalbedingungen“, d. h. in erster Linie, daß der Druck etwa 1 bar bzw. 0,1 MPa beträgt. Es hat also große Bedeutung für uns, wo sich der Tripelpunkt eines Stoffes relativ zur Normaldrucklinie befindet.

Liegt der Druck des betrachteten Stoffes am Tripelpunkt unter dem Atmosphärendruck, dann gehört er für uns, die unter „Normalbedingungen“ leben, zu den schmelzenden Stoffen. Bei Temperaturerhöhung verwandelt er sich zunächst in eine Flüssigkeit, um später zu siedeln.

Im gegenteiligen Fall, d. h., wenn der Druck am Tripelpunkt des betreffenden Stoffes über dem Atmosphärendruck liegt, werden wir beim Erwärmen keine Flüssig-

keit zu Gesicht bekommen; der feste Stoff geht unmittelbar in Dampf über. So benimmt sich „Trockeneis“, weshalb es für die Eisverkäufer auch so bequem ist. Sie können Trockeneisstücke zwischen die Speiseeispackungen legen und brauchen nicht zu fürchten, daß das Speiseeis naß wird. Trockeneis ist festes CO_2 . Sein Tripelpunkt liegt bei 7,3 MPa. Beim Erwärmen von festem CO_2 bewegt sich der Punkt, der den Zustand des CO_2 kennzeichnet, im Zustandsdiagramm auf einer Waagerechten, die nur die Verdampfungskurve für den festen Zustand schneidet (es ist also der analoge Fall wie bei gewöhnlichem Eis und einem Druck von etwa 6,7 mbar).

Wir haben bereits darüber berichtet, wie das Grad Kelvin bestimmt wird. Allerdings ging es damals um das Bestimmungsprinzip. Nicht alle metrologischen Institute besitzen jedoch Thermometer, die ein ideales Gas als thermometrischen Körper benutzen. Deshalb wird die Temperaturskala, ausgehend von Punkten, entwickelt, an denen die verschiedenen Zustände bestimmter Stoffe miteinander im Gleichgewicht stehen, d. h. auf der Grundlage von Punkten, die die Natur selbst festgelegt hat.

Eine besondere Rolle spielt hierbei der Tripelpunkt des Wassers. Das Grad Kelvin ist demnach als der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunkts von Wasser definiert. Der Tripelpunkt von Sauerstoff entspricht 54,361 K. Die Erstarrungstemperatur von Gold ist mit 1337,58 K festgelegt. Unter Benutzung dieser Festpunkte kann jedes Thermometer genau geeicht werden.

Dieselben Atome, aber verschiedene Kristalle

Der mattschwarze weiche Graphit, wie er in den Bleistiften enthalten ist, und der glänzende durchsichtige Dia-

mant — so hart, daß man Glas damit schneiden kann — sind beide aus ein und denselben Kohlenstoffatomen aufgebaut. Warum sind dann die Eigenschaften dieser beiden, in ihrer Zusammensetzung gleichen Stoffe so verschieden?

Erinnern Sie sich bitte an das Schichtgitter von Graphit, worin jedes Atom drei nächste Nachbarn besitzt, während ein Atom im Diamantgitter vier nächste Nachbarn hat. An diesem Beispiel ist deutlich zu erkennen, wie die Eigenschaften von Kristallen durch die wechselseitige Anordnung der Atome bestimmt werden. Aus Graphit fertigt man feuerfeste Tiegel, die einer Temperatur von 2000 bis 3000 K standhalten, während der Diamant bereits bei einer Temperatur über 700 °C verbrennt; die Dichte des Diamants beträgt 3,5 g/cm³, die von Graphit aber nur 2,3 g/cm³; Graphit leitet den elektrischen Strom — der Diamant nicht usw.

Nicht nur der Kohlenstoff ist imstande, verschiedene Kristalle aufzubauen. Fast jedes chemische Element, aber auch jede chemische Verbindung kann in mehreren Modifikationen existieren.

Bei Behandlung des Zustandsdiagramms haben wir die Existenz verschiedener Kristalltypen außer acht gelassen und jeweils ein einheitliches Gebiet für die feste Phase gezeichnet. Doch für sehr viele Stoffe gliedert sich auch dieser Bereich in mehrere Abschnitte, deren jeder einer bestimmten „Festkörpersorte“ oder, wie man auch sagt, einer bestimmten kristallinen Modifikation entspricht.

Jede kristalline Phase hat ihren Bereich, in dem sie stabil ist und der durch ein bestimmtes Druck- und Temperaturintervall begrenzt wird. Die Gesetze für die Umwandlung einer kristallinen Modifikation in eine andere sind den entsprechenden Gesetzmäßigkeiten für den Schmelz- und den Verdampfungsvorgang analog.

Man kann für jeden Druck eine Temperatur angeben, bei der beide Kristalltypen friedlich koexistieren werden. Erhöht man die Temperatur, verwandelt sich die eine Kristallmodifikation in die andere, und senkt man sie, dann läuft die Umwandlung in umgekehrter Richtung ab.

Damit sich monokliner Schwefel (auch als β -Schwefel bezeichnet) unter normalem Druck in rhombischen Schwefel (α -Schwefel) verwandelt, muß die Temperatur unter 110°C liegen. Oberhalb dieser Temperatur ist bis zum Schmelzpunkt die Anordnung der Schwefelatome stabil, wie sie im monoklinen Schwefel vorliegt. Wenn die Temperatur sinkt, verringern sich die Schwingungen der Atome, und ab 110°C findet die Natur eine bequemere Anordnung für die Atome. Die eine Kristallmodifikation wird in die andere verwandelt.

Beim Eis hat man den verschiedenen Modifikationen keine eigenen Namen gegeben, sondern spricht von Eis I, Eis II usw.

Preßt man Wasser bei einer Temperatur um 0°C zusammen, so entsteht bei einem Druck von etwa 200 MPa die Modifikation Eis V und bei einem Druck von ungefähr 600 MPa die Modifikation Eis VI.

Eis I und Eis III sind bei Temperaturen unter 0°C stabil.

Eis VII könnte man als heißes Eis bezeichnen; es entsteht, wenn man heißes Wasser auf etwa 2000 MPa komprimiert.

Alle Eismodifikationen, mit Ausnahme von Eis I, d. h. der Modifikation, die wir alle kennen, sind schwerer als Wasser. Unter normalen Bedingungen erhaltenes Eis verhält sich anormal. Im Gegensatz dazu zeigt Eis, das unter von der Norm abweichenden Bedingungen erhalten wurde, normales Verhalten.

Wir sagen, daß jeder Kristallmodifikation ein bestimmter Existenzbereich zugeordnet ist. Wenn es sich aber

so verhält, wie können dann Graphit und Diamant unter gewöhnlichen Bedingungen nebeneinander existieren?

Ein derart „gesetzloser“ Zustand wird in der Welt der Kristalle sehr häufig angetroffen. Die Fähigkeit, unter „fremden“ Bedingungen existieren zu können, ist bei Kristallen fast die Regel. Während man bei der Überführung von Dampf oder Flüssigkeit in „artfremde“ Existenzbereiche verschiedene Kunstgriffe anwenden muß, gelingt es im Gegensatz dazu beim Kristall fast nie, ihn dazu zu bringen, daß er in den Grenzen verbleibt, die ihm die Natur zugewiesen hat.

Überhitzungen und Unterkühlungen von Kristallen erklären sich aus den Schwierigkeiten bei der Umwandlung der einen Anordnung in eine andere, wenn es äußerst eng zugeht. Rhombischer Schwefel muß sich bei $95,6^{\circ}\text{C}$ in monoklinen verwandeln. Bei mehr oder weniger raschem Erwärmen können wir diesen Umwandlungspunkt „überspringen“ und bringen die Schmelztemperatur des Schwefels dabei auf 113°C .

Die wahre Umwandlungstemperatur läßt sich am einfachsten feststellen, wenn sich die Kristalle untereinander berühren. Legt man sie dicht aneinander und hält die Temperatur bei 96°C , dann wird rhombischer Schwefel von monoklinem Schwefel „aufgefressen“, während bei 95°C der rhombische den monoklinen „verschlingt“. Anders als beim Übergang „Kristall-Flüssigkeit“ verzögert sich die Umwandlung „Kristall-Kristall“ gewöhnlich sowohl bei Unterkühlung als auch bei Überhitzung.

In einigen Fällen haben wir es mit Stoffzuständen zu tun, die eigentlich bei ganz anderen Temperaturen existieren müßten.

Zinn in der Form, wie wir es gewöhnlich kennen, also sogenanntes weißes Zinn, müßte sich in graues Zinn verwandeln, sobald die Temperatur auf $+13^{\circ}\text{C}$ fällt. Wir haben es üblicherweise mit weißem Zinn zu tun

und wissen, daß ihm im Winter nichts Böses widerfährt. Unterkühlungen um 20 bis 30 K verträgt es ausgezeichnet. Wenn der Winter jedoch sehr hart ist, verwandelt sich weißes in graues Zinn. Die Unkenntnis dieser Tatsache war einer der Gründe, die den Untergang von Scotts Expedition zum Südpol (1912) verursachten. Die Petroleumkanister der Expedition waren mit Zinn verlötet. Während der strengen Fröste in der Antarktis verwandelte sich das weiße Zinn in ein graues Pulver, die Gefäße wurden undicht, und das Petroleum lief aus. So gesehen ist es äußerst zutreffend, wenn man die grauen Flecken, die sich dabei anfangs auf dem weißen Zinn bilden, als Zinnpest bezeichnet.

Weißes Zinn kann man — ähnlich wie vorhin beim Schwefel geschildert — bereits bei einer Temperatur von wenig unter 13 °C in graues Zinn verwandeln, wenn man ein winziges Körnchen der grauen Zinnmodifikation auf einen Zinngegenstand bringt.

Die Existenz verschiedener Modifikationen ein und desselben Stoffs und die Verzögerungen bei ihrer wechselseitigen Umwandlung haben außerordentlich große Bedeutung für die Technik.

Bei Zimmertemperatur bilden Eisenatome ein kubisch-raumzentriertes Gitter, worin sich die Atome an den Ecken und dem Mittelpunkt eines Würfels befinden. Jedes Atom besitzt acht Nachbaratome. Bei hoher Temperatur bilden die Eisenatome eine dichtere Packung. Jedes Atom ist von zwölf Nachbaratomen umgeben. Eisen, in dem jedes Atom acht Nachbaratome besitzt, ist weich, bei zwölf Nachbaratomen dagegen hart. Man fand, daß sich Eisen des zweiten Typs auch bei Zimmertemperatur erhalten läßt. Das hierfür angewendete Verfahren heißt Härten und wird in der Metallurgie allenthalben angewendet.

Ein Metallgegenstand läßt sich sehr einfach härten: Man erhitzt ihn auf Rotglut und wirft ihn anschließend

in Wasser oder Öl. Die Abkühlung erfolgt dabei so rasch, daß keine Zeit für eine Umwandlung der bei der hohen Temperatur beständigen Struktur bleibt. So kann die Hochtemperaturstruktur unbegrenzt lange unter Bedingungen weiterbestehen, unter denen sie „eigentlich“ keinen Bestand haben dürfte: Das Umkristallisieren in die stabile Struktur verläuft so langsam, daß es praktisch unbemerkt bleibt.

Wenn man vom „Härten des Eisens“ spricht, so ist dies im Grunde nicht ganz exakt. Gehärtet wird Stahl, d. h. Eisen, das einen bestimmten prozentualen Anteil von Kohlenstoff enthält. Ganz geringfügige Zusätze von Kohlenstoff verzögern die Umwandlung von hartem Eisen in weiches und ermöglichen erst das Härten. Haben wir es dagegen mit völlig reinem Eisen zu tun, dann wird uns dessen Härtung nicht gelingen: Die Strukturumwandlung findet hier selbst bei extrem schroffer Abkühlung statt.

Abhängig vom Zustandsdiagramm lassen sich durch Änderungen von Druck oder Temperatur die einen oder anderen Umwandlungen erreichen.

Viele Umwandlungen einer Kristallmodifikation in eine andere sind bei bloßer Druckänderung zu beobachten. Auf diesem Weg erhielt man schwarzen Phosphor.

Die Umwandlung von Graphit in Diamant gelang dagegen erst, als man gleichzeitig hohe Temperaturen und große Drücke anwendete. In Bild 4.13. ist das Kohlenstoff-Zustandsdiagramm dargestellt. Bei Drücken unter 1000 MPa und Temperaturen unter 4000 K ist der Graphit die stabile Modifikation. Der Diamant existiert also unter „artfremden“ Bedingungen und läßt sich deshalb ohne große Mühe in Graphit verwandeln. Von praktischem Interesse ist freilich gerade die umgekehrte Aufgabenstellung. Durch Druckerhöhung allein ist eine Umwandlung von Graphit in Diamant nicht möglich. Im festen Zustand verläuft die Phasenumwand-

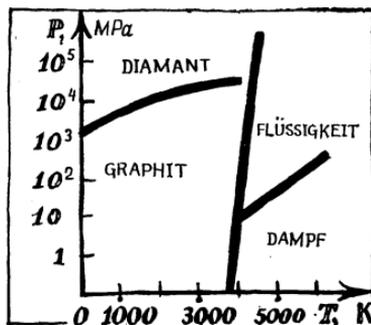


Bild 4.13.

lung offenbar zu langsam. Das Zustandsdiagramm weist den richtigen Weg: Druck und Temperatur müssen gleichzeitig gesteigert werden. Dann erhalten wir (rechts oben im Diagramm) geschmolzenen Kohlenstoff. Wird dieser bei hohem Druck abgekühlt, dann erreichen wir das Gebiet des Diamanten.

Die praktische Möglichkeit dieses Verfahrens wurde 1955 nachgewiesen, und inzwischen gilt das Problem als technisch gelöst.

Eine erstaunliche Flüssigkeit

Setzt man die Temperatur eines Stoffs immer weiter herab, dann muß er früher oder später erstarren und eine kristalline Struktur annehmen. Unter dem Aspekt jener physikalischen Gesetze, die wir bisher kennengelernt haben, erscheint dies ganz natürlich und einleuchtend. In der Tat verringern wir bei Herabsetzung der Temperatur die Intensität der Wärmebewegung. Ist die Bewegung der Moleküle so schwach geworden, daß sie die Wirkung der Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen nicht länger behindert, dann ordnen sich die Moleküle in „Reih und Glied“ und bilden ein Kristall. Durch weitere Abkühlung wird den Molekülen schließlich ihre ge-

samte Bewegungsenergie entzogen, und am absoluten Nullpunkt muß der Stoff in Gestalt ruhender, in einem regelmäßigen Gitter angeordneter Moleküle existieren.

Die Erfahrung zeigt, daß sich alle Stoffe so verhalten. Alle, mit Ausnahme eines einzigen: Helium heißt die „Mißgeburt“.

Einige Angaben zum Helium haben wir bereits gemacht. Helium ist der Rekordhalter in bezug auf seine kritische Temperatur. Kein einziger Stoff hat eine niedrigere kritische Temperatur als 5,2 K. An und für sich ist an diesem Rekord noch nichts Erstaunliches. Verblüffend ist etwas anderes: Kühlt man Helium unter seine kritische Temperatur ab und erreicht praktisch den absoluten Nullpunkt, so erhält man doch kein festes Helium. Helium bleibt auch am absoluten Nullpunkt flüssig.

Das Verhalten des Heliums ist unter dem Aspekt der bisher dargelegten Bewegungsgesetze völlig unerklärlich und ist ein Beispiel für die begrenzte Gültigkeit auch solcher Naturgesetze, die einst universell gültig schienen.

Solange ein Körper flüssig ist, befinden sich seine Atome in Bewegung. Haben wir den Körper jedoch bis auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt, dann haben wir ihm seine gesamte Bewegungsenergie entzogen. Daraus ergibt sich zwangsläufig der Schluß, daß Helium eine Art von Bewegungsenergie besitzen muß, die sich nicht entziehen läßt. Dieser Schluß ist freilich mit der Mechanik, wie wir sie bislang kennengelernt haben, unvereinbar. Dieser Mechanik zufolge kann die Bewegung eines Körpers stets bis zu seinem völligen Stillstand gebremst werden, indem man ihm seine gesamte kinetische Energie entzieht. Genau auf diesem Wege muß die Bewegung der Moleküle zum Stillstand gebracht werden können, indem man ihnen Energie entzieht, während sie die auf Wandungen eines gekühlten Gefäßes prallen. Für Helium ist diese Mechanik offenkundig unbrauchbar.

Dieses „seltsame“ Verhalten von Helium weist auf eine Tatsache von außerordentlicher Bedeutung hin. Zum erstenmal begegnen wir hier der Unmöglichkeit, jene Grundgesetze der Mechanik in der Welt der Atome anzuwenden, die durch unmittelbare Untersuchung der Bewegung sichtbarer Körper ermittelt worden sind, jener Gesetze, die als unerschütterliches Fundament der Physik erschienen.

Die Tatsache, daß Helium am absoluten Nullpunkt nicht kristallisieren „will“, läßt sich auf keine Weise mit der Mechanik vereinbaren, die wir bisher kennengelernt haben. Der Widerspruch, dem wir hier zum erstenmal begegnen, d. h. die Tatsache, daß die Welt der Atome den Gesetzen der Mechanik nicht untertan ist, stellt nur das erste Glied in einer Reihe weitaus schärferer und schrofferer Widersprüche in der Physik dar.

Dieser Widerspruch zwingt uns zu einer Revision der Grundlagen der Mechanik für die Welt der Atome. Es ist dies eine sehr tiefgreifende Revision, und sie führt zur Änderung unseres gesamten Naturverständnisses.

Die Notwendigkeit einer grundlegenden Revision der Mechanik für die Welt der Atome bedeutet aber nicht, daß wir alle Gesetze der Mechanik, wie wir sie bisher kennengelernt haben, „in den Rauch schreiben“ müßten. Es wäre aber ungerechtfertigt, wenn wir unsere Leser zwingen wollten, unnötige Dinge zu lernen. In der Welt großer Körper ist die „alte“ Mechanik uneingeschränkt gültig. Das allein genügt vollauf, die entsprechenden Kapitel der Physik durchaus ehrerbietig zu behandeln. Wichtig ist jedoch überdies die Tatsache, daß eine Reihe von Gesetzen der „alten“ Mechanik unverändert in der „neuen“ Mechanik enthalten ist. Dazu gehört insbesondere der Energieerhaltungssatz.

Eine Energie zu besitzen, die sich auch am absoluten Nullpunkt nicht „wegnehmen“ läßt, ist nicht dem Helium

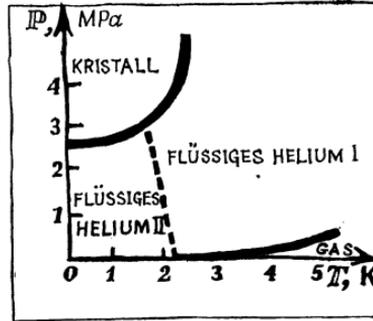


Bild 4.14.

allein vorbehalten. Vielmehr besitzen alle Stoffe eine sogenannte Nullpunktenergie.

Beim Helium allerdings reicht diese Energie aus, um die Atome an der Ausbildung eines regelmäßigen Kristallgitters zu hindern.

Man darf allerdings nicht annehmen, daß Helium überhaupt nicht kristallisiert vorliegen kann. Um Helium auskristallisieren zu lassen, genügt es, den Druck auf ungefähr 2,5 MPa zu erhöhen. Kühlt man Helium bei einem Druck oberhalb dieses Wertes ab, dann entsteht festes kristallines Helium mit ganz „normalen“ Eigenschaften. Helium bildet ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. In Bild 4.14. ist das Zustandsdiagramm für Helium dargestellt. Im Vergleich zu den Zustandsdiagrammen aller übrigen Stoffe erkennen wir hier einen entscheidenden Unterschied: Es gibt keinen Tripelpunkt. Die Schmelzkurve und die Siedekurve schneiden einander nicht.

5. Lösungen

Was ist eine Lösung!

Gibt man an eine Bouillon Salz und rührt sie danach um, bleibt von dem Salz keine Spur zurück. Es wäre aber ein Irrtum anzunehmen, die Salzkörner seien nur mit unbewaffnetem Auge nicht zu sehen. Es gibt überhaupt kein Verfahren, Salzkriställchen nachzuweisen. Der Grund ist einfach: Sie haben sich aufgelöst. Geben wir dagegen Pfeffer an die Bouillon, entsteht keine Lösung. Man kann noch so lange rühren, die feinen Pfefferkörnchen verschwinden nicht.

Was bedeutet der Satz: „Der Stoff hat sich aufgelöst“? Schließlich können Atome bzw. Moleküle nicht spurlos verschwinden! Natürlich nicht. Beim Auflösen verschwindet nur das Körnchen des betreffenden Stoffs, ein Kriställchen, d. h. eine Anhäufung von Molekülen einer „Sorte“. Der Auflösungsprozess besteht in einer Vermischung der Partikel des Gemischs, die Moleküle des einen Stoffs verteilen sich zwischen den Molekülen des anderen. Eine Lösung ist ein Gemisch von Molekülen bzw. Atomen verschiedener Stoffe.

Eine Lösung kann unterschiedliche Mengen gelösten Stoffs enthalten. Die Zusammensetzung einer Lösung wird durch ihre Konzentration bestimmt, zum Beispiel durch das Verhältnis der Anzahl Gramm des gelösten Stoffs zur Anzahl Liter der Lösung.

In dem Maße, wie man weiteren löslichen Stoff zusetzt, steigt die Konzentration der Lösung, jedoch nicht unbegrenzt. Früher oder später erreicht die Lösung den Sättigungszustand und vermag von dem zu lösenden

Stoff nichts mehr aufzunehmen. Die Konzentration einer gesättigten Lösung, d. h. die „Gesamtkonzentration“ der Lösung, wird als Löslichkeit bezeichnet.

Erstaunlich viel Zucker kann man in heißem Wasser lösen. Bei 80 °C nimmt ein Liter Wasser 3 600 Gramm Zucker ohne Rückstand auf. Die Konzentration von Zucker in Wasser beträgt also bei 80 °C 3600 g/l. Die so erhaltene gesättigte Lösung ist dickflüssig und wird allgemein als Zuckersirup bezeichnet.

Die Löslichkeit einiger Stoffe ist stark temperaturabhängig. Bei Zimmertemperatur (20 °C) sinkt die Löslichkeit von Zucker in Wasser auf 2000 g/l. Im Gegensatz dazu ändert sich die Löslichkeit von Salz bei Temperaturänderung nur unbedeutend.

Zucker und Salz lösen sich also gut in Wasser. Naphthalin dagegen ist in Wasser praktisch unlöslich. Die Löslichkeit der verschiedenen Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln kann sehr unterschiedlich sein.

Lösungen benutzt man zur Züchtung von Einkristallen (Monokristallen). Hängt man in eine gesättigte Lösung einen kleinen Kristall des gelösten Stoffs ein, dann scheidet sich der gelöste Stoff nach Maßgabe der Verdampfung des Lösungsmittels an der Oberfläche dieses kleinen Kristalls ab. Dabei halten die Moleküle streng auf Ordnung, und im Ergebnis verwandelt sich der kleine Kristall in einen großen, bleibt dabei aber ein Einkristall.

Lösungen von Flüssigkeiten und Gasen

Kann man eine Flüssigkeit in einer anderen lösen? Selbstverständlich. Wodka ist nichts anderes als eine Lösung von Alkohol in Wasser (oder, wenn Sie so wollen, auch von Wasser in Alkohol, je nachdem, welche Komponente das Übergewicht hat). Wodka ist eine echte Lösung, denn die Wasser- und Alkoholmoleküle sind vollständig durchmischt.

Dieses Ergebnis wird freilich bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten längst nicht immer erzielt.

Versuchen Sie einmal, Petroleum mit Wasser zu vermischen. Man kann rühren, so lange man will, ohne daß man eine homogene Lösung erhält. Es ist ebenso aussichtslos wie der Versuch, Pfeffer in Bouillon zu lösen. Hört man mit Rühren auf, trennt sich das Gemisch in zwei Flüssigkeitsschichten: Das schwerere Wasser befindet sich unten, das leichtere Petroleum oben. Petroleum und Wasser einerseits und Alkohol und Wasser andererseits sind hinsichtlich der Löslichkeitseigenschaften gegensätzliche Systeme.

Es gibt aber auch Übergänge. Mischt man Äther und Wasser, so lassen sich im Gefäß ganz deutlich zwei Schichten erkennen. Auf den ersten Blick könnte man denken, die obere Schicht sei der Äther und unten befände sich das Wasser. In Wirklichkeit aber sind beide Schichten Lösungen: Unten haben wir Wasser, in dem sich ein Teil des Äthers gelöst hat (die Konzentration beträgt 25 g Äther auf 1 l Wasser), während es sich in der oberen Schicht um Äther handelt, der eine beträchtliche Wassermenge enthält (60 g/l).

Nun wollen wir uns Lösungen von Gasen zuwenden. Es liegt auf der Hand, daß alle Gase ineinander unbegrenzt löslich sind. Zwei Gase vermischen sich stets so miteinander, daß sich die Moleküle des einen Gases zwischen den Molekülen des anderen befinden. Wir wissen ja, daß die Gasmoleküle miteinander kaum in Wechselwirkung treten, und jedes Gas verhält sich in Gegenwart eines anderen Gases in gewissem Sinne so, als „beachte“ es den jeweils anderen Teilnehmer der „Wohngemeinschaft“ nicht.

Gase können sich auch in Flüssigkeiten lösen, aber nur begrenzt. Sie unterscheiden sich in dieser Beziehung nicht von den Feststoffen. Die Löslichkeit der verschiedenen Gase ist unterschiedlich, und die Unterschiede

können sehr groß sein. So kann man in Wasser große Mengen Ammoniak (in kaltem Wasser etwa 1 kg Ammoniak je Liter), große Mengen Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxid lösen. Sauerstoff und Stickstoff sind dagegen in Wasser nur schlecht löslich (0,07 und 0,03 g je Liter kalten Wassers). In einem Liter kalten Wassers ist somit nur rund ein Hundertstel Gramm Luft enthalten. Doch auch diese kleine Menge spielt für das Leben auf der Erde eine bedeutende Rolle, denn den in Wasser gelösten Luftsauerstoff atmen die Fische.

Je höher der Gasdruck ist, um so mehr Gas löst sich auch in der Flüssigkeit. Ist die gelöste Gasmenge nicht allzu groß, dann besteht zwischen ihr und dem Gasdruck über der Flüssigkeitsoberfläche direkte Proportionalität.

Wie erfrischend ist mit Kohlendioxid versetztes Mineralwasser! Es löscht den Durst vorzüglich. Die Herstellung kohlendioxidhaltiger Wässer ist dank der Abhängigkeit der gelösten Gasmenge vom Druck möglich. Kohlendioxid wird unter Druck in das Wasser gepreßt. Gießt man „Sprudelwasser“ in ein Glas, sinkt der Druck darin auf den Atmosphärendruck, und das „überflüssige Gas“ wird in Bläschenform aus dem Wasser freigesetzt.

Eines analogen Effekts wegen dürfen Taucher nicht zu schnell auftauchen. Unter dem hohen Druck, der in der Tiefe herrscht, löst sich im Blut des Tauchers eine zusätzliche Luftmenge. Beim Auftauchen sinkt der Druck, die wieder frei werdende Luft bildet im Blut Bläschen und kann Verstopfungen der Blutgefäße verursachen.

Feste Lösungen

Im Alltag wird das Wort „Lösung“ auf Flüssigkeiten angewendet. Es gibt aber auch feste Mischungen, deren Atome bzw. Moleküle homogen miteinander vermischt sind. Wie kann man sie herstellen? Mit Mörser und

Stößel geht es nicht. Darum müssen die zu mischenden Stoffe zunächst verflüssigt, d. h. geschmolzen werden; nun mischt man die Flüssigkeiten und läßt das Gemisch erstarren. Man kann aber auch anders verfahren, indem man die beiden zu vermischenden Stoffe in einer Flüssigkeit auflöst und danach das Lösungsmittel abdampft. So können feste Lösungen entstehen. Die Betonung dabei liegt auf „können“; gewöhnlich entstehen sie aber nicht. Feste Lösungen sind eine Seltenheit. Wenn man ein Stück Zucker in Salzwasser wirft, löst es sich darin ohne weiteres auf. Dampft man die Lösung ein, findet man am Boden der Schale feinste Kriställchen von Salz und Zucker. Salz und Zucker ergeben keine festen Lösungen.

Man kann in einem Tiegel Kadmium und Wismut zusammen schmelzen. Nach Abkühlung der Schmelze werden wir im Mikroskop ein Gemisch von Kadmium- und Wismutkristallen erkennen. Auch Wismut und Kadmium bilden keine festen Lösungen.

Eine notwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung für die Entstehung fester Lösungen ist, daß sich die Moleküle bzw. Atome der zu vermischenden Stoffe nach Form und Größe nahestehen. In diesem Fall entstehen beim Erstarren des Gemisches Kristalle nur einer „Sorte“. Die Gitterpunkte eines jeden Kristalls sind gewöhnlich regellos von Atomen (bzw. Molekülen) der beiden Ausgangsstoffe besetzt.

Metallegerungen, die große technische Bedeutung haben, stellen oftmals feste Lösungen dar. Wenn man eine kleine Fremdstoffmenge in einem Metall auflöst, kann man die Eigenschaften des Metalls einschneidend verändern. Eine anschauliche Illustration hierfür ist die Herstellung des in der Technik am häufigsten verwendeten Werkstoffs Stahl, der eine feste Lösung geringer Kohlenstoffmengen in der Größenordnung von 0,5 Masse-% (das entspricht einem Kohlenstoffatom auf 40 Eisenatome) in Eisen darstellt, wobei die Kohlenstoff-

atome regellos zwischen den Eisenatomen angeordnet sind.

In Eisen löst sich nur eine kleine Anzahl von Kohlenstoffatomen auf. Manche feste Lösungen hingegen entstehen durch Vermischung von Stoffen in beliebigen Verhältnissen. Als Beispiel kann die Legierung von Gold und Kupfer gelten. Gold- und Kupferkristalle weisen den gleichen Gittertyp, nämlich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter auf. Genau dieses Gitter haben auch Gold-Kupfer-Legierungen. Eine Vorstellung von der Struktur einer Legierung mit ständig zunehmendem Kupferanteil erhalten wir, indem wir gedanklich Goldatome aus dem Gitter entfernen und durch Kupferatome ersetzen. Dieser Austausch erfolgt regellos, die Verteilung der Kupferatome auf die Gitterpunkte geschieht im allgemeinen „wie es gerade kommt“. Kristalle von Legierungen werden — soweit es sich dabei um feste Lösungen handelt — als Mischkristalle bezeichnet. Die beim Legieren von Kupfer und Gold entstehenden Kristalle heißen Substitutionsmischkristalle. Beim Stahl dagegen handelt es sich um Einlagerungsmischkristalle.

In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle jedoch entstehen keine festen Lösungen, vielmehr können wir nach dem Erstarren im Mikroskop erkennen, daß der Stoff aus einem Gemisch feiner Kristalle beider Stoffe besteht.

Wie erstarren Lösungen?

Wenn wir die Lösung eines Salzes in Wasser abkühlen, stellt sich heraus, daß die Erstarrungstemperatur herabgesetzt ist. Die Temperatur ist bereits unter 0°C gesunken, die Erstarrung hat jedoch noch nicht begonnen. Erst bei einigen Graden unter Null bilden sich in der Flüssigkeit die ersten Kriställchen. Es handelt sich um

Kriställchen aus reinem Eis; Salz ist in festem Eis nicht löslich.

Die Erstarrungstemperatur einer Lösung hängt von ihrer Konzentration ab. Durch Erhöhung der Lösungskonzentration setzen wir ihre Kristallisationstemperatur herab. Die niedrigste Erstarrungstemperatur hat stets die gesättigte Lösung. Die Verminderung der Erstarrungstemperatur einer Lösung ist durchaus beachtlich: So erstarrt eine gesättigte Kochsalzlösung erst bei -21°C . Durch Verwendung anderer Salze kann eine noch größere Herabsetzung der Temperatur erreicht werden; Kalziumchlorid beispielsweise ermöglicht die Erzielung einer Erstarrungstemperatur der Lösung von -55°C .

Untersuchen wir nun, wie der Erstarrungsprozeß verläuft. Mit dem Ausfallen der ersten Eiskriställchen aus der Lösung nimmt deren Konzentration zu. Da die relative Anzahl der Fremdmoleküle gestiegen ist, wird auch die Kristallisation des Wassers stärker behindert, und die Erstarrungstemperatur sinkt. Vermindert man die Temperatur nicht noch weiter, so kommt die Kristallisation zum Stehen.

Bei weiterer Temperaturverminderung setzt sich die Abscheidung von Eiskristallen (d. h. Kristallen des Lösungsmittels) fort. Schließlich haben wir eine gesättigte Lösung vor uns. Eine weitere Anreicherung der Lösung an gelöstem Stoff wird unmöglich, und die Lösung erstarrt nun plötzlich. Betrachtet man das erstarrte Gemisch im Mikroskop, so kann man erkennen, daß es aus Eiskristallen und Salzkristallen besteht.

Die Erstarrung einer Lösung verläuft also nicht wie die Erstarrung einer Flüssigkeit. Der Erstarrungsprozeß erstreckt sich über ein großes Temperaturintervall.

Was geschieht, wenn man eine vereiste Fläche mit Salz bestreut? Jeder, der einmal Tausalz benutzt hat, kann diese Frage beantworten. Sobald das Eis mit dem Salz in Berührung kommt, beginnt es zu schmelzen.

Dazu muß die Erstarrungstemperatur der gesättigten Lösung von Salz tiefer liegen als die Lufttemperatur. Ist diese Bedingung erfüllt, dann befindet sich das Eis-Salz-Gemisch nicht in dem Zustandsbereich, in dem das Gemisch stabil ist; hier liegt vielmehr der Stabilitätsbereich der Lösung. Darum verwandelt sich das Eis-Salz-Gemisch in die entsprechende Lösung, d. h., das Eis schmilzt, und das Salz löst sich im entstehenden Wasser. Im Endeffekt taut entweder das ganze Eis, oder es entsteht eine Lösung der Konzentration, deren Erstarrungstemperatur gleich der Umgebungstemperatur ist.

Angenommen, ein Hof von 100 m^2 Fläche sei mit einer 1 cm dicken Eisschicht bedeckt ($\approx 1 \text{ t}$ Eis). Wir wollen nun ausrechnen, wieviel Salz zur „Enteisung“ des Hofes nötig ist, wenn die Temperatur -3°C beträgt. Diese Kristallisationstemperatur (Schmelztemperatur) hat eine Salzlösung der Konzentration 45 g/l . 1 l Wasser entspricht ungefähr 1 kg Eis. Um 1 t Eis bei -3°C aufzutauen, benötigt man 45 kg Salz. Praktisch verwendet man jedoch eine viel geringere Menge, da man ja nicht das ganze Eis vollständig auftauen will.

Bei Vermischung von Eis und Salz schmilzt das Eis, und das Salz löst sich im Wasser auf. Zum Schmelzen wird jedoch Wärme benötigt, und diese Wärme entzieht das Eis seiner Umgebung. Setzt man dem Eis also Salz zu, so führt dies zu einer Herabsetzung der Temperatur.

Heutzutage kaufen wir Speiseeis, das in einer Speiseeisfabrik hergestellt worden ist. In früheren Zeiten wurde Speiseeis zu Hause zubereitet, und da es damals noch keine Kühlschränke gab, verwendete man zur Kühlung ein Eis-Salz-Gemisch.

Wenn Lösungen sieden

Der Siedevorgang hat mit dem Erstarrungsvorgang vieles gemeinsam.

Die Gegenwart gelösten Stoffs erschwert die Kristallisation. Aus analogen Gründen behindert gelöster Stoff auch das Sieden. In beiden Fällen ist es so, als „kämpften“ die fremden Moleküle um die Erhaltung einer möglichst verdünnten Lösung. Mit anderen Worten: Die fremden Moleküle stabilisieren den Zustand jenes Stoffs, der sie zu lösen vermag (d. h., sie begünstigen seine Existenz).

Daher behindern die Fremdmoleküle eine Flüssigkeit beim Kristallisieren, setzen also die Kristallisationstemperatur herab. In der gleichen Weise stören Fremdmoleküle den Siedevorgang einer Flüssigkeit und setzen somit ihre Siedetemperatur herauf.

Interessanterweise ist sowohl die Gefrierpunktsherabsetzung als auch die Siedepunktserhöhung einer Lösung bis zu bestimmten Konzentrationen (für nicht allzu konzentrierte Lösungen) von den Eigenschaften des gelösten Stoffs unabhängig, sondern wird einzig durch die Molekülanzahl bestimmt. Unter Ausnutzung dieser Tatsache kann man die Molmasse des gelösten Stoffs mit Hilfe einer Formel bestimmen, die die Änderung des Gefrier- bzw. Siedepunkts mit der Molekülanzahl, bezogen auf das Lösungsvolumen (und damit der Schmelz- bzw. Verdampfungswärme), verknüpft.

Die Siedepunktserhöhung von Wasser entspricht nur etwa einem Drittel der Gefrierpunktniedrigung. So hat Seewasser mit einem Salzgehalt von ungefähr 3,5 % einen Siedepunkt von 100,6 °C, während sein Gefrierpunkt um etwa 2 K herabgesetzt ist.

Siedet eine Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur als eine andere, so ist auch ihr Dampfdruck (bei gleicher Temperatur) geringer. Demnach ist der Dampfdruck einer

Lösung kleiner als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

Eine Vorstellung von den Unterschieden kann man sich anhand folgender Zahlen machen: Der Dampfdruck von Wasser beträgt bei 20 °C 23,3 mbar, der Dampfdruck einer gesättigten Kochsalzlösung bei der gleichen Temperatur dagegen 17,6 mbar.

Während Dampf mit einem Dampfdruck von 20 mbar für Wasser nicht gesättigt ist, wäre er für eine gesättigte Kochsalzlösung übersättigt. In Gegenwart einer gesättigten Kochsalzlösung kondensiert dieser Dampf und geht in die Lösung über. Nun wird natürlich nicht nur eine Kochsalzlösung, sondern auch Salz in fester Form Wasserdampf aus der Luft „eingefangen“. Denn schon das erste Wassertröpfchen, das sich auf dem Salz absetzt, löst dieses und läßt eine gesättigte Lösung entstehen.

Die Aufnahme von Wasserdampf aus der Luft führt dazu, daß das Salz feucht ist. Jede Hausfrau kennt diesen ärgerlichen Effekt. Andererseits ist die Verminderung des Dampfdrucks über einer Lösung auch nützlich: Man benutzt diese Erscheinung zur Trocknung von Luft bei entsprechenden Arbeiten im Labor. Zu diesem Zweck wird die Luft durch Kalziumchlorid geleitet; in bezug auf seine Fähigkeit, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, hält Kalziumchlorid den Rekord. Während der Dampfdruck über einer gesättigten Kochsalzlösung 17,6 mbar beträgt, beträgt er bei Kalziumchlorid 7,5 mbar. So tief sinkt der Wasserdampfdruck in Luft, wenn man diese durch eine hinreichend große Kalziumchloridmenge leitet (1 kg Kalziumchlorid „faßt“ ungefähr 1 kg Wasser). Die in der Luft verbleibende Restfeuchte ist so gering, daß man die Luft als trocken bezeichnen kann.

Wie lassen sich Verunreinigungen aus Flüssigkeiten entfernen!

Eines der wichtigsten Verfahren zur Entfernung von Fremdstoffen aus Flüssigkeiten ist die Destillation. Man bringt die Flüssigkeit zum Sieden und leitet den Dampf in einen Kühler. Beim Abkühlen verwandelt sich der Dampf wieder in eine Flüssigkeit, die reiner als die Ausgangsflüssigkeit ist.

Besonders leicht lassen sich in der Flüssigkeit gelöste Feststoffe durch Destillation entfernen. Der Dampf über einer Flüssigkeit enthält praktisch keine Feststoffmoleküle. Auf diesem Weg erhält man destilliertes Wasser, d. h. gänzlich geschmackfreies reines Wasser, das keinerlei Mineralstoffe enthält.

Auf dem Weg über die Verdampfung kann man aber auch flüssige Fremdstoffe entfernen und ein Gemisch trennen, das aus zwei oder mehr Flüssigkeiten besteht. Dabei macht man sich die Tatsache zunutze, daß die zwei Gemische bildenden Flüssigkeiten nicht bei gleicher Temperatur sieden.

Sehen wir uns einmal an, wie sich ein aus zwei Flüssigkeiten bestehendes Gemisch beim Sieden verhält; als Beispiel soll ein Gemisch aus Wasser und Alkohol (Äthanol) im Verhältnis 1 : 1 dienen.

Unter Normaldruck siedet Wasser bei 100 °C und Alkohol bei 78 °C. Das Gemisch, von dem hier die Rede ist, siedet bei einer zwischen diesen beiden Werten liegenden Temperatur, nämlich bei 81,2 °C. Da der Siedepunkt des Alkohols niedriger ist, hat er einen höheren Dampfdruck, und während das Ausgangsgemisch 50 % Alkohol enthielt, besteht der Dampf, der anfangs aus diesem Gemisch erzeugt wird, zu 80 % aus Alkohol.

Man kann diese erste Dampfportion in einen Kühler leiten und so eine mit Alkohol angereicherte Flüssigkeit erhalten. Im Anschluß daran kann man diesen Prozeß

wiederholen. Freilich liegt auf der Hand, daß diese Verfahrensweise für die Praxis ungeeignet ist, denn man würde bei jedem folgenden Destillationsschritt immer weniger Stoff erhalten. Um derartige Verluste zu vermeiden, verwendet man sogenannte Rektifikationskolonnen (Rektifizieren kommt aus dem Lateinischen und bedeutet reinigen).

Der Rektifikationskolonne (oder, wie man auch sagt, „Rektifikationssäule“) liegt folgender Gedanke zugrunde. Stellen Sie sich eine senkrechte Säule vor, in deren unterem Teil sich das Flüssigkeitsgemisch befindet. Dem unteren Teil der Säule wird Wärme zugeführt, während sie oben gekühlt wird. Der beim Sieden entstehende Dampf steigt auf und kondensiert dort; die entstehende Flüssigkeit fließt wieder zurück. Führt man einer geschlossenen Säule unten ständig Wärme zu und leitet sie oben wieder ab, dann stellen sich darin ein aufwärts führender Dampfstrom und ein abwärts führender Flüssigkeitsstrom ein.

Wir wollen unsere Aufmerksamkeit nun einem bestimmten waagerechten Säulenquerschnitt zuwenden. Durch diesen Querschnitt fließt Flüssigkeit nach unten, während Dampf nach oben steigt, und keiner der beiden Stoffe, die im Flüssigkeitsgemisch enthalten sind, wird zurückgehalten. Im Fall unserer mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch gefüllten Säule müssen die Alkoholmengen, die sich nach unten bzw. nach oben bewegen, ebenso wie die Wassermengen in beiden Richtungen gleich sein. Da sich die Flüssigkeit nach unten und der Dampf nach oben bewegt, heißt dies, daß die Zusammensetzung der Flüssigkeit und die Zusammensetzung des Dampfes an jedem beliebigen Säulenquerschnitt gleich ist.

Wie wir jedoch eben herausgefunden haben, erfordert das Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht des Zweistoffgemisches, daß die flüssige und die dampfförmige

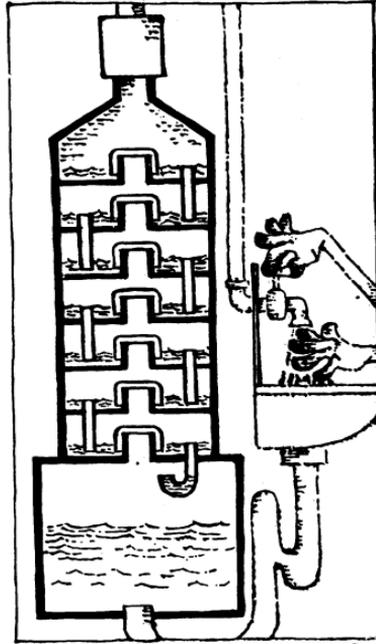
Phase unterschiedliche Zusammensetzung haben. Deshalb muß in jeder Höhe der Säule eine Umwandlung von Flüssigkeit in Dampf und von Dampf in Flüssigkeit stattfinden. Dabei kondensiert der hochsiedende Anteil des Gemisches, während aus der Flüssigkeit die tiefsiedende Komponente in den Dampf übergeht.

Der nach oben führende Dampfstrom reichert sich also überall im Verlauf der Säule an der tiefsiedenden Komponente an, während im abwärts fließenden Flüssigkeitsstrom eine ständige Anreicherung in bezug auf den hochsiedenden Anteil erfolgt. So stellt sich in jeder Höhe der Säule eine andere Zusammensetzung des Gemisches ein: Je höher wir kommen, um so größer ist der prozentuale Anteil der tiefsiedenden Komponente. Im Idealfall hätten wir oben eine Schicht der reinen tiefsiedenden Komponente und unten eine Schicht der reinen hochsiedenden Komponente.

Nun muß man, um das hier skizzierte Idealbild nicht zu stören, möglichst vorsichtig oben die tiefsiedende und unten die hochsiedende Komponente abgreifen.

Um die Trennung bzw. Rektifikation praktisch zu realisieren, muß man den im Gegenstrom verlaufenden Dampf- und Flüssigkeitsströmen die Möglichkeit zu einer gründlichen Vermischung geben. Zu diesem Zweck bringt man in der Säule Böden an, die sich dem Flüssigkeits- bzw. Dampfstrom als Hindernis in den Weg stellen, und versieht diese Böden mit Überlaufstutzen. So kann die Flüssigkeit von einem gefüllten Boden zu den darunterliegenden Stufen ablaufen. Der rasch nach oben strömende Dampf (seine Geschwindigkeit beträgt 0,3 bis 1 m/s) durchdringt jeweils eine dünne Flüssigkeitsschicht. Die Prinzipdarstellung einer derartigen Säule ist in Bild 5.1. gegeben.

Nicht immer gelingt eine vollständige Reinigung der Flüssigkeit. Manche Gemische haben nämlich eine sehr unangenehme Eigenschaft: Bei einer bestimmten Zu-

**Bild 5.1.**

sammensetzung des Gemisches ist das Verhältnis beider Komponenten für die verdampfenden Moleküle das gleiche wie das Verhältnis dieser Komponenten in der flüssigen Mischung. Natürlich wird dadurch eine weitere Reinigung des Gemisches nach dem beschriebenen Verfahren unmöglich. Das ist für ein Gemisch aus 96 % Alkohol und 4 % Wasser der Fall. Der Dampf über diesem Gemisch hat genau die gleiche Zusammensetzung. Deshalb ist 96 %iger Alkohol das Beste, was sich durch Destillation erreichen läßt.

Die Rektifikation (oder Destillation) von Flüssigkeiten ist ein außerordentlich wichtiger Prozeß im Bereich der chemischen Technologie. Durch Rektifikation wird zum Beispiel Benzin aus Erdöl gewonnen,

Bemerkenswerterweise ist die Rektifikation auch das billigste Verfahren zur Sauerstofferzeugung. Natürlich muß man die Luft zu diesem Zweck vorher verflüssigen; dann kann sie durch Rektifikation in nahezu reinen Stickstoff und Sauerstoff getrennt werden.

Reinigung von Festkörpern

Der Bedarf an reinen Feststoffen ist sehr groß. Viele physikalische Eigenschaften werden bereits von wenigen tausendstel Prozent eines oder mehrerer Fremdstoffe beeinträchtigt, und in einem konkreten Fall, der für die moderne Technik größte Bedeutung hat — es handelt sich um die Herstellung von Halbleiterwerkstoffen — wird eine sogenannte Sieben-Neuner-Reinheit* gefordert. Das heißt, daß im konkreten Fall bereits ein nicht benötigtes Atom auf 10 Millionen benötigte Atome störend wirkt! Um derart ultrareine Werkstoffe zu erhalten, bedarf es besonderer Verfahren.

Ultrareines Germanium und Silizium (die Hauptvertreter unter den Halbleiterwerkstoffen) können durch langsames Herausziehen eines wachsenden Kristalls aus der Schmelze erhalten werden. Zu diesem Zweck führt man einen Stab, an dessen Ende ein Impfkristall befestigt ist, an die Oberfläche von geschmolzenem Silizium (oder Germanium) und bewegt ihn anschließend langsam nach oben; der dabei aus der Schmelze „auftauchende“ Kristall wird von den Atomen des Basismaterials gebildet, während die Fremdatome in der Schmelze verbleiben.

In großem Umfang wird das sogenannte Zonenschmelzen angewendet. Aus dem zu reinigenden Element wird ein Stab beliebiger Länge und mit einem Durchmesser von

* Der Gehalt des betreffenden Stoffs im betrachteten Material entspricht 99,999 99 %.

einigen Millimetern hergestellt. In Längsrichtung zu diesem Stab wird ein kleiner zylindrischer Ofen bewegt, der den Stab umfaßt. Die Ofentemperatur reicht zum Aufschmelzen des Materials aus, und jeweils der Abschnitt des Metallstabs, der sich im Ofeninneren befindet, schmilzt. Damit bewegt sich eine schmale Zone geschmolzenen Metalls den Stab entlang.

Die Fremdatome lösen sich gewöhnlich erheblich leichter in Flüssigkeit als im Festkörper. Deshalb gehen die Fremdatome im Grenzbereich der aufgeschmolzenen Zone in diese über und kehren nicht wieder in den festen Abschnitt des Stabs zurück. Die sich bewegende aufgeschmolzene Zone führt die Fremdatome gewissermaßen in der Schmelze mit. Ist das Ende des Stabs erreicht, wird der Ofen ausgeschaltet, in die Ausgangslage zurückgeführt und der nächste Durchgang der aufgeschmolzenen Zone durch den Metallstab vorgenommen. Nach einer hinreichend großen Anzahl von Durchgängen braucht man nur noch das verunreinigte Stabende abzusägen. Ultrareine Werkstoffe werden im Vakuum oder in einer Schutzgasatmosphäre hergestellt.

Bei hohen Fremdatomanteilen wird die Reinigung nach anderen Verfahren durchgeführt; das Zonenschmelzen und das „Ziehen“ eines Kristalls aus der Schmelze setzt man nur zur Endreinigung des Materials ein.

Adsorption

Gase lösen sich selten in Festkörpern, d. h., sie dringen selten in das Innere von Kristallen ein. Es gibt aber einen anderen Weg, Gase durch Festkörper festzuhalten. Die Gasmoleküle sammeln sich an der Festkörperoberfläche an und haften dort. Diese Art der Haftung bezeichnet man als Adsorption*. Eine Adsorption findet dann statt,

* Adsorption bitte nicht mit Absorption verwechseln, die schlechthin die Aufnahme eines Körpers durch einen anderen bedeutet.

wenn das Molekül nicht ins Körperinnere einzudringen vermag, dafür aber an der Körperoberfläche haftet.

Unter Adsorbieren versteht man also die Aufnahme an einer Oberfläche. Aber spielt diese Erscheinung überhaupt eine Rolle, wenn man bedenkt, daß eine Schicht, die nur ein Molekül dick ist (selbst wenn ein denkbar großer Gegenstand damit überzogen ist), nur einige verschwindende Bruchteile eines Gramms wiegt?

Wir wollen einmal rechnen. Der Querschnitt eines kleinen Moleküls beträgt etwa 10^{-15} cm². Demnach finden auf einem Quadratmeter insgesamt 10^{15} Moleküle Platz. Diese Anzahl von Molekülen hat, wenn wir einmal annehmen wollen, daß es sich um Wassermoleküle handelt, die geringe Masse von $3 \cdot 10^{-8}$ g. Selbst auf einen Quadratmeter kommen nur 0,0003 g Wasser.

Merkliche Stoffmengen kommen an Oberflächen von einigen hundert Quadratmetern zusammen. Auf 100 m² entfallen bereits 0,03 g Wasser (10^{21} Moleküle).

Wo aber hätten wir es — etwa in der Laborpraxis — mit so bedeutenden Oberflächen zu tun? Manchmal haben sehr kleine Körper, die auf einer Messerspitze Platz finden, riesengroße Oberflächen von einigen hundert Quadratmetern.

Ein Würfel mit 1 cm Kantenlänge hat eine Oberfläche von 6 cm². Zerschneiden wir diesen Würfel in acht gleich große Würfel mit 0,5 cm Kantenlänge, so ist jede Fläche eines derartigen Würfels 0,25 cm² groß. Da wir insgesamt $6 \cdot 8 = 48$ solche Flächen haben, beträgt die Gesamtfläche 12 cm². Die Oberfläche hat sich also verdoppelt.

Jegliche Zerkleinerung eines Körpers bewirkt also eine Oberflächenvergrößerung. Wir wollen nun einen Würfel mit 1 cm Kantenlänge so fein zerreiben, daß Partikeln entstehen, deren Kantenlänge 10^{-4} cm beträgt; der große Würfel wird also in 10^{12} Partikeln verwandelt. Jedes derartige Teilchen (wir wollen der Einfachheit

halber annehmen, daß es ebenfalls Würfelform besitzt) hat sechs Flächen zu je 10^{-8} cm². Damit beträgt die Gesamtfläche aller Partikeln $6 \cdot 10^4$ cm², d. h. 6 cm². Der hier beschriebene Zerkleinerungsgrad stellt jedoch längst noch nicht die Grenze dar.

Es leuchtet ein, daß die spezifische Oberfläche (d. h. die Oberfläche eines Gramms des betreffenden Stoffes) sehr große Werte erreichen kann. Mit fortschreitender Zerkleinerung eines Stoffes nehmen die entsprechenden Zahlen rasch zu, denn die Oberfläche jedes einzelnen Körnchens wächst proportional dem Quadrat der Kantenlänge, und die Anzahl von Körnern je Volumeneinheit nimmt proportional der dritten Potenz der Kantenlänge zu. Ein Gramm Wasser, das sich am Boden eines Wasserglases befindet, hat eine Oberfläche von einigen Quadratzentimetern. In Gestalt von Regentropfen hat die gleiche Wassermenge bereits eine Oberfläche von einigen Dutzend Quadratzentimetern. Ein Gramm Nebeltröpfchen schließlich hat eine Oberfläche von einigen hundert Quadratmetern.

Zerkleinerte Kohle (je feiner, je besser) vermag, Ammoniak, Kohlendioxid und viele Giftgase zu adsorbieren. Letztere Eigenschaft hat zur Verwendung von Kohle in Gasmaskenfiltern geführt. Kohle läßt sich besonders gut zerkleinern; die linearen Abmessungen der dabei entstehenden Partikeln können auf einige Nanometer gebracht werden. Ein Gramm Spezialkohle hat eine Oberfläche von einigen hundert Quadratmetern. Ein mit Kohle beschicktes Gasmaskenfilter vermag einige Dutzend Liter Gas aufzunehmen.

In der chemischen Industrie macht man sich die Adsorption häufig zunutze. Moleküle verschiedener Gase, die gemeinsam an einer Oberfläche adsorbiert werden, treten dabei in engen Kontakt und reagieren leichter miteinander.

Zur Beschleunigung chemischer Prozesse werden

häufig Kohle, aber auch fein zerkleinerte Metalle wie Nickel, Kupfer und andere verwendet.

Stoffe, die die chemische Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, also sowohl beschleunigen als auch verlangsamten, heißen Katalysatoren.

Osmose

Es gibt in der belebten Natur Gewebe, die in Gestalt dünner Wandungen Wassermoleküle hindurchlassen, für die Moleküle der im Wasser gelösten Stoffe hingegen undurchlässig sind.

Die Eigenschaften derartiger dünner Wandungen sind die Ursache für physikalische Erscheinungen, die als osmotische Erscheinungen (oder einfach nur als Osmose) bezeichnet werden.

Stellen Sie sich einmal vor, eine Wandung mit den genannten Eigenschaften (sie wird als semipermeable Wand bezeichnet) trenne die beiden Schenkel eines U-Rohrs voneinander. In den einen Schenkel des U-Rohrs wird eine Lösung, in den anderen dagegen Wasser bzw. ein anderes Lösungsmittel gegossen. Nachdem wir beide Schenkel mit der gleichen Flüssigkeitsmenge versehen haben, werden wir wenig später erstaunt feststellen, daß trotz gleichen Füllstands kein Gleichgewicht besteht. In beiden Schenkeln stellen sich schon nach kurzer Zeit unterschiedliche Füllhöhen ein. Dabei steigt der Füllstand in dem Schenkel, in dem sich die Lösung befindet. Das Wasser, das durch die semipermeable Wand von der Lösung getrennt ist, zeigt das Bestreben, die Lösung zu verdünnen. Diese Erscheinung bezeichnen wir als Osmose, und der aus der Höhendifferenz resultierende Druck heißt osmotischer Druck.

Was läßt den osmotischen Druck entstehen? Im rechten Schenkel des U-Rohrs (Bild 5.2.) wird der Druck vom Wasser allein erzeugt. Im linken Schenkel setzt sich der

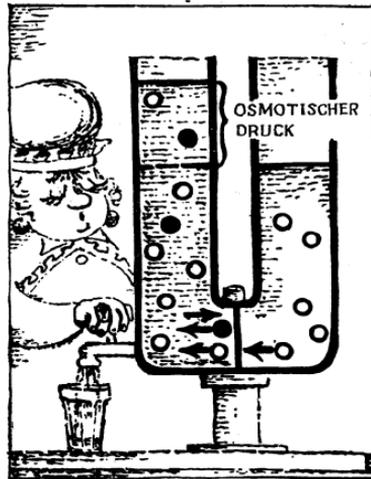


Bild 5.2.

Gesamtdruck aus dem Druck des Wassers und dem Druck des gelösten Stoffs zusammen. Doch die Verbindung zwischen beiden Schenkeln steht nur dem Wasser offen, und bei Vorhandensein einer semipermeablen Wand stellt sich das Gleichgewicht nicht dann ein, wenn der Druck links gleich dem Gesamtdruck rechts ist, sondern dann, wenn der Druck des reinen Wassers gleich dem Druckanteil des Wassers in der Lösung ist. Die so entstehende Differenz der Gesamtdrücke ist gleich dem Druck des gelösten Stoffs.

Dieser Drucküberschuß bildet den osmotischen Druck. Wie experimentell und rechnerisch nachgewiesen wurde, ist der osmotische Druck gleich dem Druck eines Gases, das aus dem gelösten Stoff besteht und das gleiche Volumen einnimmt. So ist es nicht verwunderlich, daß sich für osmotische Drücke eindrucksvolle Zahlen ergeben. Der osmotische Druck, der in 1 l Wasser bei Auflösen von 20 g Zucker entsteht, würde eine Wassersäule von 14 m Höhe im Gleichgewicht halten.

Wenden wir uns nun der Frage zu, wie die abführende Wirkung bestimmter Salzlösungen mit dem osmotischen Druck verknüpft ist. Die Wandung des Darms ist für eine Reihe von Lösungen semipermeabel. Wenn ein Salz die Darmwand nicht passieren kann (und beim sogenannten Glaubersalz ist dies der Fall), dann entsteht im Darm ein osmotischer Druck, der Wasser aus dem Organismus durch das Darmgewebe in den Darm saugt.

Warum wirkt sehr salziges Wasser nicht durstlöschend? Auch daran ist der osmotische Druck schuld. Unsere Nieren sind nicht imstande, Harn mit einem größeren osmotischen Druck als dem Druck in den Geweben des Organismus auszuscheiden. Wird dem Organismus zum Beispiel Seewasser zugeführt, dann wird das darin enthaltene Wasser nicht etwa an die Körperflüssigkeit abgegeben, vielmehr muß nun mit dem Harn Wasser ausgeschieden werden, das den Geweben entzogen worden ist.

6. Molekularmechanik

Reibungskräfte

Schon wiederholt kamen wir auf die Reibung zu sprechen. Bewegung ist eben nahezu immer mit Reibung verbunden: Ein Auto kommt nach Ausschaltung des Motors zum Stehen, nach vielen Schwingungen kommt auch ein Pendel zur Ruhe, und langsam sinkt eine kleine Metallkugel, die man in einen ölfüllten Behälter fallen ließ, zu Boden. Was veranlaßt Körper, die sich auf einer Oberfläche dahinbewegen, nach einiger Zeit stillzustehen, und worin liegt die Ursache, daß die Kugel im Öl langsam fällt? Unsere Antwort: Es sind die Reibungskräfte, die bei Bewegung von Körpern an der Oberfläche anderer Körper entstehen.

Reibungskräfte treten jedoch nicht nur im Bewegungsablauf auf.

Aus Erfahrung werden Sie wissen, wie mühsam es ist, einen schweren Schrank von der Stelle zu rücken. Die Kraft, die sich dabei unseren Absichten entgegensetzt, heißt Haftreibung (auch Ruhereibung, Reibung der Ruhe oder Haftung genannt).

Reibungskräfte treten auf, wenn wir einen Körper verschieben oder rollen. Es handelt sich dabei um zwei voneinander verschiedene physikalische Erscheinungen. Man unterscheidet Gleitreibung und Rollreibung. Die Rollreibung entspricht nur einigen Zehnteln der Gleitreibung.

In manchen Fällen vollzieht sich das Gleiten sehr leicht: Leicht gleitet ein Schlitten über den Schnee und noch leichter die Schlittschuhe über das Eis.

Wovon hängen Reibungskräfte ab?

Die zwischen festen Körpern auftretende Reibungskraft hängt nur wenig von der Geschwindigkeit ab und ist der Gewichtskraft des Körpers proportional. Verdoppelt sich die Gewichtskraft eines Körpers, dann ist es auch doppelt so schwer, diesen Körper von seinem Platz zu rücken. Der Exaktheit halber muß aber hinzugefügt werden, daß nicht nur die Gewichtskraft des Körpers allein wichtig ist, sondern daß es vielmehr auf die Gesamtkraft ankommt, durch die der Körper an die Oberfläche gedrückt wird. Ist der Körper leicht, üben wir aber mit der Hand einen Druck auf ihn aus, dann wirkt das natürlich auf die Reibungskraft. Bezeichnet man die Kraft, die den Körper an die Oberfläche drückt, mit F (meistens handelt es sich dabei um die Gewichtskraft), dann gilt für die Reibungskraft F_R folgende einfache Formel:

$$F_R = \mu F.$$

Doch wie werden dabei die Oberflächeneigenschaften berücksichtigt? Schließlich wissen wir ja, daß ein Schlitten ganz unterschiedlich über den Schnee gleitet, je nachdem, ob seine Kufen mit Eisen beschlagen sind oder nicht. Diese Eigenschaften werden durch den Proportionalitätsfaktor μ berücksichtigt. Er wird als Reibungskoeffizient bezeichnet.

Der Reibungskoeffizient von Metall auf Holz beträgt 0,5. Eine auf einem glatten Holztisch liegende Metallplatte der Masse 2 kg zu verrücken, gelingt nur unter Anwendung einer Kraft von 10 N.

Der Reibungskoeffizient von Stahl auf Eis beträgt dagegen nur 0,027. Läge die gleiche Platte auf einer Eisfläche, könnte man sie mit einer Kraft von nur 0,5 N von der Stelle rücken.

Einer der frühen Versuche, den Gleitreibungskoeffizienten zu vermindern, ist auf dem Ausschnitt eines Gemäldes in einem ägyptischen Grabmal dargestellt, das

etwa das auf Jahr 1650 v. u. Z. datiert wird (Bild 6.1.). Ein Sklave gießt Öl unter die Kufen eines Schlittens, auf dem eine große Statue transportiert wird.

Die Fläche geht in die obengenannte Formel nicht ein. Die Reibungskraft ist von der Berührungsfläche der miteinander im Eingriff stehenden Körper unabhängig. Um ein Stück Stahlblech der Masse 1 kg oder ein Wägestück der gleichen Masse, das die Unterlage nur auf einer kleinen Fläche berührt, vom Platz zu rücken bzw. mit konstanter Geschwindigkeit zu ziehen, wird die gleiche Kraft benötigt.

Noch eine Bemerkung zu den Reibungskräften beim Gleiten. Einen Körper von seinem Platz zu rücken, ist schwieriger, als ihn danach weitzuschieben. Die im ersten Augenblick der Bewegung zu überwindende Reibungskraft (die sogenannte Haftreibung) ist um 20 bis 30 % größer als die im Anschluß daran zu überwindende Gleitreibung.

Was läßt sich über die Rollreibung etwa bei einem Rad sagen? Wie im Fall der Gleitreibung ist die Rollreibung um so größer, je größer die Kraft ist, die das Rad an die Oberfläche drückt. Außerdem ist die Rollreibung dem Radius des Rades umgekehrt proportional. Das ist durchaus einleuchtend: Je größer ein Rad ist, um so geringere Bedeutung haben Unebenheiten der Oberfläche, auf der es dahinrollt.

Vergleicht man die Kräfte, die überwunden werden müssen, wenn man einen Körper gleiten oder rollen lassen will, kommt man auf sehr eindrucksvolle Unterschiede. Will man beispielsweise einen Stahlblock der Masse 1 t über den Asphalt ziehen, so muß man eine Kraft von 2000 N anwenden, wozu nur Athleten imstande sind. Um denselben Stahlklotz auf einem Wagen wegzufahren, braucht man allenfalls eine Kraft von 100 N; es ist also kinderleicht.

Kein Wunder, daß die Rollreibung der Gleitreibung

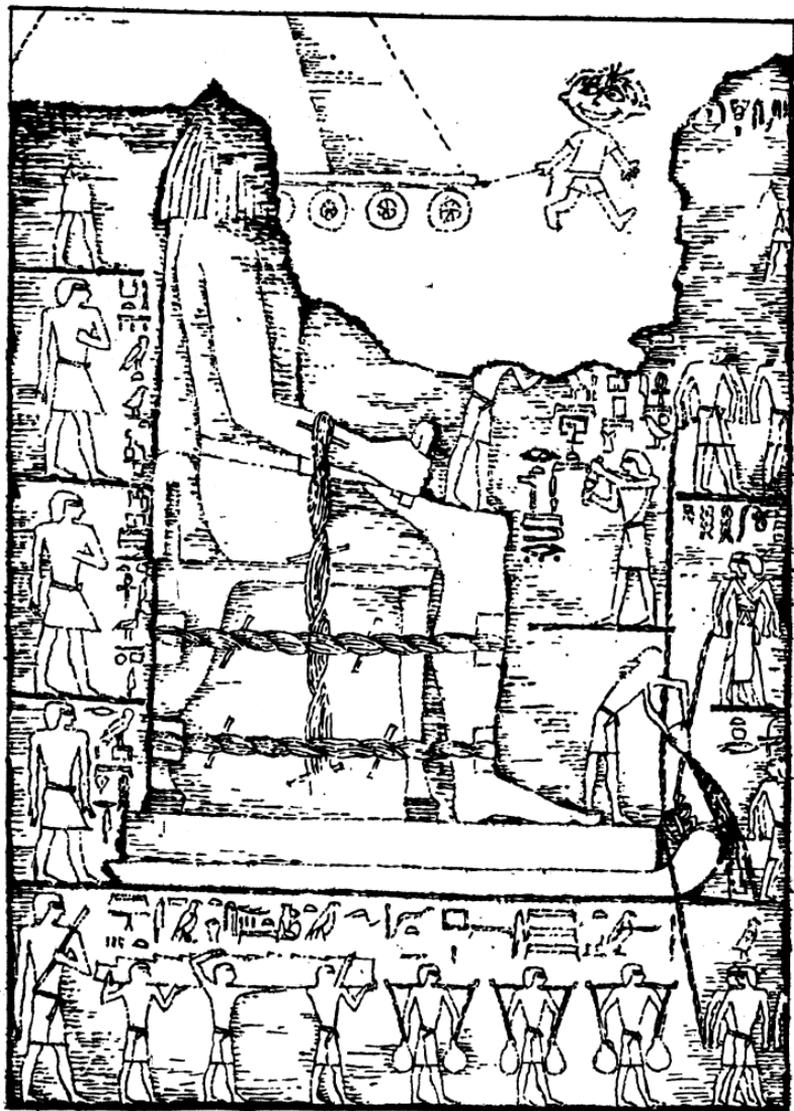


Bild 6.1.



Bild 6.2.

„den Rang abgelaufen“ hat. Es hatte schon seinen Grund, warum die Menschheit bereits sehr früh auf das Rad „umstieg“.

Ersetzt man Kufen durch Räder, so ist dies noch kein vollständiger Sieg über die Gleitreibung. Schließlich muß man das Rad auf eine Achse stecken. Auf den ersten Blick könnte man denken, es sei ganz unmöglich, die Reibung der Achsen in den Lagern zu vermeiden. Dieser Meinung war man viele Jahrhunderte lang und bemühte sich, die Gleitreibung in den Lagern durch alle möglichen Schmiermittel zu verringern. Zugegeben: Die Schmierung vermag gute Dienste zu leisten, denn die Gleitreibung verringert sich auf $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$. Doch selbst bei Schmierung bleibt die Reibung in vielen Fällen so beträchtlich, daß sie uns übermäßig teuer zu stehen kommt. Ende des vorigen Jahrhunderts bewirkte dieser Umstand eine beträchtliche Verlangsamung der technischen Entwicklung. Zu dieser Zeit kam man auch auf die glänzende Idee, die Gleitreibung in den Lagern mit Hilfe eines Kugellagers durch Rollreibung zu ersetzen. Zwischen der Achse und der Buchse wurden Kugeln angeordnet. Beim Drehen des Rades rollen die Kugeln auf der Buchse ab und die Achse auf den Kugeln. In Bild 6.2. ist der Aufbau dieses Mechanismus dargestellt. So wurde die Gleitreibung durch Roll-

reibung ersetzt. Dabei verminderten sich die Reibungskräfte auf weniger als $\frac{1}{10}$.

Die Rolle von Wälzlagern in der Technik von heute ist kaum zu überschätzen. Man fertigt solche Lager mit Kugeln, mit zylindrischen Rollen und auch mit kegelförmigen Rollen an. Alle Maschinen, ob groß oder klein, werden mit diesen Lagern ausgerüstet. Es gibt Kugellager von nur 1 mm Durchmesser, während andere Lager für große Maschinen eine Masse von über einer Tonne haben. Kugeln für Kugellager werden in den unterschiedlichsten Durchmessern — von Bruchteilen eines Millimeters bis zu mehreren Zentimetern — produziert.

Die innere Reibung in Flüssigkeiten und Gasen

Bisher war von „trockener“ Reibung die Rede, d. h. von der Reibung, die bei der Berührung von Festkörpern entsteht. Schwimmende oder fliegende Körper sind jedoch ebenfalls der Wirkung von Reibungskräften ausgesetzt. Dabei ändert sich die Reibungsursache: Die trockene Reibung wird durch „nasse“ Reibung ersetzt.

Der Widerstand, dem ein im Wasser oder in der Luft bewegter Körper ausgesetzt ist, unterliegt anderen Gesetzmäßigkeiten, die sich wesentlich von den oben besprochenen Gesetzen für die trockene Reibung unterscheiden.

Die „Verhaltensregeln“ von Flüssigkeiten und Gasen zeigen bezüglich der Reibung keine Unterschiede. Darum gilt alles im folgenden Gesagte gleichermaßen für Flüssigkeiten als auch für Gase (lediglich der Kürze wegen orientieren wir uns auf Flüssigkeiten).

Einer der Unterschiede zwischen „nasser“ und trockener Reibung besteht darin, daß es keine Haftreibung gibt; ein in Wasser oder Luft hängender Gegenstand kann im allgemeinen durch eine beliebig kleine Kraft „vom Fleck“ gerückt werden. Was hingegen die Reibungskraft betrifft, der ein bewegter Körper ausgesetzt ist, so hängt diese

von der Geschwindigkeit, von Form und Größe des Körpers sowie von den Eigenschaften der Flüssigkeit (des Gases) ab. Untersuchungen der Bewegung von Körpern in Flüssigkeiten und Gasen haben gezeigt, daß es für die „nasse“ Reibung nicht nur ein, sondern zwei verschiedene Gesetze gibt: Das eine davon gilt für kleine, das andere für große Geschwindigkeiten. Diese Existenz zweier Gesetze bedeutet, daß die Umströmung eines Körpers durch das Medium, in dem es sich befindet, bei großen und kleinen Geschwindigkeiten auf unterschiedliche Weise erfolgt.

Bei kleinen Geschwindigkeiten ist die Widerstandskraft der Geschwindigkeit und der Größe des Körpers direkt proportional:

$$F \sim vL.$$

Wie ist die Größenproportionalität zu verstehen, wenn nicht gesagt ist, welche Körperform der Betrachtung zugrunde liegt? Es ist so zu verstehen, daß für zwei in ihrer Form vollständig nähnliche Körper (d. h. solche Körper, deren sämtliche Maße im gleichen Verhältnis zueinander stehen) sich die Reibungskräfte ebenso verhalten wie die linearen Maße der Körper.

Der Widerstandswert hängt stark von den Flüssigkeitseigenschaften ab. Vergleicht man Reibungskräfte, denen gleiche und mit gleichen Geschwindigkeiten in verschiedenen Medien bewegte Körper ausgesetzt sind, dann erkennt man, daß ein Körper eine um so größere Widerstandskraft überwinden muß, je „dicker“ oder, wie man in diesem Zusammenhang sagt, je viskoser das Medium ist. Da die Reibung innerhalb des Mediums erfolgt, spricht man auch von innerer Reibung. Es leuchtet durchaus ein, daß Luft nur eine unbedeutende innere Reibung bewirkt, nämlich etwa $\frac{1}{60}$ des entsprechenden Werts in Wasser. Flüssigkeiten können sehr „dünn“ wie Wasser oder sehr zäh bzw. viskos sein wie etwa saure Sahne oder Honig.

Der Viskositätsgrad einer Flüssigkeit läßt sich ent-

weder anhand der Fallgeschwindigkeiten von Festkörpern in einer Flüssigkeit oder anhand der Ausflußgeschwindigkeit der betreffenden Flüssigkeit aus einer Öffnung beurteilen.

Wasser läuft aus einem 0,5-l-Trichter binnen weniger Sekunden aus. Eine sehr viskose Flüssigkeit braucht dazu Stunden oder gar Tage. Es sei ein Beispiel für noch viskosere Flüssigkeiten angeführt: Geologen bemerkten in der Lava an den inneren Abhängen von Vulkankratern kugelförmige Brocken. Auf den ersten Blick erschien es unverständlich, wie sich im Innern eines Kraters Lavakugeln bilden können. Es ist aber nur unverständlich, solange man Lava als festen Körper auffaßt. Verhält sie sich dagegen wie eine Flüssigkeit, dann muß sie wie jede andere Flüssigkeit auch tropfenförmig aus dem Kratertrichter austreten. Ein Lavatropfen entsteht jedoch nicht in Sekundenbruchteilen, sondern braucht Jahrzehnte dazu. Sobald dieser Tropfen dann sehr schwer geworden ist, reißt er ab und „tropft“ auf den Boden des Vulkankraters.

Aus diesem Beispiel geht hervor, daß man echte Festkörper und amorphe Körper nicht „über einen Kamm scheren“ darf, denn letztere ähneln, wie wir wissen, den Flüssigkeiten mehr als den Kristallen. Die Lava gehört jedoch gerade zu den amorphen Körpern. Sie scheint fest, ist aber tatsächlich eine sehr viskose Flüssigkeit.

Was glauben Sie: Ist Siegellack ein fester Körper? Nehmen Sie einmal zwei Flaschenkorken, und legen Sie beide in jeweils zwei Tassen. Gießen Sie in die eine Tasse ein geschmolzenes Salz (zum Beispiel Salpeter), und füllen Sie die andere Tasse mit verflüssigtem Siegellack. Beide Flüssigkeiten erstarren und überdecken die Korken. Nach einigen Monaten können Sie sehen, welcher Unterschied zwischen dem Siegellack und dem Salz besteht. Der Korken, der in Salz eingegossen wurde, liegt nach wie vor am Boden des Gefäßes. Der mit Siegellack vergossene Korken

dagegen ist an die Oberfläche aufgestiegen. Wie konnte das geschehen? Sehr einfach: Der Korken ist genauso aufgeschwommen, wie er es auch in Wasser tun würde. Der ganze Unterschied liegt in der Zeit: Wenn die inneren Reibungskräfte klein sind, schwimmt der Korken momentan auf, während der gleiche Vorgang bei sehr viskosen Flüssigkeiten Monate dauert.

Widerstandskräfte bei hohen Geschwindigkeiten

Kehren wir nun zu den Gesetzen der „nassen“ Reibung zurück. Wir fanden, daß der Widerstand bei geringen Geschwindigkeiten von der Viskosität der Flüssigkeit, der Geschwindigkeit und den linearen Abmessungen des Körpers abhängt. Betrachten wir die Reibungskräfte nun für den Fall großer Geschwindigkeiten. Zunächst sei gesagt, was wir unter kleinen bzw. großen Geschwindigkeiten verstehen. Dabei interessiert uns nicht der absolute Geschwindigkeitswert, sondern die Frage, ob eine Geschwindigkeit genügend klein ist, um dem oben behandelten Gesetz für die innere Reibung zu genügen.

Wie sich zeigt, kann keine Zahl in Metern je Sekunde angegeben werden, von der man sagen könnte, daß die für die innere Reibung geltenden Gesetze bei geringeren Geschwindigkeiten in allen Fällen anwendbar wären. Der Geltungsbereich des oben behandelten Gesetzes hängt von den Maßen des Körpers einerseits und vom Viskositätsgrad und der Flüssigkeitsdichte andererseits ab.

„Klein“ sind für Luft Geschwindigkeiten unter

$$\frac{0,75}{L} \text{ cm/s,}$$

für Wasser Geschwindigkeiten unter

$$\frac{0,05}{L} \text{ cm/s}$$

und für sehr viskose Flüssigkeiten, wie etwa „dicken“ Honig, Geschwindigkeiten unter

$$\frac{100}{L} \text{ cm/s.}$$

Demnach lassen sich die Gesetze der inneren Reibung für Luft und insbesondere für Wasser kaum anwenden; selbst bei kleinen Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 1 cm/s haben sie nur für winzige Körper in der Größenordnung von 1 mm Gültigkeit. Der Widerstand, dem ein Taucher im Wasser ausgesetzt ist, folgt dem Gesetz der inneren Reibung in keiner Weise.

Wie läßt sich nun die Tatsache erklären, daß sich das Gesetz für den Widerstand des Mediums bei Geschwindigkeitsänderung ebenfalls ändert? Die Ursachen müssen in der Art und Weise gesucht werden, wie eine Flüssigkeit den darin bewegten Körper umströmt. In Bild 6.3. sind zwei Zylinder mit kreisförmigem Querschnitt dargestellt, die sich in einer Flüssigkeit bewegen (die Zylinderachse verläuft senkrecht zur Bildebene). Bei langsamer Bewegung umströmt die Flüssigkeit den bewegten Gegenstand gleichmäßig, und die Widerstandskraft, die der Gegenstand überwinden muß, ist die Kraft der inneren Reibung (Bild 6.3a.). Bei hoher Geschwindigkeit entsteht hinter dem bewegten Körper eine sehr komplizierte und verwickelte Bewegung der Flüssigkeit (Bild 6.3b.). In der Flüssigkeit treten allerlei Strömungen auf, um alsbald wieder zu verschwinden; sie bilden wunderliche Figuren — Ringe und Wirbel. Das Strömungsbild ändert sich ständig. Das Auftreten dieser Bewegungsform, die als turbulente Bewegung bezeichnet wird, ändert das Widerstandsgesetz von Grund auf.

Der turbulente Widerstand ist in ganz anderer Weise von der Geschwindigkeit und der Größe eines Gegenstands abhängig als der innere Reibungswiderstand: Er ist dem Geschwindigkeitsquadrat und dem Quadrat

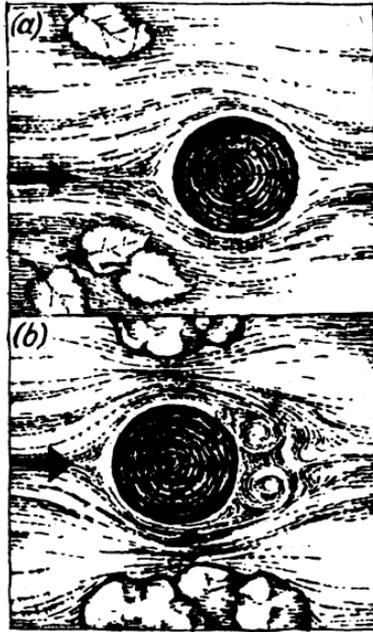


Bild 6.3.

der linearen Maße proportional. Bei dieser Art der Bewegung spielt die Flüssigkeitsviskosität keine wesentliche Rolle mehr; vielmehr wird die Flüssigkeitsdichte zur bestimmenden Eigenschaft, wobei die Widerstandskraft der ersten Potenz der Dichte der Flüssigkeit (bzw. des Gases) proportional ist. Für die Kraft F des turbulenten Widerstands gilt daher die Formel:

$$F \sim \rho v^2 L^2.$$

Darin ist v die Geschwindigkeit, l die lineare Abmessung des Gegenstands und ρ die Dichte des Mediums. Der Proportionalitätsfaktor, den wir nicht mit aufgeführt haben, hat, abhängig von der Körperform, die unterschiedlichsten Werte.

Die Stromlinienform

Bewegungen in Luft laufen, wie schon erwähnt, nahezu immer „schnell“ ab, d. h., die Hauptrolle spielt dabei der turbulente, nicht jedoch der innere Widerstand. Flugzeuge, Vögel und Fallschirmspringer sind turbulentem Widerstand ausgesetzt. Beim freien Fall eines Menschen ohne Fallschirm geht dieser freie Fall in Luft nach einer gewissen Zeit in gleichförmige Bewegung über (die Widerstandskraft gleicht die Gewichtskraft aus), doch handelt es sich dabei um eine hohe Geschwindigkeit in der Größenordnung von 50 m/s. Das Öffnen des Fallschirms führt zur ruckartigen Verlangsamung des Falls; die Gleichgewichtskraft wird nun durch den Widerstand der Fallschirmkuppel ausgeglichen. Da die Widerstandskraft der Geschwindigkeit und der Größe des fallenden Gegenstands gleichermaßen proportional ist, verringert sich die Fallgeschwindigkeit im gleichen Verhältnis, wie sich die linearen Abmessungen des fallenden Körpers ändern. Der Fallschirmdurchmesser beträgt etwa 7 m, der „Durchmesser“ eines Menschen dagegen etwa 1 m. Damit sinkt die Fallgeschwindigkeit auf 7 m/s. Bei dieser Geschwindigkeit kann man sicher landen.

Hier muß gesagt werden, daß sich das Problem einer Widerstandsvergrößerung erheblich leichter lösen läßt als das umgekehrte Problem. Den Widerstand eines Kraftfahrzeugs bzw. eines Flugzeugs in bezug auf die Luft oder den Widerstand eines U-Boots in bezug auf das Wasser herabzusetzen, sind außerordentlich wichtige und keineswegs leicht zu lösende technische Probleme.

Durch Änderung der Körperform läßt sich der turbulente Widerstand auf einen Bruchteil seines ursprünglichen Werts vermindern. Zu diesem Zweck muß die im Bewegungsverlauf entstehende Turbulenz, die die Ursache dieses Widerstands ist, auf ein Minimum redu-

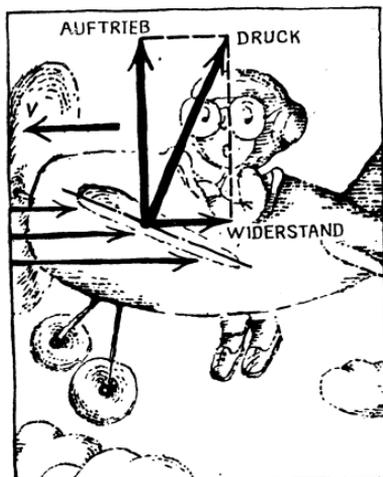
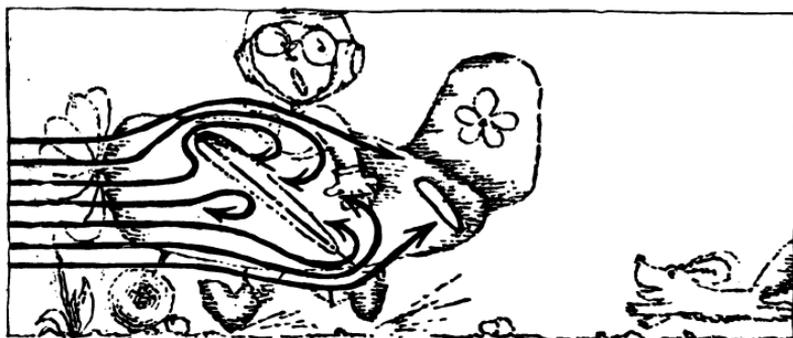


Bild 6.4.

ziert werden. Man erreicht dies, indem man dem Gegenstand eine besondere Form gibt, die sogenannte Stromlinienform.

Welche Form eignet sich zu diesem Zweck am besten? Man könnte vermuten, es wäre am günstigsten, den Körper nach vorne spitz zulaufen zu lassen. Die Spitze am Rumpf müßte die Luft besonders günstig „zerschneiden“. In Wirklichkeit kommt es jedoch nicht darauf an, die Luft zu zerschneiden, vielmehr muß sie möglichst wenig „durcheinandergebracht“ werden, damit sie den Körper gleichmäßig umströmt. Das günstigste Profil eines in einer Flüssigkeit oder einem Gas bewegten Körpers muß vorn stumpf sein und hinten spitz zulaufen.* In diesem Fall fließt die Flüssigkeit gleichmäßig an der Spitze ab, und die Bewegung erzeugt ein Minimum an

* Der scharfe Bug von Booten und hochseetüchtigen Schiffen ist zum „Zerschneiden“ der Wellen erforderlich, d. h. also nur dann, wenn die Bewegung an der Wasseroberfläche stattfindet,

**Bild 6.5.**

Turbulenz. Die Spitze darf keinesfalls nach vorn gerichtet werden, da sie sofort Turbulenz erzeugen würde.

Die Stromlinienform der Tragfläche eines Flugzeugs verursacht nicht nur die geringste Turbulenz im Bewegungsverlauf, sondern erzeugt auch den größten Auftrieb, wenn die stromlinienförmige Fläche relativ zur Bewegungsrichtung schräg nach oben zeigt. Beim Umströmen der Tragfläche erzeugt die Luft im wesentlichen eine Kraft, die senkrecht an der Tragfläche angreift (Bild 6.4.). Bei nach oben geneigter Tragfläche ist diese Kraft einleuchtenderweise aufwärts gerichtet.

Mit wachsendem Anstellwinkel wächst die Auftriebskraft. Ausschließlich geometrische Überlegungen würden uns jedoch zu dem falschen Schluß führen, daß ein möglichst großer Anstellwinkel bezüglich der Bewegungsrichtung am besten sei. Tatsächlich wird die gleichmäßige Umströmung der Fläche mit wachsendem Anstellwinkel immer mehr erschwert, und ab einem bestimmten Wert des Anstellwinkels entsteht, wie in Bild 6.5. gezeigt, starke Turbulenz; der Widerstand steigt steil an, und die Auftriebskraft fällt.

Wenn die Viskosität verschwindet

Zur Erklärung einer Erscheinung oder zur Beschreibung des Verhaltens von Körpern nehmen wir sehr häufig auf bekannte Beispiele Bezug. Durchaus verständlich, sagen wir, daß sich ein Gegenstand „so und so“ bewegt, denn andere Körper bewegen sich nach den gleichen Regeln. Meist reicht eine Erklärung aus, die etwas Neues auf Erscheinungen zurückführt, denen wir im Leben bereits begegnet sind. Darum ist es auch nicht besonders schwierig, die Gesetze zu erklären, nach denen sich Flüssigkeiten bewegen, schließlich hat jeder schon einmal gesehen, wie Wasser fließt, und die Art und Weise seiner Bewegung erscheint uns durchaus natürlich.

Es gibt jedoch eine höchst erstaunliche Flüssigkeit, die keiner anderen bekannten Flüssigkeit ähnelt, und sie bewegt sich nach besonderen, einzig ihr eigenen Gesetzen. Es ist das flüssige Helium.

Wie bereits gesagt, bleibt flüssiges Helium bis zur Temperatur des absoluten Nullpunkts als Flüssigkeit bestehen. Doch Helium mit einer Temperatur über 2 K (genauer: 2,19 K) und Helium unterhalb dieser Temperatur sind zwei gänzlich verschiedene Flüssigkeiten. Oberhalb 2 K lassen die Eigenschaften des Heliums diese im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten in keiner Weise hervortreten. Darunter jedoch wird Helium zu einer geradezu „wundersamen“ Flüssigkeit. Dieses „Wunderhelium“ heißt Helium II.

Die erstaunlichste Eigenschaft von Helium II ist die durch P. L. Kapiza 1938 entdeckte Superfluidität, d. h. die Tatsache, daß Helium II überhaupt keine Viskosität besitzt.

Zur Beobachtung der Superfluidität wird ein Gefäß hergestellt, an dessen Boden sich ein schmaler Spalt von nur 0,5 μm Breite befindet. Eine gewöhnliche Flüssig-

keit läuft fast überhaupt nicht durch einen derartigen Spalt aus; so verhält sich auch Helium bei einer Temperatur über 2,19 K. Kaum jedoch sinkt die Temperatur unter 2,19 K, springt die Ausflußgeschwindigkeit des Heliums ruckartig auf wenigstens das Tausendfache des ursprünglichen Werts. Helium II läuft fast augenblicklich durch den erwähnten schmalen Spalt, d. h., es verliert seine Viskosität vollständig. Die Superfluidität von Helium bewirkt jedoch eine noch seltsamere Erscheinung. Helium II vermag „von selbst“ aus einem Glas oder einem Reagenzglas „herauszukriechen“, in dem es sich befindet. Bringt man ein Reagenzglas mit Helium II in einem Dewar-Gefäß über einer mit Helium gefüllten Schale an, dann steigt das Helium II — ohne jeden ersichtlichen Grund — in Gestalt einer sehr dünnen, nicht wahrnehmbaren Schicht an der Reagenzglaswand empor, fließt über den Reagenzglasrand und tropft dann vom Boden des Reagenzglases ab.

Hier sei daran erinnert, daß die Moleküle einer viskosen Flüssigkeit, die die Gefäßwände benetzt, dank den Kapillarkräften, von denen auf S. 47 die Rede war, an den Gefäßwänden emporsteigen und hier einen sehr dünnen Film bilden, dessen Breite in der Größenordnung von 10^{-6} cm liegt. Dieser Film ist mit bloßem Auge nicht wahrzunehmen und gibt sich im Falle einer gewöhnlichen viskosen Flüssigkeit auch sonst nicht zu erkennen.

Das Bild ändert sich grundlegend, wenn wir es mit viskositätslosem Helium zu tun haben. Ein sehr schmaler Spalt behindert die Bewegung von superfluidem Helium nicht, und ein dünner Oberflächenfilm ist im Grunde das gleiche wie ein schmaler Spalt. Eine Flüssigkeit, die keine Viskosität besitzt, fließt in Gestalt einer äußerst dünnen Schicht. Über den Rand eines Glases oder eines Reagenzglases hinweg bildet der Oberflächenfilm gewissermaßen einen Saugheber, durch den das Helium über den Gefäßrand fließt.

Kein Wunder, daß wir bei einer gewöhnlichen Flüssigkeit nichts derartiges beobachten. Bei normaler Viskosität kann eine Flüssigkeit durch einen Saugheber von so verschwindend geringer Dicke praktisch nicht „durchkommen“. Die Bewegung wäre so langsam, daß das Überlaufen Millionen Jahre dauern würde.

Fassen wir zusammen: Helium II besitzt keinerlei Viskosität. Daraus ergibt sich allem Anschein nach mit unerbittlicher Logik, daß sich ein Festkörper reibungsfrei in Helium II bewegen müßte. Um das nachzuprüfen, hängen wir eine Scheibe an einem Faden auf, lassen die Scheibe in flüssiges Helium II eintauchen und verdrillen dann den Faden ein wenig. Indem wir diese einfache Vorrichtung nun sich selbst überlassen, haben wir so etwas ähnliches wie ein Pendel hergestellt: Der Faden mit der daran hängenden Scheibe müßte periodisch einmal nach der einen und dann wieder nach der anderen Seite verdrillt werden; wir hätten ein Rotationspendel vor uns. Falls wirklich keine Reibung entsteht, müßten wir erwarten können, daß dieses Pendel ewig schwingt. Aber nichts dergleichen! Schon nach relativ kurzer Zeit — ungefähr der gleichen Zeit wie bei normalem Helium I (d. h. Helium bei einer Temperatur über 2,19 K) — kommt die Scheibe zur Ruhe. Aber warum? Beim Ausfließen durch einen Spalt verhält sich Helium II wie eine viskositätslose Flüssigkeit, während es in bezug auf darin bewegte Körper die Eigenschaften einer ganz gewöhnlichen viskosen Flüssigkeit zeigt. Das ist nun wirklich ganz ungewöhnlich und unverständlich.

An dieser Stelle müssen wir daran erinnern, daß Helium auch am absoluten Nullpunkt nicht erstarrt. Unsere gewohnten Vorstellungen von der Bewegung sind hier also unbrauchbar. Wenn Helium „vorschriftswidrig“ flüssig geblieben ist, dann braucht man sich auch jetzt nicht über sein „ungesetzliches“ Verhalten zu wundern.

Das Verhalten von flüssigem Helium ist nur vom

Standpunkt der neuen Vorstellungen von der Bewegung zu begreifen, die als Quantenmechanik bezeichnet werden. Wir wollen nun versuchen, eine ganz allgemeine Vorstellung davon zu geben, wie die Quantenmechanik das Verhalten flüssigen Heliums erklärt.

Die Quantenmechanik ist eine sehr komplizierte und dem Verständnis nur schwer zugängliche Theorie; wundern Sie sich also bitte nicht, wenn die Erklärung noch seltsamer anmutet als die erklärten Erscheinungen.

Wie sich herausstellte, nimmt jedes Teilchen im flüssigen Helium gleichzeitig an zwei Bewegungen teil: Einmal handelt es sich dabei um superfluide Bewegung, die keine Beziehung zur Viskosität besitzt, während es sich bei der anderen Bewegung um Bewegung im herkömmlichen Sinn handelt.

Helium II verhält sich so, als bestünde es aus einem Gemisch zweier Flüssigkeiten, die sich völlig unabhängig „durcheinander hindurch“ bewegen. Während die eine Flüssigkeit normales Verhalten zeigt, d. h. die gewohnte Viskosität besitzt, ist die andere Komponente superfluid.

Wenn Helium durch einen Spalt ausfließt oder über den Rand eines Glases strömt, beobachten wir den Superfluiditätseffekt. Beim Schwingungsvorgang einer in Helium eintauchenden Scheibe dagegen wird die Reibung, die die Scheibe letztlich zum Stillstand veranlaßt, dadurch erzeugt, daß die Reibung der Scheibe in der normalen Komponente des Heliums unvermeidlich ist.

Die Fähigkeit, an zwei verschiedenen Bewegungen gleichzeitig teilzunehmen, verursacht auch die ungewöhnlichen Wärmeleiteigenschaften des Heliums. Wie bereits früher gesagt wurde, leiten Flüssigkeiten die Wärme generell ziemlich schlecht. Das ist auch bei Helium I der Fall. Beim Übergang zu Helium II steigt die Wärmeleitfähigkeit auf das Milliardenfache. Helium II leitet die Wärme also besser als die besten sonst bekannten Wärmeleiter wie Kupfer und Silber.

Der Grund ist, daß die superfluide Bewegung des Heliums nicht an der Wärmeübertragung teilnimmt. Darum entstehen, sobald im Helium II ein Temperaturgefälle auftritt, zwei Bewegungen in entgegengesetzter Richtung und eine davon — die normale — führt die Wärme mit. Das hat nicht die geringste Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen Wärmeleitung. In gewöhnlichen Flüssigkeiten wird die Wärme durch Molekülzusammenstöße übertragen. Im Helium II dagegen strömt die Wärme zusammen mit dem gewöhnlichen Teil des Heliums, strömt wie eine Flüssigkeit. Hier ist der Terminus „Wärmestrom“ vollauf gerechtfertigt. Diese Art der Wärmeübertragung hat die außerordentlich große Wärmeleitfähigkeit zur Folge.

Falls Ihnen die hier gegebene Erklärung der Wärmeleitfähigkeit des Heliums seltsam erscheint, dann überzeugen Sie sich von ihrer Richtigkeit durch folgenden, vom Grundgedanken her einfachen Versuch.

In einer Schale mit flüssigem Helium befindet sich ein **(ebenfalls bis oben) mit Helium gefülltes Dewar-Gefäß.** Dieses ist durch einen Kapillarfortsatz mit der Schale verbunden. Das Helium im Inneren des Dewar-Gefäßes wird durch eine elektrische Heizspirale erwärmt; diese Wärme kann nicht in das Helium des äußeren Gefäßes gelangen, da die Wände des Dewar-Gefäßes keine Wärmeübertragung zulassen.

Gegenüber dem Kapillarrohr befindet sich ein an einem dünnen Faden aufgehängter Schwenkflügel. Wenn die Wärme wirklich so fließt wie eine Flüssigkeit, müßte sie den Schwenkflügel auslenken. Genau das geschieht auch. Dabei ändert sich die Heliummenge im Dewar-Gefäß nicht. Wie läßt sich diese verblüffende Erscheinung erklären? Nur auf eine einzige Weise: Beim Erwärmen entsteht ein Strom des normalen Flüssigkeitsanteils, der vom Warmen zum Kalten führt, sowie ein Strom des superfluiden Anteils in der entgegengesetzten Richtung. Die

Heliummenge an jedem Punkt der Versuchsanordnung ändert sich nicht. Da die Wärmeübertragung durch den normalen Flüssigkeitsanteil bewirkt wird, muß die Auslenkung des Schwenkflügels infolge der inneren Reibung dieses Anteils bewirkt werden und so lange bestehen bleiben, wie die Erwärmung fort dauert.

Daraus, daß die superfluide Bewegung keine Wärme überträgt, folgt auch ein anderer Schluß. Wir hatten weiter oben davon gesprochen, wie Helium über den Rand eines Glases „kriecht“. Was aber aus dem Glas „herauskriecht“, ist der superfluide Teil; zurück bleibt der normale Anteil. Die Wärme ist nur an den normalen Heliumanteil geknüpft und begleitet den „herauskriechenden“ superfluiden Teil nicht. In dem Maße also, wie Helium aus dem Geräß „kriecht“, entfällt die gleiche Wärmemenge auf eine immer kleiner werdende Heliummenge: Das im Gefäß zurückbleibende Helium muß sich erwärmen. Dies wird im Versuch tatsächlich beobachtet.

Die Massen von superfluidem und normalem Helium sind nicht gleich. Das Verhältnis beider hängt von der Temperatur ab. Je tiefer die Temperatur liegt, um so größer ist der superfluide Anteil an der Heliummasse. Am absoluten Nullpunkt wird alles Helium superfluid. In dem Maße, wie die Temperatur ansteigt, beginnt ein immer zunehmender Heliumanteil, normales Verhalten zu zeigen, und bei 2,19 K wird alles Helium normal und erwirbt wieder die Eigenschaften einer gewöhnlichen Flüssigkeit.

Die Fragen drängen sich auf: Was ist das eigentlich für ein superfluides Helium, wie kann eine Flüssigkeitspartikel an zwei Bewegungen zugleich beteiligt sein, und wie erklärt sich die Tatsache zweier Bewegungen einer Partikel an und für sich? Leider müssen wir von der Beantwortung dieser Fragen absehen. Die Theorie des Heliums II ist zu kompliziert, als daß wir an dieser Stelle darauf eingehen könnten.

Plastizität

Elastizität ist die Fähigkeit eines Körpers, seine ursprüngliche Form wieder anzunehmen, wenn die auf ihn wirkende Kraft aufgehoben ist. Hängt man an einen Stahldraht von 1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt ein Wägestück der Masse 1 kg, dann dehnt sich der Draht. Die Dehnung ist unbedeutend und beträgt nur 0,5 mm, läßt sich aber unschwer nachweisen. Nimmt man das Wägestück ab, dann verkürzt sich der Draht um eben diese 0,5 mm, und eine vorher angebrachte Markierung kehrt in ihre Ausgangslage zurück. Diese Art der Verformung wird als elastische Verformung bezeichnet.

Hier sei bemerkt, daß sich ein Draht von 1 mm^2 Querschnitt unter dem Einfluß einer Kraft von 10 N und ein Draht von 1 cm^2 Querschnitt unter dem Einfluß einer Kraft von 1000 N unter gleichen mechanischen Spannungsverhältnissen befinden. Deshalb darf man das Werkstoffverhalten nie durch Angabe der Kraft beschreiben (was ohne Kenntnis des Querschnitts gegenstandslos wäre), sondern muß stets die Spannung angeben, d. h. die Kraft, die auf die Einheit der Fläche entfällt. Gewöhnliche Körper wie etwa Metalle, Glas oder Steine lassen sich bestenfalls um einige Prozent elastisch dehnen. Hervorragende Elastizitätseigenschaften besitzt Gummi. Gummi kann elastisch um einige hundert Prozent gedehnt werden, und läßt man den Gummifaden dann wieder los, kehrt er in seinen Ausgangszustand zurück.

Unter dem Einfluß kleiner Kräfte zeigen ausnahmslos alle Körper elastisches Verhalten. Allerdings wird die Grenze elastischen Verhaltens bei den einen Körpern früher, bei anderen dagegen wesentlich später erreicht. Bei so weichen Metallen wie etwa Blei kommen wir schon an die Elastizitätsgrenze, wenn wir ein Wägestück der Masse 0,2 bis 0,3 kg an das Ende eines Drahtes mit 1 mm Querschnitt hängen. Bei so harten Werkstoffen

wie Stahl liegt diese Grenze ungefähr hundertmal höher, entspricht also etwa 250 N.

In bezug auf große Kräfte, die die Elastizitätsgrenze übersteigen, kann man die verschiedenen Körper ganz grob in zwei Klassen gliedern: in Körper, die sich wie Glas verhalten, d. h. spröde sind, und in plastische Körper wie beispielsweise Ton.

Drückt man den Finger in einen Tonklumpen, dann entsteht darin ein Abdruck, der selbst das komplizierte Papillarmuster der Haut exakt wiedergibt. Auch wenn man mit dem Hammer auf ein Stück Weicheisen oder Blei schlägt, hinterläßt dieser einen scharfen Abdruck. Die Einwirkung ist zu Ende — die Verformung ist geblieben; man spricht von plastischer Verformung oder sogenannter Restdeformation. Vergleichbare Abdrücke können an Glas nicht erzielt werden: Bei allzu hartnäckigen Bemühungen in dieser Richtung springt das Glas entzwei. Ebenso spröde sind einige Metalle bzw. Legierungen, z. B. Gußeisen. Ein Zinkeimer kann durch Hammerschläge plattgeklopft werden, während ein gußeiserner Kessel zerspringt. Um eine Vorstellung von der Festigkeit spröder Körper zu geben, hier folgende Zahlen: Um ein Stück Gußeisen in Pulver zu verwandeln, muß eine Kraft von etwa 500 bis 800 N je Quadratmillimeter seiner Oberfläche aufgewendet werden. Für einen Ziegel nur 15 bis 30 N/mm².

Wie jede andere Klassifikation auch, ist die Einteilung in spröde und plastische Körper ziemlich relativ. Vor allem muß gesagt werden, daß ein bei niedriger Temperatur spröder Körper bei höheren Temperaturen plastisch werden kann. Glas läßt sich bei einer Temperatur von einigen Hundert Kelvin im plastischen Zustand ausgezeichnet bearbeiten.

Weiche Metalle, wie zum Beispiel Blei, können kalt geschmiedet werden, während sich harte Metalle nur im stark erhitzten, glühenden Zustand schmieden lassen.

Höhere Temperaturen verbessern die plastischen Eigenschaften von Werkstoffen erheblich.

Eine der wesentlichen Besonderheiten der Metalle, die sie zu unersetzlichen Konstruktionswerkstoffen machte, ist ihre Härte bei Zimmertemperatur und ihre Plastizität bei hohen Temperaturen: Glühende Metalle können leicht in die gewünschte Form gebracht werden; jede Änderung dieser Form bei Zimmertemperatur dagegen ist nur mit sehr erheblichem Kraftaufwand möglich.

Wesentlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften hat die innere Struktur der Werkstoffe. Keine Frage, daß Risse und Lunker die scheinbare Festigkeit eines Körpers vermindern, ihn empfindlicher machen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft plastisch verformbarer Körper ist ihre Fähigkeit, sich zu verfestigen. Ein Metall-Einkristall, der soeben aus einer Schmelze gezogen wurde, ist sehr weich. Die Kristalle vieler Metalle sind so weich, daß man sie leicht mit den Fingern verbiegen kann; allerdings gelingt es nicht, sie auf analoge Weise wieder in die alte Form zurückzubringen. Während des ersten Biegevorgangs hat eine Verfestigung stattgefunden. Jetzt läßt sich der Werkstoff nur unter Einsatz einer wesentlich größeren Kraft plastisch verformen. Wir sehen, daß die Plastizität nicht nur eine Werkstoffeigenschaft schlechthin, sondern auch das Ergebnis der Bearbeitung ist.

Warum fertigt man Werkzeuge meist nicht durch Gießen, sondern durch Schmieden? Die Ursache liegt auf der Hand: Metall, das geschmiedet (oder gewalzt, oder gezogen) worden ist, hat eine wesentlich größere Festigkeit als Guß. Andererseits kann man ein Metall schmieden, solange man will, über einen bestimmten Grenzwert, die sogenannte Fließgrenze, läßt sich seine Festigkeit nicht bringen. Für Stahl liegt dieser Grenzwert im Intervall 300 bis 500 N/mm².

Diese Zahl besagt folgendes: Hängt man an einen Draht von 1 mm Querschnitt ein 20-kg-Wägestück (so daß die Fließgrenze noch nicht erreicht wird), dann beginnt sich der Draht zu dehnen, gleichzeitig aber zu verfestigen. Die Dehnung hört darum alsbald auf, und das Wägestück hängt nun unbeweglich am Draht. Hängt man jedoch an einen Draht der gleichen Beschaffenheit soviel Wägestücke, daß ihre Gesamtmasse 40 oder 50 kg entspricht (so daß die Fließgrenze überschritten wird), dann ändert sich das Bild. Der Draht dehnt sich ständig weiter aus (er fließt), bis er schließlich reißt. Hier sei nochmals unterstrichen, daß das mechanische Verhalten eines Körpers nicht durch die Kraft, sondern durch die Spannung bestimmt wird. Ein Draht mit dem Querschnitt $100 \mu\text{m}^2$ fließt unter dem Einfluß der Gewichtskraft, die eine Masse von 3 bis $5 \cdot 10^{-3}$ kg erzeugt.

Versetzen

Nachweisen zu wollen, daß die plastische Verformung ungeheure Bedeutung für die Praxis besitzt, hieße offene Türen einrennen. Schmieden, Pressen, das Walzen von Blechen und das Ziehen von Drähten sind gleichartige Erscheinungen.

Die plastische Verformung bliebe unverständlich, wenn wir annehmen wollten, daß die Kristallite, aus denen sich das Metall aufbaut, ideale Bruchstücke von Raumgittern wären.

Eine Theorie der mechanischen Eigenschaften des idealen Kristalls wurde bereits zu Beginn unseres Jahrhunderts entwickelt. Sie differierte in bezug auf die tatsächlich erhaltenen experimentellen Ergebnisse etwa um den Faktor 1000. Wäre ein Kristall wirklich ideal strukturiert, dann müßte seine Festigkeit einige Größenordnungen über den beobachteten Werten liegen, und

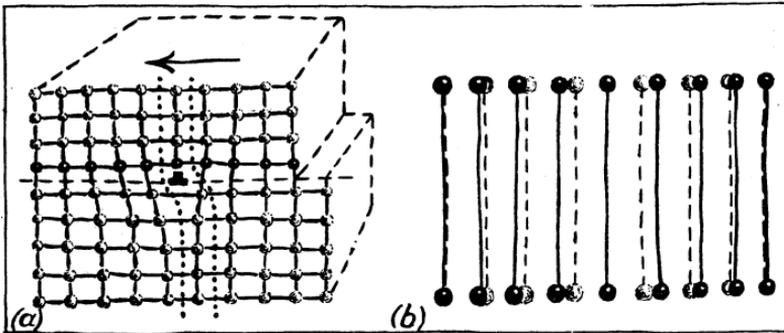


Bild 6.6.

die plastische Verformung müßte den Einsatz außerordentlich großer Kräfte erforderlich machen.

Die ersten Hypothesen entstanden zu einer Zeit, als die Theorie noch nicht sehr weit entwickelt war. Den Wissenschaftlern war klar, daß der einzige Ausweg, um Theorie und Praxis einander anzugleichen, in der Annahme bestand, es müsse in den Kristalliten Defekte, sogenannte Gitterstörungen, geben. Über den Charakter dieser Defekte stellte man die unterschiedlichsten Vermutungen an. Erst nachdem den Physikern hochempfindliche Verfahren zur Strukturuntersuchung von Stoffen bekannt waren, klärte sich das Bild auf. Es zeigte sich, daß ein idealer Gitterabschnitt (ein sogenannter Gitterblock) einige Millionstel Zentimeter groß ist. Diese Gitterblöcke sind im Bereich einiger Bogensekunden bzw. -minuten fehlorientiert.

Ende der zwanziger Jahre wußte man dann, daß die wichtigste (wenn auch nicht einzige) Störung im realen Kristall eine gesetzmäßige Verschiebung, die sogenannte Versetzung, ist. Ein einfacher Fall, nämlich die Stufenversetzung, wird durch die Modelldarstellung in Bild 6.6.

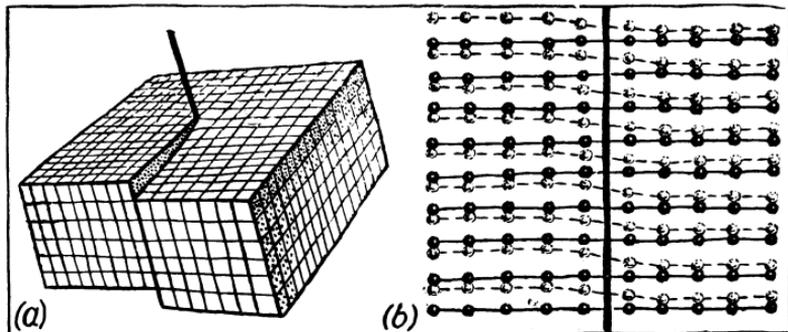


Bild 6.7.

verdeutlicht. Die Störung besteht, wie man sieht, darin, daß im Kristall Stellen existieren, die gewissermaßen eine „überschüssige“ Atomebene enthalten. Die punktierte Linie in Bild 6.6a. teilt zwei Blöcke. Der obere Teil des Kristalls ist komprimiert, der untere dagegen gedehnt. Die Versetzung wird rasch resorbiert, wie Bild 6.6b.— die Draufsicht von 6.6.— zeigt.

Andere Versetzungen, die man in den Kristallen häufig antrifft, heißen Schraubenversetzungen. Bild 6.7. enthält ihre Prinzipdarstellung. Hier ist das Gitter in zwei Blöcke gegliedert, von denen einer relativ zu seinem Nachbarn gewissermaßen um eine Periode „verrutscht“ ist. Die größten Verzerrungen sind in Achsnähe konzentriert. Der an der Achse angrenzende Bereich wird als Schraubenversetzung bezeichnet.

Worin die Verzerrung besteht, läßt sich besser verstehen, wenn wir die Prinzipdarstellung in Bild 6.7. betrachten, die zwei benachbarte Atomebenen zu beiden Seiten der Schnittebene zeigt (Bild 6.7b.). In bezug auf die dreidimensionale Darstellung ist hier die Seitenansicht von rechts angegeben. Die Achse der Schrauben-

versetzung ist die gleiche wie in der dreidimensionalen Darstellung. Die Ebene des rechten Blocks ist durch ausgezogene Linien, die des linken Blocks durch punktierte Linien dargestellt. Die weißen Punkte sind in Blickrichtung weiter vom Betrachter entfernt als die schwarzen. Wie aus der Prinzipdarstellung ersichtlich ist, beinhaltet die Schraubenversetzung einen anderen, von der Stufenversetzung verschiedenen Verzerrungstyp. Eine „überschüssige“ Atomreihe gibt es hier nicht. Die Verzerrung besteht darin, daß die Atomreihen in der Nähe der Verhakungsachse ihre nächsten Nachbarn wechseln, sich also verbiegen und sich den Nachbarn im darunterliegenden „Geschoß“ zuordnen.

Warum heißt diese Versetzung Schraubenversetzung? Stellen Sie sich einmal vor, Sie könnten auf den Atomen umherwandern (nachdem Sie sich vorsorglich selbst auf subatomare Größe verkleinert haben) und wollten um die Versetzungsachse herumlaufen. Angenommen, Sie hätten Ihre Wanderung auf der untersten Ebene begonnen, so gelangen Sie bei jeder Runde ein Stockwerk höher und kommen schließlich an der Oberseite des Kristalls an, etwa wie bei einer Wendeltreppe. In unserem Bild verläuft der Aufstieg von unten nach oben im Gegenuhrzeigersinn. Bei umgekehrter Verschiebung der Blöcke müßte unsere Wanderung im Uhrzeigersinn erfolgen.

Nun können wir auch die Frage beantworten, wie eine plastische Verformung abläuft.

Angenommen, wir wollten die obere Kristallhälfte um den Betrag eines interatomaren Abstandes gegen die untere verschieben. Sie sehen, daß man zu diesem Zweck alle in der Verschiebungsebene liegenden Atomreihen aufeinander abwälzen müßte. Gänzlich anders liegen die Dinge, wenn die Verschiebungskraft an einem Kristall mit Verhakung angreift.

In Bild 6.8. ist eine dichte Kugelpackung dargestellt (wobei allerdings nur die ganz außen liegenden Kugeln

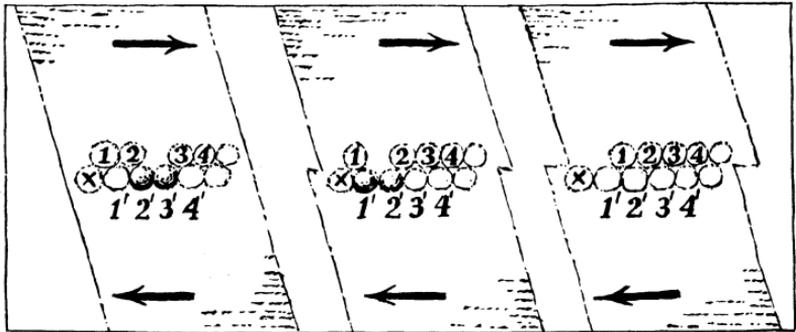


Bild 6.8.

der Atomreihen gezeigt sind), die eine Stufenverzerrung enthält. Nun wollen wir den oberen Block relativ zum unteren verschieben. Zum besseren Verständnis haben wir die Kugeln mit Zahlen gekennzeichnet; die Kugeln der komprimierten Schicht haben ebenfalls Zahlen erhalten, nur, daß diese zur Unterscheidung mit einem Strich versehen sind. In der Ausgangssituation befand sich der „Riß“ zwischen den Reihen 2 und 3; komprimiert waren die Reihen 2' und 3'. Sobald die Kraft angreift, rutscht die Reihe 2 in den Riß; nun kann die Kugel 3' „erleichtert aufatmen“, dafür wird die Kugel 1' „gequetscht“. Was ist eigentlich geschehen? Die Versetzung insgesamt ist nach links gerückt, und ihre Bewegung wird in der beschriebenen Weise so lange andauern, bis die Versetzung den Kristall „verläßt“. Das Ergebnis ist eine Verschiebung um eine Atomreihe, also das gleiche Ergebnis wie bei der Verschiebung eines idealen Kristalls.

Es bedarf wohl keines Beweises, daß die Versetzungsverschiebung viel weniger Kraft erfordert. Im erstgenannten Fall muß die Wechselwirkung zwischen den Atomen überwunden werden; sämtliche Atomreihen sind abzu-

wälzen. Im zweiten Fall rückt in jedem Moment nur eine einzige Atomreihe weiter.

Berechnungen haben gezeigt, daß die Festigkeit eines Kristalls bei Annahme einer Verschiebung ohne Vorhandensein von Versetzungen hundertfach größer ist als die im Versuch beobachteten Festigkeitswerte. Schon eine unbedeutende Anzahl von Versetzungen vermag die Festigkeit beträchtlich herabzusetzen.

Freilich handeln wir uns sofort die nächste Schwierigkeit ein. Wie aus dem Bild hervorgeht, wird die Versetzung durch die angelegte Kraft aus dem Kristall „verscheucht“. Mit Zunahme des Verformungsgrades muß der Kristall demnach immer fester werden, um schließlich, wenn die letzte Versetzung entfernt ist, in Übereinstimmung mit der Festigkeitstheorie die hundertfach größere Festigkeit des idealen regelmäßigen Kristalls zu erreichen. Gewiß, mit zunehmendem Verformungsgrad erfährt der Kristall tatsächlich eine Verfestigung, jedoch längst nicht auf das Hundertfache. Retter in der Not sind die Schraubenversetzungen. Es ist nämlich gar nicht so einfach (wir haben auf ein Bild verzichtet, da sich der Sachverhalt nur schwierig zeichnerisch verdeutlichen läßt), Schraubenversetzungen aus dem Kristall zu „verjagen“. Außerdem kann die Verschiebung des Kristalls mit Hilfe beider Versetzungstypen erfolgen. Die Versetzungstheorie erklärt die Besonderheiten der Erscheinungen im Zusammenhang mit Verschiebungen von Kristallflächen zufriedenstellend. Die Bewegung einer Störstelle im Kristall ist es, was die plastische Verformung von Kristallen nach unseren heutigen Auffassungen ausmacht.

Härte

Festigkeit und Härte gehen nicht Hand in Hand. Ein Seil, ein Stück Tuch oder ein Seidenfaden können eine sehr hohe Festigkeit besitzen, und nur unter großer Span-

nung gelingt es, sie zu zerreißen. Niemand wird jedoch auf die Idee kommen, daß Seil oder Tuch harte Werkstoffe sind. Beim Glas verhält es sich umgekehrt: Seine Festigkeit ist gering, und doch ist es ein harter Werkstoff.

Der Härtebegriff, den man in der Technik benutzt, ist der Alltagserfahrung entlehnt. Härte bedeutet soviel wie Eindringwiderstand. Ein Körper ist hart, wenn er sich nur schwer ritzen läßt bzw., wenn es schwer ist, einen Abdruck zu hinterlassen. Diese „Definitionen“ können etwas nebelhaft erscheinen. Wir sind es gewöhnt, physikalische Begriffe durch Zahlen auszudrücken. Wie ist es bei der Härte?

Die Mineralogen bedienen sich schon lange in der Praxis eines primitiven, aber sehr nützlichen Verfahrens.

Zehn bestimmte Minerale werden in einer Reihe angeordnet. An erster Stelle steht der Diamant, darauf folgt der Korund, dann kommen Topas, Quarz, Feldspat, Apatit, Flußspat, Kalkspat, Gips und Talk. Diamant ritzt alle hier aufgezählten Minerale, doch ist kein einziges von ihnen imstande, Diamant zu ritzen, was bedeutet, daß Diamant das härteste Mineral ist. Die Härte von Diamant wird gleich 10 gesetzt. Auf den Diamant folgt der Korund, der seinerseits härter ist als alle sich daran anschließenden Minerale, er erhielt die Härtezahl 9. Die Zahlen 8, 7 und 6 sind dem Topas, dem Quarz bzw. dem Feldspat in analoger Weise zugeordnet. Ein Mineral kann alle Minerale mit niedrigeren Härtezahlen ritzen. Talk, das Mineral mit der geringsten Härte, hat die Härte 1.

Die „Messung“ der Härte mit Hilfe dieser Skala besteht darin, jene Stelle ausfindig zu machen, an die ein betrachtetes Mineral innerhalb der Reihe der zehn Vergleichsminerale gehört.

Kann ein unbekanntes Mineral durch Quarz geritzt

werden, ist aber selbst imstande, Feldspat zu ritzen, dann beträgt seine Härte 6,5*.

In der Metallprüfung benutzt man ein anderes Härtebestimmungsverfahren. Zu diesem Zweck wird eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser mit der Kraft 3000 N in den zu prüfenden Werkstoff gedrückt. Das Verhältnis der Prüfkraft zur Oberfläche des Eindrucks ergibt die Brinell-Härte bzw. Kugeldruckhärte. Ritzhärte und Kugeldruckhärte entsprechen einander nicht. Es kann vorkommen, daß ein Werkstoff eine größere Ritzhärte hat als ein anderer, aber eine geringere Kugeldruckhärte aufweist als dieser. So gibt es also keinen universellen Härtebegriff, der vom Meßverfahren unabhängig wäre. Darum gehört der Härtebegriff zu den technischen, nicht zu den physikalischen Begriffen.

Schallschwingungen und Wellen

Über Schwingungen haben wir bereits berichtet. Wie ein Pendel oder eine Kugel an der Feder schwingt und welchen Gesetzmäßigkeiten die Schwingungen einer Seite unterliegen — diesen Fragen war ein Kapitel des ersten Bands gewidmet. Wir untersuchten damals nicht, was in der Luft oder einem anderen Medium stattfindet, wenn ein darin befindlicher Körper schwingt. Das Medium kann natürlich von den Schwingungen nicht unberührt bleiben. Der schwingende Gegenstand stößt die Luft an und bringt die Luftteilchen aus ihrer ursprünglichen Lage. Dieser Einfluß kann natürlich nicht allein auf die unmittelbar angrenzenden Luftschichten beschränkt bleiben. Der Körper drückt die unmittelbar angrenzende

* Die hier beschriebene Härte, die sogenannte „Ritzhärte“, führte F. Mohs (1773 bis 1839) ein; die Härteskala wird als Mohs-Skala und die Minerale als Mohs-Standards bezeichnet. Außer der Mohs-Härte gibt es noch die Brinell-Härte, die Rockwell-Härte, die Vickers-Härte u. a.

Schicht zusammen, diese drückt auf die nächste, und so werden Schicht um Schicht, Teilchen um Teilchen und schließlich die ganze Luft in der Umgebung in Bewegung versetzt. Wir sagen, die Luft sei zum Schwingen angeregt worden, bzw. in der Luft finden Schallschwingungen statt.

Wenn wir die Schwingungen eines Mediums als Schallschwingungen bezeichnen, so heißt dies nicht, daß wir alle Schallschwingungen auch hören. Die Physik benutzt den Begriff „Schallschwingungen“ in einem weiterreichenden Sinn. Welche Schallschwingungen wir wirklich hören, davon wird später die Rede sein.

Von der Luft sprechen wir nur deshalb, weil der Schall meist durch Luft übertragen wird. Natürlich hat die Luft keine wie auch immer gearteten besonderen Eigenschaften, die ihr das ausschließliche Recht sichern, Schallschwingungen auszuführen. Schallschwingungen entstehen vielmehr in jedem Medium, sofern es nur kompressibel ist. Da in der Natur jedoch keine inkompressiblen Körper existieren, können also die Partikeln jedes beliebigen Materials in Schallschwingungen geraten. Die Lehre von den Schallschwingungen wird als Akustik bezeichnet.

Bei Schallschwingungen bleibt jede Luftpartikel im Mittel an ihrem Platz; sie führt nur Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Im einfachsten Fall kann eine Luftpartikel harmonische Schwingungen ausführen, die, wie Sie sich wohl erinnern, sinusförmig sind. Eine Sinusschwingung ist durch die größte Auslenkung aus der Ruhelage, also durch die Amplitude sowie durch die Schwingungsperiode, d. h. die Zeit, gekennzeichnet, die für die Ausführung einer vollständigen Schwingung aufgewendet wird.

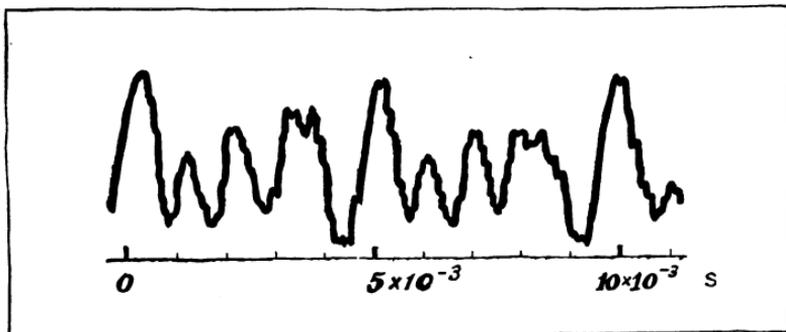
Zur Beschreibung der Eigenschaften von Schallschwingungen verwendet man meist den Begriff der Schwingungsfrequenz, seltener die Periodendauer. Die

Frequenz $f = \frac{1}{T}$ ist die reziproke Größe der Periodendauer.

Die Einheit der Frequenz ist s^{-1} oder Hz (Hertz). Beträgt die Frequenz einer Schwingung $100 s^{-1}$, dann heißt das, daß eine Luftpartikel im Verlauf einer Sekunde hundert vollständige Schwingungen ausführt. Da man es in der Physik sehr oft mit Frequenzen zu tun hat, die sehr viel größer als ein Hertz sind, werden die Maßeinheiten Kilohertz ($1 \text{ kHz} = 10^3 \text{ Hz}$) und Megahertz ($1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz}$) verwendet.

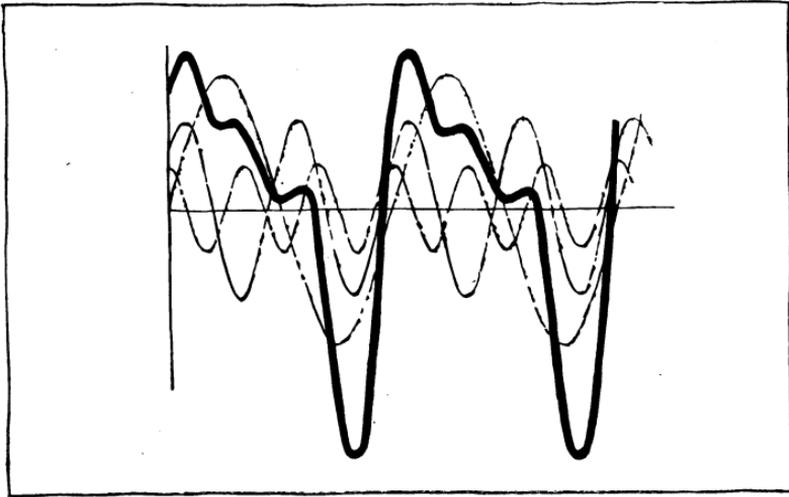
Beim Durchgang durch die Gleichgewichtslage erreicht die Geschwindigkeit einer schwingenden Partikel ihr Maximum. An der jeweils größten Auslenkung hingegen ist die Geschwindigkeit natürlich Null. Wir hatten bereits gesagt, daß die Änderung der Schwingungsgeschwindigkeit ebenfalls harmonisch verläuft, wenn dies für die Auslenkung einer Partikel gilt. Bezeichnet man die Amplitude mit s_0 und die Geschwindigkeit mit v_0 , so gilt $v_0 = \frac{2\pi s_0}{T}$ oder $v_0 = 2\pi f s_0$. Ein lautes Gespräch versetzt Luftpartikeln in Schwingungen, deren Amplitude nur einige millionstel Zentimeter beträgt. Der Amplitudenwert der Geschwindigkeit liegt dann in der Größenordnung von $0,02 \text{ cm/s}$.

Eine andere wichtige physikalische Größe, die sich abhängig von Auslenkung und Geschwindigkeit der Partikeln ändert, ist der sogenannte Schalldruck. Die Schallschwingung der Luft besteht aus einer periodischen Folge von Verdichtungen und Verdünnungen an jedem Punkt des Mediums. Dabei ist der Luftdruck an jedem betrachteten Ort einmal größer und einmal kleiner als bei Abwesenheit von Schall. Dieser Über- bzw. Unterdruck wird als Schalldruck bezeichnet. Der Schalldruck macht nur einen ganz geringen Anteil am normalen Luftdruck aus. Bei einer lauten Unterhaltung entspricht die Schalldruckamplitude ungefähr einem tausendstel Mil-

**Bild 6.9.**

libar. Der Schalldruck ist der Schwingungsgeschwindigkeit einer Partikel direkt proportional, wobei das Verhältnis dieser beiden physikalischen Größen zueinander nur von den Eigenschaften des Mediums abhängt. In Luft beispielsweise entspricht einem Schalldruck von 10 mbar eine Schwingungsgeschwindigkeit von 0,025 cm/s.

Eine sinusförmig schwingende Saite versetzt auch die Luftpartikeln in harmonische Schwingung. Geräusche und musikalische Akkorde bewirken ein weitaus komplizierteres Bild. In Bild 6.9. ist die Aufzeichnung von Schallschwingungen dargestellt, und zwar als Abhängigkeit des Schalldrucks von der Zeit. Diese Kurve zeigt wenig Ähnlichkeit mit der Sinuskurve. Es zeigt sich jedoch, daß man jede noch so komplizierte Schwingung durch Überlagerung einer mehr oder weniger großen Anzahl von Sinusschwingungen mit unterschiedlichen Amplituden und Frequenzen darstellen kann. Die einfachen Schwingungen stellen das Spektrum der komplizierten Schwingung dar. In Bild 6.10. ist ein einfaches Beispiel der Addition mehrerer Sinusschwingungen dargestellt.

**Bild 6.10.**

Wenn sich der Schall augenblicklich, also unverzögert, ausbreiten würde, müßten alle Luftpartikeln wie eine einzige Partikel schwingen. Doch der Schall breitet sich nicht augenblicklich aus, und die Luftvolumina, die auf der Ausbreitungslinie liegen, geraten nacheinander in Bewegung. Sie werden gewissermaßen von einer Welle erfaßt, die von einer Quelle ausgeht. Es ist genau so, als wenn ein Holzstückchen ruhig auf der Wasseroberfläche liegt, so lange, bis die kreisförmigen Wasserwellen, hervorgerufen durch einen ins Wasser geworfenen Stein, dieses Holzstückchen erfassen und in Schwingung versetzen.

Wir wollen nun eine bestimmte schwingende Partikel ins Auge fassen und ihr Verhalten mit der Bewegung anderer Partikeln vergleichen, die auf der gleichen Schallausbreitungslinie liegen. Ihre Nachbarpartikel wird ein wenig später in Schwingung geraten, die nächstfolgende

Partikel noch später. Die Verzögerung nimmt immer mehr zu, bis wir schließlich auf eine Partikel treffen, die um eine ganze Periode „hinterherhinkt“ und darum im gleichen Takt mit der Ausgangspartikel schwingt. Man könnte den Vorgang mit einem überrundeten Läufer vergleichen, der gleichzeitig mit dem Sieger durchs Ziel geht. In welchem Abstand werden wir auf einen Punkt treffen, der im gleichen Takt mit dem Ausgangspunkt schwingt? Dieser Abstand λ ist, wie man leicht sieht, das Produkt aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls c und der Schwingungsperiode T . Man bezeichnet die Entfernung λ als Wellenlänge: $\lambda = cT$.

Jeweils im Intervall λ treffen wir auf Punkte, die im gleichen Takt schwingen. Punkte im Abstand $\frac{\lambda}{2}$ führen relativ zueinander Bewegungen aus, wie sie ein senkrecht zu einem Spiegel schwingender Gegenstand relativ zu seinem Spiegelbild vollzieht.

Stellt man die Auslenkung (oder die Geschwindigkeit oder auch den Schalldruck) an allen Punkten dar, die auf der Ausbreitungslinie von harmonischem Schall liegen, so entsteht wiederum eine Sinuskurve.

Man darf die grafischen Darstellungen von Wellenbewegungen und Schwingungen nicht miteinander wechseln. Die Bilder 6.11. und 6.12. sind einander sehr ähnlich, doch während im ersten Fall auf der Abszisse die Entfernung aufgetragen ist, handelt es sich im zweiten Fall um die Zeit. In Bild 6.11. haben wir die zeitliche Abwicklung der Schwingung, in Bild 6.12. dagegen die „Momentaufnahme“ einer Welle. Aus dem Vergleich beider Bilder geht hervor, daß man die Wellenlänge auch als räumliche Periode der Welle bezeichnen könnte: Der Rolle von T in der Zeit entspricht im Raum die Größe λ .

Im Bild der Schallwelle sind die Auslenkungen der Partikeln auf der Ordinate abgetragen, während die

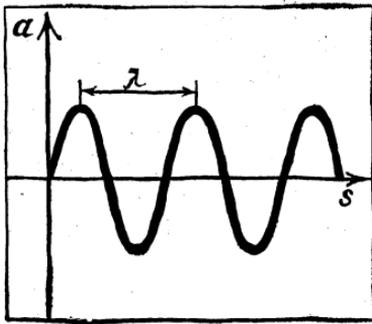


Bild 6.11.

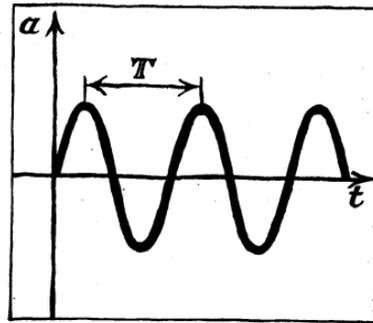


Bild 6.12.

Ausbreitungsrichtung der Welle, in deren Verlauf die Entfernung gemessen wird, der Abszisse entspricht. Dies könnte den irrigen Gedanken zur Folge haben, daß die Auslenkung der Partikeln senkrecht durch Ausbreitungsrichtung der Welle erfolgt. In Wirklichkeit schwingen die Luftpartikeln stets in Ausbreitungsrichtung des Schalls. Man bezeichnet solche Wellen als Longitudinalwellen.

Licht breitet sich unvergleichlich viel schneller aus als Schall; man kann praktisch von augenblicklicher Ausbreitung sprechen. Blitz und Donner entstehen zum gleichen Zeitpunkt, doch während wir den Blitz im Augenblick seiner Entstehung sehen, erreicht uns der Schall des Donners nur mit der Schallgeschwindigkeit, die in Luft etwa 330 m/s beträgt. Wenn man den Donner hört, ist die Gefahr des Blitzschlags schon vorüber.

Kennt man die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls, kann man in der Regel auch die Entfernung eines Gewitters bestimmen. Beträgt der zeitliche Abstand zwischen Blitz und Donner 12 s, ist das Gewitter 4 km von uns entfernt.

Die Schallgeschwindigkeit in Gasen ist ungefähr gleich der mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Sie ist unabhängig von der Gasdichte, und sie ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional. Flüssigkeiten leiten den Schall schneller als Gase. In Wasser breitet sich Schall mit 1450 m/s aus, d. h. 4,5mal so schnell wie in Luft. Noch größer ist die Schallgeschwindigkeit in Festkörpern; in Eisen beträgt sie beispielsweise ≈ 6000 m/s.

Wenn der Schall aus einem Medium in ein anderes übergeht, ändert sich seine Ausbreitungsgeschwindigkeit. Gleichzeitig tritt aber eine andere interessante Erscheinung auf: die teilweise Reflexion des Schalls an der Grenzschicht zwischen beiden Medien. Wie groß der reflektierte Schallanteil ist, hängt hauptsächlich vom Dichteverhältnis ab. Trifft Schall, der sich in der Luft ausbreitet, auf Festkörper- bzw. Flüssigkeitsoberflächen, oder geht der Schall aus dichtem Medium in Luft über, so wird er nahezu vollständig reflektiert. Beim Schallübergang aus Luft in Wasser oder, umgekehrt, aus Wasser in Luft gelangt nur etwa ein Tausendstel der Schallstärke in das jeweils andere Medium. Haben beide Medien eine große Dichte, dann kann das Verhältnis zwischen durchtretendem und reflektiertem Schall auch relativ klein sein. Beim Übergang Wasser — Stahl oder Stahl — Wasser werden 87 % des Schalls reflektiert, während 13 % aus dem einen Medium in das andere übergehen.

Die Schallreflexion wird in großem Umfang für Navigationszwecke genutzt. Auf dieser Erscheinung beruht der Aufbau eines Tiefenmeßgeräts, des Echolots. An der einen Seite des Schiffs wird unter Wasser eine Schallquelle angebracht (Bild 6.13). Die Schallquelle erzeugt Schallimpulse, die sich im Wasser ausbreiten und vom Meeresboden oder auch vom Grund eines Flusses reflektiert werden; so gelangt ein Teil des Schalls zum Schiff zurück, wo er durch hochempfindliche Geräte

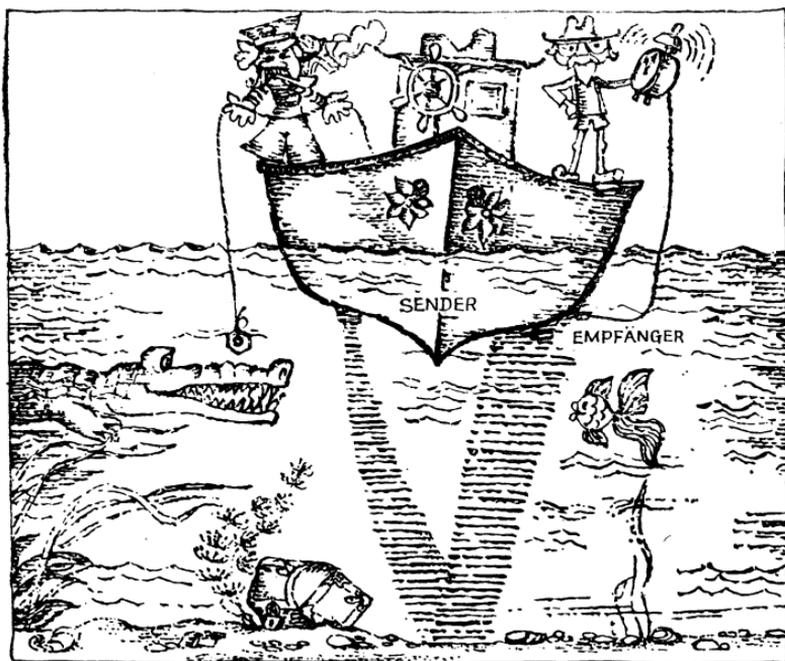


Bild 6.13.

aufgefangen wird. Die Laufzeit des Schalls wird genau gemessen. Da die Schallgeschwindigkeit im Wasser bekannt ist, läßt sich die Wassertiefe durch eine einfache Umrechnung genau ermitteln.

Wenn man den Schallstrahl nicht nach unten, sondern nach vorn oder zur Seite richtet, kann man mit seiner Hilfe bestimmen, ob es in der Nähe des Schiffs nicht möglicherweise gefährliche Riffe oder tief im Wasser liegende Eisberge gibt.

Alle Luftpartikeln in der Umgebung eines schallaus-sendenden Körpers befinden sich im Schwingungszu-

stand. Wie wir im ersten Band festgestellt haben, besitzt ein sinusförmig schwingender Massepunkt eine ganz bestimmte konstante Gesamtenergie. Wenn der schwingende Punkt die Gleichgewichtslage passiert, erreicht seine Geschwindigkeit ihr Maximum. Da die Auslenkung des Punkts in diesem Augenblick gleich Null ist, liegt die gesamte Energie als kinetische Energie vor:

$$W_k = \frac{mv_{\max}^2}{2}.$$

Demnach ist die Gesamtenergie dem Quadrat des Amplitudenwertes der Schwingungsgeschwindigkeit proportional.

Das gilt auch für Luftpartikeln, die in einer Schallwelle schwingen. Eine „Luftpartikel“ ist jedoch etwas unbestimmtes. Deshalb bezieht man die Schallenergie auf eine Volumeneinheit. Die so erhaltene Größe kann man als Energiedichte des Schalls bezeichnen.

Da die Masse einer Volumeneinheit zahlenmäßig der Dichte ρ entspricht, erhalten wir die Dichte der Schallenergie zu

$$w = \frac{\rho v_{\max}^2}{2}.$$

Wir haben weiter oben von einer anderen wichtigen physikalischen Größe gesprochen, die mit der gleichen Frequenz wie die Geschwindigkeit sinusförmige Schwingungen ausführt. Gemeint ist der Schalldruck bzw. Schallwechseldruck. Da beide Größen, d. h. Schallgeschwindigkeit und Schalldruck, einander proportional sind, können wir sagen, daß die Energiedichte dem Quadrat des Amplitudenwertes für den Schalldruck proportional ist.

Die Geschwindigkeitsamplitude der Schallschwingung bei einer lauten Unterhaltung beträgt 0,02 cm/s. 1 cm³ Luft hat eine Masse von rund 0,001 g. Somit ist die Energie-

dichte gleich

$$\frac{1}{2} \cdot 10^{-10} \cdot (0,02)^2 \text{ J/cm}^3 = 2 \cdot 10^{-14} \text{ J/cm}^3.$$

Eine schwingende Schallquelle strahlt Schallenergie in die Luft ihrer Umgebung ab. Der schallerzeugende Körper „verströmt“ gewissermaßen Energie. Jede senkrecht zur Schallausbreitungslinie angeordnete Fläche wird in jeder Sekunde von einer bestimmten Energiemenge durchflossen. Man bezeichnet diese Größe als den Energiestrom, der den betreffenden Querschnitt passiert. Betrachtet man einen Querschnitt der Fläche 1 cm^2 , dann bezeichnet man die durch diesen Querschnitt fließende Energiemenge als Schallintensität.

Es ist leicht einzusehen, daß sich die Schallintensität I als Produkt aus der Energiedichte w und der Schallgeschwindigkeit c ergibt. Stellen wir uns einen kleinen Zylinder von 1 cm Höhe und 1 cm^2 Grundfläche vor, dessen Erzeugenden parallel zur Ausbreitungsrichtung des Schalls verlaufen. Die im Inneren dieses Zylinders enthaltene Energie w verläßt ihn vollständig nach Ablauf der Zeit $\frac{1}{c}$. Somit wird die betrachtete Fläche je Zeiteinheit von der Energie $w \cdot c$ durchflossen. Es ist so, als bewege sich die Energie mit Schallgeschwindigkeit.

Bei einem lauten Gespräch entspricht die Schallintensität in der Nähe der Gesprächspartner (wenn wir die oben erhaltene Zahl benutzen) ungefähr $6 \cdot 10^{-9} \text{ J} \times \times \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Hörbarer und unhörbarer Schall

Welche Schallschwingungen vermag das menschliche Gehör wahrzunehmen? Der Wahrnehmungsbereich des menschlichen Ohres beschränkt sich auf Schwingungen, die etwa im Intervall von 20 bis 20 000 Hz liegen. Töne

mit großer Frequenz bezeichnen wir als hoch, Töne mit kleiner Frequenz dagegen als niedrig.

Welchen Wellenlängen entsprechen die im Grenzfall noch hörbaren Frequenzen? Da die Schallgeschwindigkeit ungefähr gleich 300 m/s ist, ergibt sich aus der Formel $\lambda = cT = c/v$, daß die Wellenlängen der hörbaren Schall-schwingungen zwischen 15 m für die tiefsten Töne und 3 cm für die höchsten liegen.

Wie „hören“ wir diese Schwingungen eigentlich?

Die Funktion unseres Hörorgans ist bis zum heutigen Tag nicht völlig geklärt. Wir wissen nur, daß sich im Innenohr (und zwar in der sogenannten Schnecke, einem mit Flüssigkeit gefüllten Kanal von einigen Zentimetern Länge) einige tausend empfindliche Nerven befinden, die imstande sind, jene Schallschwingungen wahrzunehmen, die aus der Luft über das Trommelfell an die Schnecke übertragen werden. Abhängig von der Frequenz eines Tons schwingt einmal der eine und ein anderes Mal ein anderer Teil der Schnecke besonders stark. Obwohl die empfindlichen Nerven im Verlauf der Schnecke so dicht angeordnet sind, daß stets eine große Anzahl davon erregt wird, vermag der Mensch (auch Tiere), besonders in der Kindheit, Frequenzänderungen um verschwindend geringe Bruchteile (wenige Tausendstel) zu unterscheiden. Die Ursache kennt bisher niemand genau. Man weiß lediglich, daß die Analyse der von der Vielzahl einzelner Nerven eingehenden Reize im Gehirn von entscheidender Bedeutung ist. Bis heute ist es auch noch nicht gelungen, ein mechanisches Modell zu entwickeln, das bei analoger Konstruktion Schallfrequenzen so gut wie das menschliche Ohr unterscheiden kann.

Die Schallfrequenz 20 000 Hz ist die Grenze, oberhalb derer das menschliche Ohr mechanische Schwingungen des Mediums nicht mehr wahrnimmt. Schwingungen noch höherer Frequenz lassen sich durch verschiedene Verfahren erzeugen; sie sind nicht mehr mit dem Ohr wahr-

nehmbar, werden jedoch von technischen Geräten registriert. Aber nicht Geräte allein sind imstande, solche Schwingungen aufzuzeichnen. Viele Tiere, wie Fledermäuse, Bienen, Wale und Delphine (die Größe der Tiere ist dabei unbedeutend), können mechanische Schwingungen mit einer Frequenz bis 100 000 Hz wahrnehmen.

Heute lassen sich Schwingungen mit einer Frequenz bis zu einer Milliarde Hertz erzeugen. Obwohl sie unhörbar sind, bezeichnet man sie als Ultraschallschwingungen, um ihre Verwandtschaft mit dem Schall zu betonen. Ultraschall höchster Frequenz wird mit Hilfe von Quarzplättchen erzeugt. Als Werkstoff zur Herstellung dieser Plättchen dienen Quarzmonokristalle.

7. Umwandlung von Molekülen

Chemische Reaktionen

Die Physik ist das Fundament aller Naturwissenschaften und kann daher nicht von der Chemie, der Geologie, Meteorologie, Biologie usw. getrennt werden. Die Grundgesetze der Natur sind letztlich Gegenstand der Physik. Die Lehre vom Stoffaufbau ist zum Beispiel ein untrennbarer Bestandteil der Physik. So ist es kein Zufall, wenn es Bücher über Geophysik, Biophysik, physikalische Chemie, Bauphysik usw. gibt. In diesem Buch nun, das die Grundgesetze der Natur behandelt, wollen wir auch einige Worte über chemische Reaktionen verlieren.

Strenggenommen beginnt die Chemie dort, wo Moleküle zerbrechen, wo sich aus zwei Molekülen eins bildet oder wo beim Zusammenstoß zweier Moleküle zwei andere entstehen. Hat sich die chemische Zusammensetzung der an einem derartigen Ereignis beteiligten Körper im Zeitraum zwischen Beginn und Ende der betrachteten Erscheinung verändert, muß eine Reaktion stattgefunden haben.

Chemische Reaktionen können „von selbst“, d. h. infolge der Molekülbewegungen eintreten, wie sie bei der betrachteten Temperatur nun einmal vorliegen. So sagt man beispielsweise: „Der Stoff zersetzt sich.“ Das bedeutet, daß die Schwingungen der Atome in den Molekülen des betreffenden Stoffs dazu führen, daß die Bindungen zwischen den Atomen zerreißen und das Molekül auseinanderfällt.

Meist sind chemische Reaktionen das Ergebnis von Molekülzusammenstößen. Metall ist verrostet. Eine che-

mische Reaktion hat stattgefunden: Ein Metallatom und ein Wassermolekül trafen aufeinander, und das Oxid entstand. Gibt man in ein Glas mit Wasser eine Prise Zitronensäure und etwas Natriumkarbonat, so setzt eine stürmische Gasentwicklung ein. Durch den Zusammenstoß dieser beiden Moleküle sind neue Stoffe, darunter auch Kohlendioxid, entstanden, das nun in Gestalt von Gasbläschen aus dem Wasser entweicht.

Der spontane Zerfall von Molekülen und der Zusammenstoß von Molekülen bilden zwei Ursachen chemischer Reaktionen.

Chemische Reaktionen können aber auch andere Ursachen haben. Ärgerlich betrachten Sie einen Anzug, den Sie im Urlaub im Süden anhatten. Der Stoff ist ausgebleicht oder verschossen, wie man auch sagt. Unter dem Einfluß der Sonnenstrahlung kam es zu einer chemischen Umsetzung des Farbstoffs, der zum Färben des Stoffs verwendet worden ist.

Reaktionen, die unter Lichteinwirkung ablaufen, heißen fotochemische Reaktionen. Die Wissenschaftler müssen stets durch sehr sorgfältige Versuche klären, welche Ursache im Einzelfall wirklich vorgelegen hat, um nicht die infolge Lichteinwirkung auftretende Erwärmung (die eine Erhöhung der kinetischen Energie der Moleküle zur Folge hat, so daß die Zusammenstöße zwischen ihnen häufiger und mit größerer Kraft erfolgen) und die unmittelbare Wirkung des Lichts „auf einen Haufen zu werfen“, die darin besteht, daß ein Photon die chemische Bindung „zerreißt“.

Unter dem Einfluß des Lichts läuft jene Folge chemischer Reaktionen ab, die als Photosynthese bezeichnet wird und in grünen Pflanzen stattfindet. Dank den fotochemischen Umsetzungen, die in den Pflanzen ablaufen, wird der Kohlenstoffkreislauf in Gang gehalten, ohne den es kein Leben gäbe.

Eine Zerstörung chemischer Bindungen, die bei den verschiedenen chemischen Reaktionen entscheidend ist, kann auch durch andere energiereiche Partikeln (Elektronen, Protonen usw.) erfolgen.

Chemische Reaktionen können sowohl unter Wärmeaufnahme als auch unter Wärmefreisetzung ablaufen. Was bedeutet dies in der Sprache der Moleküle? Sind zwei langsame Moleküle aufeinandergetroffen und daraus zwei schnelle Moleküle entstanden, so ist Wärme freigesetzt worden. Wir wissen ja, daß jede Temperaturerhöhung einer Beschleunigung der Moleküle äquivalent ist. Zu diesen Reaktionen gehören die Verbrennung und die Explosion, wovon später die Rede sein wird.

Nun müssen wir den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit in die Sprache der Moleküle übersetzen. Jeder weiß, daß es Reaktionen gibt, die „in einem Augenblick“ stattfinden (zum Beispiel Explosionen), während andere Umsetzungen Jahre beanspruchen. Wir wollen wiederum solche Reaktionen betrachten, in deren Verlauf zwei Moleküle zusammenstoßen und zwei andere Moleküle gebildet werden. Folgende Annahme kommt der Wahrheit sehr nahe. Wichtig ist erstens die Stoßenergie, die ausreicht, damit die Moleküle zerbrechen und sich umstrukturieren; zweitens, ob zwei Moleküle unter jedem beliebigen „Angriffswinkel“ aufeinanderstoßen können oder nur ganz bestimmte Winkel möglich sind, damit es zu einer Reaktion kommt.

Die kleinste Energie, die für das Einsetzen einer Reaktion erforderlich ist, heißt Aktivierungsenergie. Sie spielt im Reaktionsverlauf die Hauptrolle. Wichtig ist weiterhin der Anteil „gelungener“ Zusammenstöße von Partikeln mit der betreffenden Energie.

Wie eine chemische Reaktion unter Wärmefreisetzung abläuft, ist als Modell in Bild 7.1. dargestellt. Die Kugel wird „bergauf“ gerollt, überwindet die Barriere und rollt dann hinunter. Da das ursprüngliche Niveau über dem

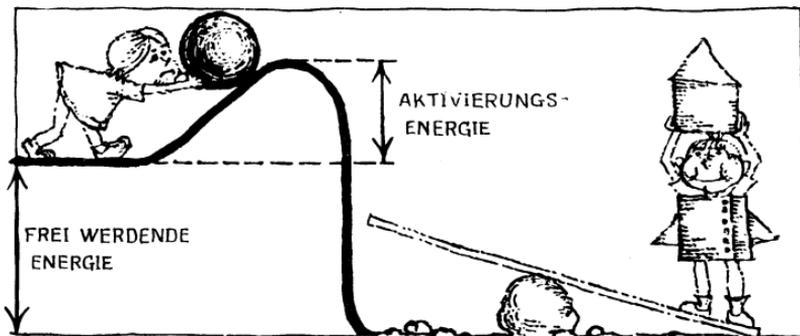


Bild 7.1.

Endniveau liegt, wird insgesamt weniger Energie verbraucht als freigesetzt.

Dieses Modell ist eine gute Veranschaulichung für die Ursache der scharf ausgeprägten Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen. Ist die Temperatur niedrig, dann reicht die „Geschwindigkeit der Kugel“ nicht aus, um „den Gipfel des Berges“ zu erreichen. Mit wachsender Temperatur nimmt die Anzahl von Kugeln, die den „Berg“ überwinden, immer mehr zu. So ist die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen sehr stark temperaturabhängig. In der Regel bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 K auch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das Zwei- bis Vierfache. Vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur um 10 K beispielsweise auf das Dreifache, dann bewirkt eine Temperaturerhöhung um 100 K bereits eine Zunahme auf das $3^{10} \approx$ Sechzigtausendfache; 200 K bewirken eine Zunahme um den Faktor $3^{20} \approx 4 \cdot 10^9$, und 500 K entsprechen einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 3^{50} -, d. h. auf das

10^{24} fache. So ist es nicht erstaunlich, wenn eine bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit normaler Geschwindigkeit ablaufende Reaktion bei Zimmertemperatur überhaupt nicht stattfindet.

Verbrennung und Explosion

Damit die Verbrennung einsetzt, muß man bekanntlich ein brennendes Streichholz an den brennbaren Gegenstand halten. Aber auch das Streichholz entzündet sich nicht von selbst, sondern muß erst an der Streichholzschachtel angestrichen werden. Wir sehen also, daß eine vorherige Erwärmung die Voraussetzung für den Beginn chemischer Reaktionen dieser Art ist. Das „Anzünden“ bedeutet praktisch die Erzeugung der für die Reaktion erforderlichen Temperatur. Im Anschluß daran wird die benötigte Temperatur bereits durch die freigesetzte Reaktionswärme aufrechterhalten.

Die anfängliche lokale Erwärmung muß ausreichen, damit die bei der Reaktion freigesetzte Wärme größer ist als die in die kalte Umgebung abgegebene Wärme. Jede Reaktion dieser Art hat daher ihren Flammpunkt oder, wie man auch sagt, ihre Zündtemperatur. Holz zum Beispiel entzündet sich bei $610\text{ }^{\circ}\text{C}$, Benzin bei etwa $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weißer Phosphor bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Verbrennung von Holz, Kohle oder Erdöl ist nichts anderes als die chemische Reaktion der in den genannten Stoffen enthaltenen Verbindungen mit dem Luftsauerstoff. Darum setzt jede derartige Reaktion an der Oberfläche des betreffenden Stoffs ein. Solange die äußere Schicht nicht abgebrannt ist, kann die darunterliegende nicht an der Verbrennung teilnehmen. Daraus erklärt sich auch die relative Langsamkeit der Verbrennung, die sich in der Praxis leicht nachprüfen läßt. Zerkleinert man den Brennstoff, so läßt sich die Verbrennungsgeschwindigkeit beträchtlich steigern.

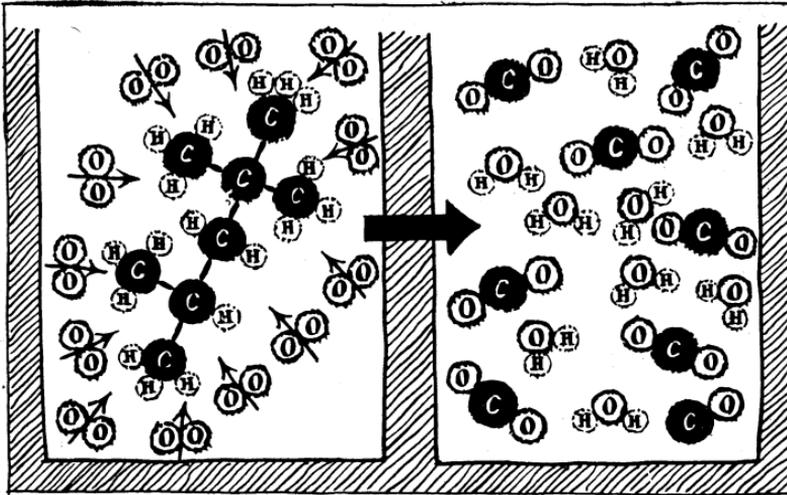


Bild 7.2.

In vergleichbarer Weise wird der Kraftstoff im Vergaser eines Verbrennungsmotors fein verteilt und mit Luft vermischt. Als Kraftstoff verwendet man in Verbrennungskraftmaschinen allerdings keine Kohle, sondern kompliziertere Stoffe, zum Beispiel Benzin, das ein Stoffgemisch darstellt. Ein Molekül eines in Benzin enthaltenen Stoffs ist in Bild 7.2. links dargestellt; es besteht aus 8 Kohlenstoffatomen und 18 Wasserstoffatomen, die so untereinander verbunden sind, wie es das Bild zeigt. Im Verbrennungsverlauf ist dieses Molekül Zusammenstoßen mit Sauerstoffmolekülen ausgesetzt, wobei es zerstört wird. Die Kräfte, die in diesem Molekül zwei Kohlenstoffatome einerseits und ein Kohlenstoff- und ein Wasserstoffatom andererseits verbinden, sowie die Kräfte, die zwei Sauerstoffatome zu einem Sauerstoffmolekül vereinigen, können der stärkeren „Affinität“, wie die Chemiker sagen, zwischen Sauerstoff-

atomen einerseits und Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatomen andererseits widerstehen. Deshalb werden die ursprünglichen Bindungen zwischen den Atomen im Molekül zerstört. Die Atome gruppieren sich um und lassen neue Moleküle entstehen. Diese neuen Moleküle sind die Verbrennungsprodukte. Wie Bild 7.2. rechts zeigt, handelt es sich im vorliegenden Fall um Kohlendioxid und Wasser. Das Wasser ist dabei dampfförmig.

Ganz anders liegen die Dinge, wenn kein Luftsauerstoff benötigt wird, sondern alle Reaktionspartner im Reaktionsgemisch enthalten sind. Ein Beispiel dafür bildet das sogenannte Knallgas, ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis. Die Reaktion läuft hier nicht von der Oberfläche her, sondern findet im Innern des Gemisches statt. Anders als im Fall der Verbrennung wird alle im Reaktionsverlauf frei werdende Energie fast augenblicklich abgegeben. Infolgedessen kommt es zu einem plötzlichen Druckanstieg: Es findet eine Explosion statt. Knallgas brennt nicht, es explodiert.

Ein explosionsfähiger Stoff muß somit alle für die Reaktion erforderlichen Atome oder Moleküle enthalten. Keine Frage, daß sich explosionsfähige Gasgemische herstellen lassen. Es gibt aber auch feste Explosivstoffe. Sie heißen definitionsgemäß Explosivstoffe, weil sie alle Atome erhalten, die für die Wärme und Licht liefernde chemische Reaktion erforderlich sind.

Häufig ist die bei einer Explosion ablaufende chemische Reaktion eine Zerfallsreaktion, in deren Verlauf Moleküle in Bruchstücke aufgespalten werden. In Bild 7.3. ist das Beispiel einer Explosionsreaktion dargestellt, nämlich die Aufspaltung von Nitroglycerinmolekülen*. Wie man aus dem rechten Teil der Prinzipdarstellung

* Im Buch wird der Begriff „Nitroglycerin“ verwendet. In Übereinstimmung mit der chemischen Nomenklatur lautet die exakte Bezeichnung „Glyzerintrinitrat“. Anm. d. Red.

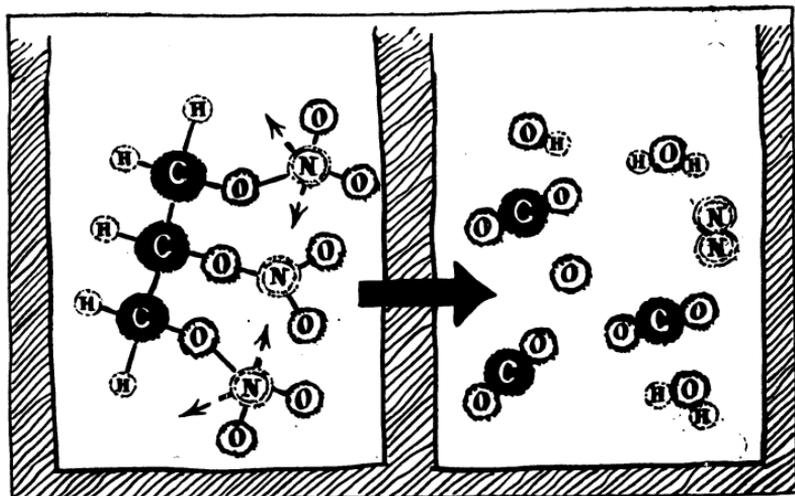


Bild 7.3.

erkennt, entstehen aus dem Ausgangsmolekül Moleküle von Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff. Wir finden also unter den Reaktionsprodukten ganz gewöhnliche Verbrennungsprodukte wieder, nur daß die Verbrennung ohne Beteiligung von Sauerstoffmolekülen aus der Luft erfolgte. Alle für den Verbrennungsvorgang erforderlichen Atome sind bereits im Nitroglycerinmolekül enthalten.

Wie breitet sich die Explosion in einem Explosivstoff, beispielsweise im Knallgas, aus? Wenn man einen Explosivstoff zündet, entsteht eine lokale Erhitzung. Die Reaktion läuft in dem erhitzten Volumen ab. Bei dieser Reaktion wird jedoch Wärme freigesetzt, die durch Wärmeübertragung in angrenzende Schichten des Gemisches übergeht. Diese Wärme reicht aus, damit auch in der angrenzenden Schicht die hier betrachtete Reaktion abläuft. Die nun wiederum freigesetzte Wärmemenge gelangt in die sich anschließende Knallgasschicht, und so

breitet sich die Reaktion im gesamten Gasgemisch mit einer Geschwindigkeit aus, die von der Wärmeübertragungsgeschwindigkeit abhängig ist. Sie liegt in der Größenordnung von 20 bis 30 m/s. Keine Frage, daß es sich hier um einen sehr schnell ablaufenden Vorgang handelt. Ein mit Knallgas gefülltes Rohr von 1 m Länge

explodiert binnen $\frac{1}{20}$ s, während die Verbrennung von Holz oder Stückkohle, die von der Oberfläche her nicht im Gesamtvolumen stattfindet, einige Zentimeter in der Minute beträgt, d. h. nur einige Tausendstel der obengenannten Geschwindigkeit ausmacht.

Trotzdem kann man auch diese Explosion als einen langsam verlaufenden Vorgang bezeichnen, da auch eine andere Explosionsart möglich ist, die in ihrer Geschwindigkeit den obenbeschriebenen Explosionsvorgang um das Mehrhundertfache übertrifft.

Die schnelle Explosion wird durch eine Stoßwelle verursacht. Kommt es in einer Schicht des betrachteten Stoffs zu einer schroffen Druckerhöhung, dann setzt von diesem Ort aus die Ausbreitung einer Front erhöhten Drucks ein. Man spricht von der Ausbreitung einer Stoßwelle. Sie bewirkt einen beträchtlichen Temperatursprung, der von Schicht zu Schicht weitergegeben wird. Diese Temperaturerhöhung wird ihrerseits zur Ursache der Explosionsreaktion, und die Explosion bewirkt wiederum eine Drucksteigerung. Sie verursacht so die Aufrechterhaltung der Stoßwelle, deren Intensität sonst mit zunehmender Ausbreitung rasch abfallen würde. Die Stoßwelle verursacht also die Explosion, während die Explosion ihrerseits zur Aufrechterhaltung der Stoßwelle beiträgt.

Die hier beschriebene Explosionsart heißt Detonation. Da sich eine Detonation im Explosivstoff mit der Geschwindigkeit der Stoßwelle (in der Größenordnung von 1 km/s) ausbreitet, läuft sie in der Tat einige hundert Mal rascher ab als die „langsame“ Explosion.

Welche Stoffe explodieren nun „langsam“ und welche „schnell“? In dieser Form ist die Fragestellung unzulässig. Ein und derselbe Stoff kann je nach den Bedingungen, in denen er sich befindet, sowohl „langsam“ explodieren als auch detonieren, und in manchen Fällen geht die „langsame“ Explosion in eine Detonation über.

Bestimmte Stoffe, so zum Beispiel Jodstickstoff, explodieren bereits bei Berührung mit einem Strohhalme, bei geringfügiger Erwärmung oder auch infolge eines Lichtblitzes. Ein Sprengstoff wie Trotyl explodiert keineswegs, wenn man ihn fallen läßt, ja nicht einmal dann, wenn man einen Gewehrschuß darauf abfeuert. Um Trotyl explodieren zu lassen, bedarf es einer starken Stoßwelle.

Es gibt auch Stoffe, die gegenüber äußeren Einwirkungen noch weniger empfindlich sind. Ein häufig verwendetes Düngemittelgemisch aus Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat galt so lange nicht als explosionsfähig, bis sich 1921 jener tragische Unfall in einem deutschen Chemiewerk in Oppau ereignete. Um das zusammengebackene Düngemittelgemisch zu lockern, benutzte man in den Lagern des Werks Sprengverfahren. Dabei flogen eines Tages das Lager und das ganze Werk in die Luft. Man konnte den Ingenieuren keinen Vorwurf machen: Etwa 20 000 Sprengungen verliefen normal, und nur ein einziges Mal waren die Bedingungen für eine Detonation gegeben.

Stoffe, die nur unter dem Einfluß einer Stoßwelle explodieren, unter gewöhnlichen Bedingungen aber stabil sind und nicht einmal das Feuer fürchten, bieten sehr günstige Voraussetzungen für den Einsatz in der Sprengtechnik. Man bezeichnet sie als brisante Sprengstoffe und kann sie in großen Mengen produzieren und lagern. Zur Zündung brisanter Sprengstoffe benötigt man jedoch sogenannte Initialzündler. Sie sind erforderlich, um die notwendige Stoßwelle zu erzeugen.

Beispiele für Initialsprengstoffe sind Bleiazid oder Knallquecksilber (Quecksilberfulminat). Legt man ein Körnchen Initialsprengstoff auf ein Blech und zündet es, so erfolgt eine Explosion, die ein Loch in das Blech reißt. Die Explosion solcher Stoffe verläuft unter beliebigen Bedingungen stets als Detonation.

Bringt man etwas Bleiazid als Zünder an einem brisanten Sprengstoff an und zündet das Bleiazid, so liefert es eine Stoßwelle, die zur Einleitung der Detonation des brisanten Sprengstoffs ausreicht. In der Praxis verwendet man zu diesem Zweck sogenannte Sprengkapseln (die ein bis zwei Gramm Initialsprengstoff enthalten). Die Sprengkapseln können beispielsweise mit Hilfe einer langen Zündschnur ferngezündet werden; die von der Sprengkapsel ausgehende Stoßwelle bewirkt die Detonation des brisanten Sprengstoffs.

In der Technik müssen gelegentlich Detonationerscheinungen unterdrückt werden. In einem Kfz-Motor laufen unter Normalbedingungen „langsame Explosionen“ eines Benzin-Luft-Gemisches ab. Gelegentlich treten aber auch Detonationen auf. Daß in einem Kfz-Motor systematisch Stoßwellen auftreten, ist natürlich ganz unzulässig, da es die rasche Zerstörung der Zylinderwände und damit den Ausfall des Motors zur Folge hätte.

Das Auftreten von Detonationen im Kfz-Motor wird als „Klopfen“ oder „Klingeln“ bezeichnet. Um das Klopfen von Motoren zu vermeiden bzw. zu verhüten, muß entweder ein besonders hochwertiger Kraftstoff (sogenanntes hochoktaniges Benzin) oder ein Kraftstoff mit einem Zusatz von Antiklopfmitteln verwendet werden; Antiklopfmittel sind Stoffe, die die Entwicklung einer Stoßwelle hemmen. Eines der am häufigsten verwendeten Antiklopfmittel ist Bleitetraäthyl. Bleitetraäthyl ist eine hochgiftige Verbindung, und die Kraftfahrer werden über die erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit sogenanntem „verbleitem“ Benzin belehrt.

Auch Geschützkonstruktionen müssen auf die Vermeidung von Detonationen ausgelegt sein. Beim Abschluß dürfen im Geschützlauf keine Stoßwellen entstehen, sonst würde das Geschütz schon bald ausfallen.

Motoren auf der Basis von Molekülumwandlungen

Der Mensch des 20. Jahrhunderts hat sich daran gewöhnt, daß ihm vielfältige Motoren die Arbeit abnehmen und seine Kräfte vervielfachen.

Im einfachsten Fall ist es von Vorteil, mechanische Energie in — ebenfalls mechanische — Energie anderer Art umzuwandeln. Das klassische Beispiel dafür sind Wind- bzw. Wassermühlen.

In Wasserkraftwerken stellt die Umwandlung der Energie des strömenden Wassers in die umlaufende Bewegung einer Turbine nur eine Zwischenstufe dar. Die Turbine treibt ihrerseits einen Generator an, der Strom liefert. Doch von dieser Form der Energieumwandlung später.

Bald werden auch die letzten Dampfmaschinen endgültig der Vergangenheit angehören. Die Dampflokomotive gewinnt zunehmend an musealem Seltenheitswert. Der Wirkungsgrad von Dampfmaschinen ist einfach zu niedrig.

Das heißt freilich nicht, daß auch die Dampfturbinen außer Gebrauch kommen. Aber auch hier ist die Umwandlung der Energie expandierenden Dampfes in die mechanische Bewegung eines Laufrads nur eine Zwischenstufe. Das Endziel ist auch in diesem Fall die Gewinnung elektrischer Energie.

Was schließlich Flugzeuge und Kraftfahrzeuge betrifft, so wäre ihr Antrieb mit Hilfe einer Dampfmaschine oder einer Dampfturbine offenkundig sinnlos: Die Gesamtmasse des Motors und des Dampferzeugers, bezogen auf

eine Leistungseinheit, z. B. ein Kilowatt, wäre viel zu groß.

Der Einsatz eines separaten Dampferzeugers läßt sich aber auch umgehen. In einer Gasturbine dienen die hochoberhitzten Verbrennungsprodukte eines Kraftstoffs mit großem Heizwert unmittelbar als Arbeitsmedium. In diesen Motoren benutzt der Mensch chemische Reaktionen, d. h. die Umwandlung von Molekülen, zur Energiegewinnung. Daraus ergeben sich auch die wichtigen Vorzüge der Gasturbine im Vergleich zur Dampfturbine, aber auch die großen technischen Schwierigkeiten, die mit der Sicherung des zuverlässigen Gasturbinenbetriebs verbunden sind.

Die Vorzüge liegen auf der Hand: Die Kraftstoffverbrennungskammer ist klein und kann im Turbinengehäuse angeordnet werden; die Verbrennungsprodukte des Kraftstoffgemisches, das beispielsweise aus verdunstetem Kerosin und Sauerstoff besteht, haben eine Temperatur, die der Dampf in einem normalen Dampferzeuger nicht erreichen kann. Der in der Verbrennungskammer einer Gasturbine entstehende sehr intensive Wärmestrom erlaubt die Erzielung eines hohen Wirkungsgrads.

Diese Vorzüge bergen jedoch auch Nachteile. Die stählernen Turbinenschaufeln laufen in einem Gasstrahl, der 1200 °C erreicht und unvermeidlich mit mikroskopisch kleinen Aschepartikeln durchsetzt ist. Man kann sich daher leicht vorstellen, welche hohen Forderungen an Gasturbinenwerkstoffe gestellt werden müssen.

Beim Versuch schließlich, eine Gasturbine mit etwa 150 kW Leistung für den Einsatz in Personenkraftwagen zu konstruieren, stieß man auf sehr eigentümliche Schwierigkeiten: Die Turbine fiel so klein aus, daß die üblichen ingenieurtechnischen Lösungen und die gewohnten Werkstoffe gänzlich untauglich waren. Die technischen Schwierigkeiten werden aber inzwischen zunehmend überwunden. Die ersten Kraftfahrzeuge mit Gasturbinen gibt

es bereits, doch fällt es schwer, eine perspektivische Aussage zu machen.

Weniger Schwierigkeiten bereitete der Einsatz von Gasturbinen im Eisenbahnwesen. Hier haben Gasturbinenlokomotiven bereits Bürgerrecht erworben.

Den entscheidenden Durchbruch hat die Gasturbine jedoch bei gänzlich anderen Motoren erzielt, bei denen sie eine zwar notwendige, aber doch untergeordnete Komponente ist. Gemeint ist das Turbinen-Luftstrahltriebwerk, der gegenwärtig in der strahlgetriebenen Luftfahrt am häufigsten verwendete Triebwerkstyp.

Das Prinzip eines Raketentriebwerks ist höchst einfach: In einer hochfesten Verbrennungskammer wird ein Brennstoffgemisch verbrannt. Man läßt die Verbrennungsprodukte mit außerordentlich hoher Geschwindigkeit (3000 m/s bei der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff und etwas weniger bei anderen Kraftstoffarten) durch eine Düse mit gleichförmig zunehmendem Querschnitt in die der Bewegungsrichtung entgegengesetzte Richtung ausströmen. Selbst relativ kleine Mengen an Verbrennungsprodukten führen bei solchen Geschwindigkeiten einen großen Impuls aus dem Triebwerk ab.

Mit der Entwicklung von Raketentriebwerken blieb die Realisierung von Raumflügen kein Wunschtraum mehr.

Große Verbreitung haben Flüssigkeitstriebwerke gefunden. In die Verbrennungskammer solcher Triebwerke werden bestimmte Mengen Brennstoff (zum Beispiel Äthanol) und Oxydator (gewöhnlich Flüssigsauerstoff) eingespritzt. Das Gemisch verbrennt und erzeugt dabei den erforderlichen Schub. Bei Höhenraketen des Typs V-2 betrug der Schub 260 kN. Jede Rakete wurde mit 8930 kg Brennstoff und Oxydator betankt, die innerhalb von 68 s verbrannten. Diese Zahlen sprechen für sich. Flüssigkeitstriebwerke sind nur für Flüge in große Höhen oder über den Bereich der Erdatmosphäre hinaus zweck-

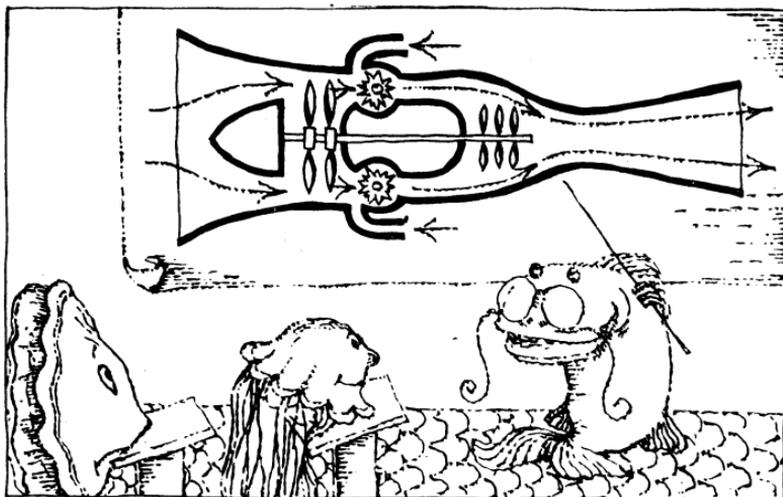


Bild 7.4.

mäßig. Es hätte keinen Sinn, ein Flugzeug, das zum Flug in den unteren Atmosphärenschichten (bis zu einer Höhe von 20 km) bestimmt ist, wo es noch genügend Sauerstoff gibt, mit großen Mengen eines besonderen Oxydators zu betanken. Freilich entsteht nun das Problem, die zur Unterhaltung einer intensiven Verbrennung erforderlichen riesigen Luftmengen in die Verbrennungskammer zu drücken. Die Lösung dieses Problems liegt nahe: Ein Teil der Energie des in der Verbrennungskammer erzeugten Gasstrahls wird zum Antrieb eines Hochleistungskompressors abgegriffen, der die Luft in die Verbrennungskammer drückt.

Welchen Motor man verwenden muß, um auf Kosten der Energie eines hochoberhitzten Gasstrahls Arbeit leisten zu lassen, haben wir bereits gesagt: Es ist die Gasturbine. Das ganze System heißt Turbinenluftstrahltriebwerk (abgekürzt: TL); eine Prinzipdarstellung des TL zeigt

Bild 7.4. Diese Triebwerke haben für Flüge im Geschwindigkeitsbereich von 800 bis 1200 km/h keine Konkurrenten.

Für Flüge über große Entfernungen und mit einer Geschwindigkeit von 600 bis 800 km/h wird auf die Welle des TL zusätzlich eine gewöhnliche Luftschraube montiert. So gelangt man zum Propellerturbinenluftstrahltriebwerk (PTL). Bei Fluggeschwindigkeiten um 2000 km/h und darüber ist der Staudruck der Luft, durch die das Flugzeug dahinschießt, so stark, daß kein Kompressor nötig ist. Dann braucht man natürlich auch keine Gasturbine mehr. So verwandelt sich das Triebwerk in ein Rohr, dessen Querschnitt sich in der Länge verändert und wo die Verbrennung des Kraftstoffs an einem streng definierten Ort erfolgt. Damit kommen wir zum Staustrahltriebwerk. Naturgemäß ist ein Staustrahltriebwerk nicht geeignet, das Flugzeug beim Start vom Boden abheben zu lassen; es wird erst bei sehr hohen Fluggeschwindigkeiten funktionsfähig.

Bei Flügen mit niedrigen Geschwindigkeiten sind Strahltriebwerke wegen des hohen Kraftstoffverbrauchs ungeeignet.

Bei Geschwindigkeiten bis 500 km/h — gleichgültig, ob zu Lande, zu Wasser oder in der Luft — sind es Otto- oder Dieselmotoren, die dem Menschen nach wie vor treue Dienste leisten. Das Hauptbauteil solcher Verbrennungsmotoren ist der Zylinder, in dem sich der Kolben hin und her bewegt. Die hin- und hergehende Bewegung des Kolbens wird mit Hilfe eines Kurbeltriebs in die rotierende Bewegung der Welle umgesetzt (Bild 7.5.).

Die Kolbenbewegung wird über den Pleuel auf die Kurbel übertragen, die Teil der Kurbelwelle ist. Die Bewegung der Kurbel verursacht die Rotation der Welle. Dreht man dagegen an der Kurbelwelle, so verursacht dies eine Pendelbewegung der Pleuel und die Lageänderung des Kolbens im Zylinder.

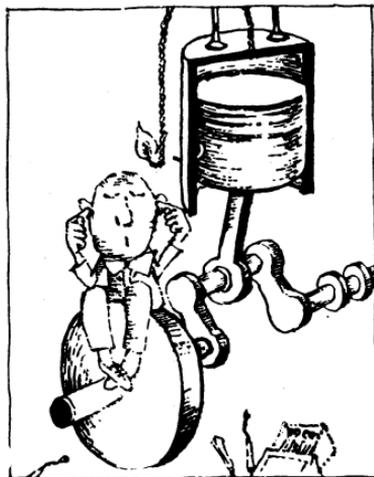


Bild 7.5.

Der Zylinder eines Viertakt-Otto-Motors besitzt ein Ein- und ein Auslaßventil. Um den Motor in Betrieb zu setzen, muß dieser unter Einsatz einer anderen Energiequelle „durchgedreht“ werden. Wenn sich der Kolben abwärts bewegt, ist das Einlaßventil geöffnet. Dabei wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch in den Zylinder gesaugt. Das Einlaßventil ist so mit der Motorwelle gekoppelt, daß es in dem Augenblick schließt, in dem der Kolben seine unterste Grenzlage erreicht.

Dreht man die Welle weiter, so bewegt sich der Kolben wieder nach oben. Der automatische Antrieb der Ventile hält diese während der Aufwärtsbewegung geschlossen, so daß das Kraftstoff-Luft-Gemisch komprimiert wird. Sobald der Kolben die obere Grenzlage erreicht hat, wird das komprimierte Gemisch durch einen elektrischen Funken gezündet, der zwischen den Elektroden der Zündkerze überspringt.

Das Gemisch entzündet sich, und die expandierenden Verbrennungsprodukte stoßen den Kolben kraftvoll nach

unten. Die Motorwelle wird angetrieben, und die auf der Welle befindliche Schwungmasse speichert eine beträchtliche kinetische Energie. Mit Hilfe dieser Energie werden die nächsten drei Vorbereitungstakte vollzogen: zuerst der Auspufftakt, während das Auslaßventil geöffnet ist; der Kolben bewegt sich dabei nach oben und schiebt die verbrannten Gase aus dem Zylinder ins Freie; daran schließt sich — wie bereits beschrieben — das Ansaugen und Verdichten an, und schließlich erfolgt die nächste Zündung. Der Motor läuft.

Otto-Motoren haben Leistungen von einigen Watt bis etwa 3000 kW, einen Wirkungsgrad bis 40 % und ein Masse-Leistungs-Verhältnis von etwa 0,4 kg/kW. Aus diesen günstigen Parametern erklärt sich auch die verbreitete Anwendung von Otto-Motoren bei Kraftfahrzeugen und Flugzeugen.

Wie läßt sich der Wirkungsgrad von Otto-Motoren steigern? Der Hauptweg besteht in der Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses.

Wird das Gemisch von der Zündung stärker verdichtet, dann fällt seine Temperatur höher aus. Doch warum ist die Temperaturerhöhung so wichtig? Man kann nachweisen, daß der maximale Wirkungsgrad gleich $1 - \frac{T}{T_0}$ ist, worin T die Temperatur des Arbeitsmediums und T_0 die Umgebungstemperatur darstellen. (Der Beweis ist umständlich und uninteressant; deshalb verzichten wir auf ihn.) Was die Umgebungstemperatur betrifft, so kann man diese nicht verändern; die Temperatur des Arbeitsmediums dagegen versucht man, in allen Fällen so hoch wie möglich zu bringen. Leider hat die Sache einen Haken: Ein stark verdichtetes Gemisch detoniert (vgl. S.226). Dabei nimmt der Arbeitstakt den Charakter einer starken Explosion an, die den Motor beschädigen könnte.

So müssen also besondere Maßnahmen getroffen werden, um die Detonationseigenschaften des Kraftstoffs

zu mindern, was den ohnehin nicht gerade billigen Kraftstoff noch erheblich verteuert.

Eine erfolgreiche Lösung des Problems der Temperaturerhöhung während des Arbeitstakts, der Detonationsbeseitigung und des Einsatzes von billigerem Kraftstoff stellt der Dieselmotor dar.

In seiner Konstruktion erinnert der Dieselmotor sehr stark an den Otto-Motor, ist jedoch für billigere und weniger wertvolle Produkte der Erdöldestillation als das Benzin ausgelegt.

Beim Dieselmotor wird reine Luft in den Zylinder gesaugt. Anschließend erfolgt eine Kontraktion der Luft durch den Kolben, bis ein Druck von etwa 2 MPa erreicht ist.

Eine so starke Kompression zu erreichen, indem man den Motor von Hand durchdreht, wäre sehr schwierig. Darum werden Dieselmotoren mit Hilfe besonderer Anlaßmotoren angeworfen. Für kleinere Diesel werden elektrische Anlasser benutzt, größere Diesel startet man mit Druckluft.

Bei hoher Verdichtung steigt die Lufttemperatur im Zylinder so weit, daß sie zur Zündung des Kraftstoffgemisches ausreicht. Die Frage ist nur, wie man das Kraftstoffgemisch in den Zylinder hineinbringt, wenn dort bereits ein hoher Druck erreicht wurde? Mit einem Einlaßventil ist das offenbar nicht zu schaffen. Man ersetzt das Einlaßventil beim Dieselmotor durch eine Einspritzdüse, drückt den Kraftstoff also durch eine winzige Öffnung in den Zylinder. Seine Entzündung geschieht in dem Maße, wie es in den Zylinder gefördert wird, wodurch die für den Otto-Motor so entscheidende Detonationsgefahr aufgehoben wird.

Die Aufhebung der Detonationsgefahr ermöglicht die Konstruktion langsam laufender Schiffsdiesel für viele tausend Kilowatt. Natürlich nehmen solche Dieselmotoren beträchtliche Ausmaße an, sind jedoch kompakter als

ein Gasaggregat, das aus einem Dampfkessel und einer Turbine besteht.

Dieselmotoren werden auch in Lokomotiven eingesetzt, allerdings nicht unmittelbar zum Antrieb der Triebachsen. Zur fahrdynamischen Anpassung des Dieselmotors bedarf es einer elektrischen Kraftübertragung: Ein mit dem Dieselmotor gekuppelter Generator erzeugt den Fahrstrom, der den Fahrmotoren der Triebachsen zugeführt wird. Korrekterweise sollte man solche Lokomotiven als „diselelektrische Lokomotiven“ bezeichnen.

Die zuletzt behandelten Verbrennungsmotoren haben ihre wichtigsten Bauteile — den Zylinder, den Kolben und die Erzeugung der Drehbewegung mit Hilfe eines Kurbeltriebs — samt und sonders bei der Dampfmaschine entlehnt, die nun allmählich von der Bildfläche verschwindet. Man könnte die Dampfmaschine im Gegensatz zu den Verbrennungsmotoren mit „innerer Verbrennung“ als „Kolbenmotor mit äußerer Verbrennung“ bezeichnen. Gerade diese Kombination des sehr viel Platz beanspruchenden Dampfkessels mit dem nicht minder sperrigen System für die Umwandlung der hin- und hergehenden Bewegung in Drehbewegung hat die Dampfmaschine aller Möglichkeiten eines erfolgreichen Wettbewerbs mit den moderneren Motoren beraubt.

Auch Dampfmaschinen aus neuerer Zeit haben nur einen Wirkungsgrad von etwa 10 %. Die jetzt aus der Produktion herausgenommenen Dampflokomotiven ließen 95 % der Energie des in ihnen verbrannten Brennstoffs ohne jeden Nutzen aus dem Schornstein entweichen.

Dieser extrem niedrige Wirkungsgrad, der geradezu einen „Rekord“ darstellt, erklärt sich aus der unvermeidlichen Verschlechterung der Eigenschaften von Dampfkesseln, die zum Einsatz auf Lokomotiven bestimmt sind, im Vergleich zu ortsfesten Dampfkesseln.

Warum wurden aber trotzdem Dampfmaschinen so lange Zeit hindurch und in so großem Umfang im Verkehrswesen eingesetzt?

Wenn man einmal vom Hang zu althergebrachten Lösungen absieht, hat wohl auch eine Rolle gespielt, daß die Dampfmaschine eine sehr gute Zugkraftkennlinie besitzt: Je größer nämlich der Widerstand ist, der sich der Kolbenbewegung entgegenstellt, um so größer ist auch die Kraft, mit der der Dampf auf den Kolben drückt, d. h., das von einer Dampfmaschine entwickelte Drehmoment nimmt unter schwierigen Verhältnissen zu, was im Verkehrswesen so wichtig ist. Aber natürlich wiegt die Tatsache, daß eine Dampfmaschine kein kompliziertes regelbares Kraftübertragungssystem für die Triebachsen benötigt, ihren Hauptmangel, also den niedrigen Wirkungsgrad, in keiner Weise auf.

Damit erklärt sich auch die Verdrängung der Dampfmaschine durch andere Motoren.

8. Die Gesetze der Thermodynamik

Energieerhaltung in der Sprache der Moleküle

Die Gesetze der Thermodynamik gehören zu den wenigen großen Naturgesetzen unserer Erde.

Ziel der Wissenschaft ist es, alle Regeln, Gesetzmäßigkeiten, allgemeinen und großen Gesetze, denen die Natur unterliegt, zu ergründen. Die Suche beginnt mit Beobachtungen und Versuchen, und man erhält Erfahrungswerte. Unser Wissen trägt also zunächst empirischen Charakter. Den Beobachtungen folgt der Versuch zur Verallgemeinerung. Dank harter Arbeit, Überlegungen, Berechnungen und auch hin und wieder durch einen „Gedankenblitz“ werden die Naturgesetze erkannt. Nun schließt sich die dritte Etappe an: die strenge logische Analyse der Folgerungen, die sich aus den allgemeinen Gesetzen und Einzelgesetzmäßigkeiten ergeben und experimentell überprüfen lassen. Darin besteht übrigens auch die Erklärung der Erscheinungen. Erklären heißt, den Einzelfall als Sonderfall des Allgemeinen zu erkennen.

Natürlich strebt die Wissenschaft danach, ihre Gesetze auf eine kleinstmögliche Anzahl von Postulaten zurückzuführen. Unermüdlich suchen die Physiker nach Formeln, die die ganze Summe unserer Kenntnisse von der Natur in nur knapper Form erschöpfend darstellen. 30 Jahre lang versuchte Albert Einstein, die Gesetze des Gravitationsfeldes und des elektromagnetischen Feldes miteinander zu verknüpfen. Ob sich dieses Ziel erreichen läßt, wird die Zukunft zeigen.

Doch welche Gesetze der Thermodynamik sind es, die wir hier behandeln wollen? Eine kurzgefaßte Definition

hat in aller Regel den Mangel der Ungenauigkeit. Wir kommen der Wahrheit indessen wohl am nächsten, wenn wir sagen, daß die Thermodynamik die Lehre von jenen Regeln ist, nach denen Körper den Energieaustausch vollziehen. Die Kenntnis der Grundgesetze der Thermodynamik erlaubt dann allerdings bereits auf streng logischem (mathematischem) Weg, die Beziehungen zwischen den thermischen und mechanischen Eigenschaften von Körpern herzustellen und eine ganze Reihe sehr wichtiger Gesetzmäßigkeiten zu ermitteln, die die Zustandsänderung der Körper betreffen. So ergibt sich als wohl genaueste Definition des Kapitels der Physik, das uns hier interessiert, folgender trivialer Satz: Die Thermodynamik ist die Gesamtheit allen Wissens, das sich aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ergibt.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist kurz und prägnant noch zu einer Zeit formuliert worden, als es die Physiker vorzogen, nicht von Molekülen zu sprechen. Formulierungen dieses Typs (die es nicht erforderlich machen, daß wir ins Innere der Körper „hineinsteigen“) werden als phänomenologisch bezeichnet, was nichts anderes besagt, als daß sie sich „auf die Erscheinung beziehen“. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik bildet eine gewisse Präzisierung und Erweiterung des Energieerhaltungssatzes.

Wir haben festgestellt, daß Körper kinetische und potentielle Energie besitzen und daß die Summe dieser beiden Energien — die Gesamtenergie — in einem geschlossenen System weder verschwinden noch neu entstehen kann. Die Energie bleibt erhalten.

Von der Bewegung der Himmelskörper abgesehen, gibt es keine Erscheinung, bei der mechanische Bewegung nicht die Erwärmung oder Abkühlung von Körpern in der Umgebung zur Folge hätte. Ist ein Körper infolge von Reibung zum Stillstand gekommen, so sieht es auf den ersten Blick aus, als sei seine kinetische Energie ver-

schwunden. In Wahrheit ist seine Energie aber vollständig erhalten geblieben, die mechanische Energie wurde allerdings zur Erwärmung der Umgebung aufgewendet. In der Sprache der Moleküle heißt das, daß die kinetische Energie des Körpers in kinetische Energie der Moleküle übergegangen ist.

Was geschieht, wenn wir in einem Mörser Eis zerreiben? Das Thermometer zeigt die ganze Zeit 0°C an. Wieder scheint die mechanische Energie verschwunden zu sein. Die Erklärung ist eindeutig: Eis ist zu Wasser geworden, also wurde die mechanische Energie zur Zerstörung von Bindungen zwischen den Molekülen verbraucht, und die innere Energie der Moleküle hat sich geändert. Fazit: Mechanische Energie „verschwindet“ nie, sondern wandelt sich immer in innere Energie der Körper um.

In einem geschlossenen System können Körper innere Energie verlieren, andere Körper innere Energie aufnehmen. Die Summe der inneren Energie sämtlicher Körper mit der mechanischen Energie aber bleibt immer konstant.

Lassen wir nun die mechanische Energie außer acht und betrachten Zustände zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Zuerst befanden sich die Körper in Ruhe, danach setzte Bewegung ein, und schließlich sind sie wieder in den Ruhestand zurückgekehrt. Wir wissen, daß die innere Energie aller zum System gehörender Körper unverändert geblieben ist. Einige Körper haben allerdings Energie verloren, andere Energie aufgenommen. Dies ist auf zwei Wegen möglich: Entweder hat der eine Körper an einem anderen mechanische Arbeit verrichtet (durch Dehnung oder Zusammendrücken), oder es fand eine Wärmeübertragung von Körper zu Körper statt.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt: Eine Änderung der inneren Energie eines Körpers ist gleich der Summe der ihm vermittelten Arbeit und der auf den Körper übertragenen Wärme.

Wärme und Arbeit sind zwei unterschiedliche Energieformen. Der Wärmeübergang erfolgt durch regellose Zusammenstöße von Molekülen. Die Übertragung mechanischer Energie besteht darin, daß die Moleküle des einen Körpers streng geordnet ihre Energie auf den anderen Körper übertragen.

Wie kann Wärme in Arbeit verwandelt werden?

Wärme gibt es ringsum in Hülle und Fülle, nur leider steht uns diese Bewegungsenergie der Moleküle nicht zu Diensten. Sie kann nicht in Arbeit verwandelt werden, und so können wir diese Energie in keiner Weise zu unseren Energievorräten zählen. Widmen wir uns diesem Problem ausführlich.

Ein Pendel, das wir durch Auslenken aus der Ruhelage zum Schwingen gebracht haben, kommt früher oder später zur Ruhe; das Rad von einem „auf den Kopf gestellten“ Fahrrad, das wir von Hand in Schwung versetzt haben, wird viele Umdrehungen ausführen, aber schließlich hört auch diese Bewegung auf. Es gibt keine Ausnahme von der folgenden wichtigen Regel: Alle Körper, die sich „aus eigenem Antrieb“ bewegen, kommen letztendlich zum Stillstand.*

Bei einem heißen und einem warmen Körper wird die Wärme so lange vom heißen zum warmen Körper übertragen, bis der Temperaturengleich erfolgt ist. Danach hört die Wärmeübertragung auf, und der Zustand beider Körper ändert sich nicht mehr. Das thermische Gleichgewicht ist hergestellt.

Körper verlassen nie aus eigenem Antrieb den Gleichgewichtszustand. Ein Rad auf der Achse wird nie „von

* Damit ist natürlich nicht die gleichförmig translatorische Bewegung bzw. die gleichförmige Rotation eines isolierten Systems von Körpern als Ganzem gemeint.

selbst“ zu rotieren beginnen, genauso wie sich ein Tintenfaß nie von selbst erhitzen kann.

Das Streben nach dem Gleichgewichtszustand bedeutet, daß die Ereignisse einen natürlichen Verlauf haben: Wärme fließt vom heißen zum kalten Körper, ist aber außerstande, spontan von einem kalten Körper zu einem heißen zu fließen.

Die mechanische Energie eines schwingenden Pendels verwandelt sich infolge des Luftwiderstandes sowie der Reibung, die in der Pendelaufhängung eintritt, in Wärme. Unter keinen wie auch immer gearteten Bedingungen jedoch kann ein ruhendes Pendel aufgrund der in der Umgebung vorhandenen Wärme in Schwingung geraten. Die Körper gelangen zwar in den Gleichgewichtszustand, können diesen jedoch aus eigenem Antrieb nicht verlassen.

Dieses Naturgesetz zeigt, welcher Teil der Energie in unserer Umgebung völlig nutzlos ist. Es ist die Energie der Wärmebewegung von Molekülen jener Körper, die sich im Gleichgewichtszustand befinden. Solche Körper sind außerstande, ihre Energie in mechanische Bewegung umzusetzen.

Dabei ist dieser Energieanteil ungeheuer groß. Wir wollen uns eine Vorstellung davon verschaffen, wie groß die „tote“ Energie ist. Würde man die Temperatur eines Kilogramms Erde, deren Wärmekapazität 0,84 kJ/kg beträgt, um 1 K senken, dann entspräche die abgeführte Wärmemenge 0,84 kJ. Das ist eine relativ kleine Zahl. Nun wollen wir einmal abschätzen, welchen Energiebetrag wir erhalten würden, wenn es gelänge, $6 \cdot 10^{24}$ kg (die Masse unserer Erdkugel) um nur 1 K abzukühlen (unter der Voraussetzung, daß das Material die gleiche Wärmekapazität hätte). Durch Multiplikation erhalten wir eine grandiose Zahl: $5 \cdot 10^{24}$ kJ. Die gesamte Energie, die alle Kraftwerke der ganzen Welt innerhalb eines Jahres produzieren, entspricht 10^{16} kJ, d. h. nur rund einem Milliardstel dieses Betrages!

Es darf nicht wundernehmen, daß Berechnungen dieser Art eine geradezu hypnotische Wirkung auf Möchtegern-Erfinder haben. Wir haben früher die Versuche zur Schaffung eines Perpetuum mobile erwähnt, das Arbeit aus dem Nichts erzeugen soll. Man kann aber den Energieerhaltungssatz nicht durch Schaffung eines Perpetuum mobile (das wir jetzt als „Perpetuum mobile erster Art“ bezeichnen wollen) unter Anwendung von physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die sich aus dem Energieerhaltungssatz selbst ergeben, widerlegen.

Doch genau den gleichen Fehler machen auch etwas „schlauere“ Erfinder von Motoren, die ausschließlich durch Abkühlung der Umgebung mechanische Bewegung erzeugen sollen. Solche — leider nicht realisierbare — Motoren bezeichnet man als „Perpetuum mobile zweiter Art“. Auch hier wird ein logischer Fehler begangen, da sich der „Erfinder“ physikalischer Gesetze bedient, die sich aus dem Gesetz vom Streben aller Körper nach dem Gleichgewichtszustand ergeben und nun mit Hilfe jener Gesetze versucht, die Grundlage zu widerlegen, auf der sie fußen.

Fassen wir zusammen. Einzig durch Entzug von Wärme aus der Umgebung kann keine Arbeit geleistet werden. Mit anderen Worten: Ein System miteinander im Gleichgewicht befindlicher Körper ist energetisch unfruchtbar.

Um Arbeit zu erhalten, muß man demnach zuerst einmal Körper finden, die mit ihren Nachbarn nicht im Gleichgewicht stehen. Dann, und nur dann kann der Wärmeübergang von einem Körper zum anderen oder die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie bewerkstelligt werden.

Die Erzeugung eines Energiestroms ist die unabdingbare Voraussetzung für die Erzielung von Arbeit. Im Verlauf dieses Stroms sind Umwandlungen der Energie von Körpern in Arbeit möglich. Zu den Energievorräten,

die von den Menschen genutzt werden können, gehört daher nur die Energie derjenigen Körper, die mit ihrer Umgebung nicht im Gleichgewicht stehen.

Das Gesetz, das wir soeben erläutert haben — die Unmöglichkeit der Schaffung eines Perpetuum mobile zweiter Art — heißt zweiter Hauptsatz der Thermodynamik. Wir haben ihn bisher in der Gestalt einer phänomenologischen Regel ausgedrückt. Da wir jedoch wissen, daß sich die innere Energie als Summe der kinetischen und der potentiellen Energie der Moleküle ergibt, leuchtet uns nicht sonderlich ein, wieso hier plötzlich ein derartiges „zusätzliches“ Gesetz aufgetaucht ist. Warum genügt der Energieerhaltungssatz in seiner Formulierung für Moleküle nicht zur Erklärung aller natürlichen Erscheinungen? Es drängt sich die Frage auf: Warum streben Moleküle — sich selbst überlassend — stets dem Gleichgewicht zu?

Entropie

Diese Frage ist ebenso wichtig wie interessant. Zu ihrer Beantwortung müssen wir weit ausholen.

Alltägliche, häufig anzutreffende Ereignisse begegnen uns auf Schritt und Tritt: Sie sind wahrscheinlich. Als unwahrscheinlich bezeichnen wir solche Ereignisse, die nur bei einem seltenen Zusammentreffen verschiedener Umstände stattfinden können.

Für ein unwahrscheinliches Ereignis brauchen wir keine übernatürlichen Kräfte zu bemühen. Ein unwahrscheinliches Ereignis beinhaltet nichts, was unmöglich wäre, nichts, was den Naturgesetzen widerspräche. Und doch neigen wir zu der Überzeugung, daß unwahrscheinlich identisch mit unmöglich ist.

Sehen Sie sich einmal die Gewinntabelle einer Lotterie an. Wieviel Lose haben eine Nummer mit der Endzahl 4, 5 oder 6? Sie werden nicht überrascht sein, daß

die Häufigkeit jeder Endzahl etwa einem Zehntel der Gewinnlose entspricht.

Könnte es aber auch sein, daß Losnummern mit der Endzahl 5 nicht ein Zehntel, sondern ein Fünftel ausmachen? Wenig wahrscheinlich, werden Sie sagen. Oder daß die Hälfte aller Gewinnlose die Endzahl 5 hätte? Nein, das ist gänzlich unwahrscheinlich ... und demnach unmöglich.

Sinnen wir nach, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit ein Ereignis wahrscheinlich ist, gelangen wir zu folgendem Schluß: Die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses hängt davon ab, auf wieviel Wegen es bewirkt werden kann. Je mehr derartige Wege es gibt, um so häufiger tritt das Ereignis ein.

Genauer gesagt, ist die Wahrscheinlichkeit das Verhältnis aus der Anzahl von Möglichkeiten für die Realisierung des betreffenden Ereignisses und der Anzahl von Möglichkeiten zur Realisierung aller möglichen Ereignisse.

Schreiben Sie einmal die Zahlen von 0 bis 9 auf zehn Kärtchen und legen Sie diese dann in einen Beutel. Nun ziehen Sie eine Karte aus dem Beutel heraus, notieren sich die daraufstehende Zahl und legen die Karte dann zurück. Der Vorgang hat große Ähnlichkeit mit einer Lotteriezziehung. Man kann mit Sicherheit sagen, daß es Ihnen nicht gelingen wird, ein und dieselbe Zahl zum Beispiel siebenmal nacheinander zu ziehen, selbst dann nicht, wenn Sie einen ganzen Abend für diese langweilige Beschäftigung opfern. Warum? Das Ziehen sieben gleicher Zahlen ist ein Ereignis, für das es insgesamt nur zehn Möglichkeiten gibt (7 Nullen, 7 Einsen, 7 Zweien usw.). Insgesamt jedoch existieren 10^7 Möglichkeiten, sieben Karten zu ziehen. Die Wahrscheinlichkeit, nacheinander sieben Karten mit der gleichen Zahl zu ziehen, beträgt daher $\frac{10}{10^7} = 10^{-6}$, d. h., sie entspricht nur einem Millionstel.

Wenn Sie schwarze und weiße Körner in ein Kästchen schütten und umrühren, dann sind die Körner schon bald gleichmäßig im ganzen Kasten verteilt. Entnehmen Sie dem Kasten nun aufs Geratewohl eine Handvoll Körner, so werden Sie darin ungefähr die gleiche Anzahl weißer und schwarzer Körner haben. Man kann umrühren solange man will: Das Ergebnis bleibt unverändert, die Gleichmäßigkeit bleibt erhalten. Doch warum kommt es zu keiner Auftrennung der Körner? Warum läßt sich durch noch so langes Rühren nicht erreichen, daß die schwarzen Körner oben und die weißen unten liegen? Auch hier hängt alles von der Wahrscheinlichkeit ab. Der Zustand, bei dem die Körner eine ungeordnete Verteilung aufweisen, d. h. die schwarzen gleichmäßig mit den weißen vermischt sind, kann auf einer ungeheuren Vielzahl von Wegen verwirklicht werden und besitzt darum die größere Wahrscheinlichkeit. Im Gegensatz dazu ist der Zustand, bei dem sich alle schwarzen Körner oben und alle weißen Körner unten befinden, singulär. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieses Ereignis eintritt, ist daher verschwindend klein.

Analog zu den Körnern im Kasten verhalten sich die Moleküle, unterliegen also dem Zufall. Besonders einleuchtend erkennen wir dies am Beispiel der Gase. Wie wir wissen, treffen Gasmoleküle völlig ungeordnet aufeinander und bewegen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit nach allen möglichen Richtungen. Diese ständige Wärmebewegung bringt die Moleküle durcheinander und „verrührt“ sie, wie wir es mit den Körnern im Kasten getan haben.

Ein Zimmer ist mit Luft gefüllt. Warum sollte nicht der Fall eintreten können, daß sich sämtliche Moleküle aus der unteren in die obere Zimmerhälfte begeben, um sich sozusagen unter der Zimmerdecke zu „versammeln“? Unmöglich ist der Vorgang nicht, aber unwahrscheinlich. Was heißt „unwahrscheinlich“? Selbst wenn der oben

beschriebene Zustand milliardenfach weniger wahrscheinlich wäre als die ungeordnete Verteilung der Moleküle, wäre er doch vielleicht denkbar?

Es läßt sich ausrechnen, daß dieser Zustand bei einem Gefäß von 1 cm³ Inhalt einmal in 10^{30 000 000 000 000 000 000} Fällen eintritt. Also wäre es unsinnig, zwischen „äußerst unwahrscheinlich“ und „unmöglich“ zu unterscheiden, denn die Zahl ist unvorstellbar groß: Selbst wenn wir sie durch die Zahl sämtlicher Atome des ganzen Sonnensystems dividieren, bleibt sie noch immer riesenhaft groß.

In welchem Zustand werden sich die Gasmoleküle tatsächlich befinden? Im wahrscheinlichsten Zustand. Am wahrscheinlichsten ist jedoch der Zustand, der sich auf möglichst vielen Wegen erreichen läßt. In diesem Fall ist das die ungeordnete Verteilung der Moleküle, bei der sich jeweils etwa die gleiche Anzahl von Molekülen nach rechts oder links bzw. nach oben oder unten bewegt, bei der sich in jeder Volumeneinheit die gleiche Anzahl von Molekülen befindet und bei der der Anteil schneller bzw. langsamer Moleküle im oberen und im unteren Teil des Gefäßes jeweils gleich ist. Jede Abweichung von dieser Unordnung, d. h. von der gleichmäßigen ungeordneten Vermischung aller Moleküle nach Ort und Geschwindigkeit hat eine geringere Wahrscheinlichkeit, ist also ein unwahrscheinliches Ereignis.

Vorgänge hingegen, die eine Vermischung bewirken und Unordnung aus Ordnung erzeugen, erhöhen die Wahrscheinlichkeit des betreffenden Zustands. Genau diese Art von Vorgängen bestimmen den natürlichen Gang der Dinge. Hier findet das Verbot eines Perpetuum mobiles zweiter Art ebenso wie das Streben aller Körper nach dem Gleichgewichtszustand seine Erklärung. Warum geht mechanische Bewegung in Wärmebewegung über? Schlicht und einfach deshalb, weil die mechanische Bewegung geordnet, die Wärmebewegung dagegen unge-

ordnet ist. Der Übergang von Ordnung zu Unordnung läßt den Zustand wahrscheinlicher werden.

Die Größe, die das Maß der Ordnung bezeichnet und durch eine einfache Formel mit der Anzahl von Möglichkeiten zur Erzeugung eines Zustands verknüpft ist, haben die Physiker Entropie genannt. Wir wollen hier auf die Formeln verzichten und nur betonen: Je größer die Wahrscheinlichkeit eines Zustands, um so größer seine Entropie.

Das Naturgesetz, von dem hier die Rede ist, besagt: Alle natürlichen Vorgänge laufen so ab, daß die Wahrscheinlichkeit des Zustands wächst. Mit anderen Worten: Man kann dieses Naturgesetz als Gesetz der Entropiezunahme formulieren.

Das Gesetz der Entropiezunahme ist eines der wichtigsten Naturgesetze überhaupt. Aus diesem Gesetz ergibt sich insbesondere auch die Unmöglichkeit, ein Perpetuum mobile zweiter Art zu konstruieren, oder — was dasselbe ist — die Feststellung, daß sich selbst überlassene Körper dem Gleichgewicht zustreben. Das Gesetz der Entropiezunahme enthält nichts anderes als den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, nur in anderer Formulierung; der Inhalt ist identisch. Für uns ist wichtig: Wir haben den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in der Sprache der Moleküle interpretiert.

In gewisser Beziehung ist es nicht sehr glücklich, beide Hauptsätze „unter einen Hut“ zu bringen. Der Energieerhaltungssatz ist ein absolutes Gesetz, das Gesetz von der Entropiezunahme dagegen kann, wie aus dem Obengesagten folgt, nur auf eine hinreichend große Anhäufung von Partikeln angewendet werden. Für einzelne Moleküle läßt es sich nicht formulieren.

Der statistische Charakter des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik („statistisch“ heißt, es bezieht sich auf eine große Anhäufung von Partikeln) setzt dessen Bedeutung in keiner Weise herab. Das Gesetz von der

Entropiezunahme bestimmt die Richtung der Prozesse. In diesem Sinne könnte man die Entropie als den „leitenden Direktor“ des VEB „Natürliche Reichtümer“ bezeichnen, während die Energie die Stellung des Hauptbuchhalters einnimmt.

Fluktuationen

Fassen wir zusammen: Selbsttätig ablaufende Prozesse führen ein System stets in den wahrscheinlichsten Zustand, also zur Entropiezunahme. Sobald die Entropie eines Systems ihr Maximum erreicht hat, ist auch der Gleichgewichtszustand eingetreten.

Das heißt aber keineswegs, daß sich die Moleküle im Ruhezustand befinden. Innerhalb des Systems herrscht reges Leben. Darum „hört“ jeder physikalische Körper — streng genommen — in jedem Augenblick „auf, er selbst zu sein“; die wechselseitige Anordnung der Moleküle ist zu jedem später liegenden Zeitpunkt nicht die gleiche wie vorher. Damit bleiben zwar die Werte aller physikalischen Größen „im Mittel“ erhalten, doch sind sie ihren wahrscheinlichsten Werten nicht im strengen Sinne gleich, sondern schwingen um diese. Derartige Abweichungen von den wahrscheinlichsten Gleichgewichtswerten heißen Fluktuation. Die Beträge der einzelnen Fluktuationen sind äußerst geringfügig. Je größer eine Fluktuation ist, um so weniger wahrscheinlich ist sie auch.

Der Mittelwert einer relativen Fluktuation, d. h. jener Anteil einer bestimmten physikalischen Größe, um den sich diese infolge der chaotischen Wärmebewegung der Moleküle ändern kann, läßt sich näherungsweise durch den Ausdruck $\frac{1}{\sqrt{N}}$ darstellen, worin N die Molekülzahl des betrachteten Körpers bzw. eines betrachteten Bereichs ist. Darum sind Fluktuationen bei aus nur wenigen Molekülen bestehenden Systemen merklich,

jedoch ganz unmerklich für große Körper mit Milliarden und Abermilliarden von Molekülen.

Die Formel $\frac{1}{\sqrt{N}}$ zeigt, daß sich Dichte, Druck, Temperatur oder beliebige andere Parameter eines Gases in 1 cm^3 um den Anteil $\frac{1}{\sqrt{3 \cdot 10^{19}}}$, d. h. um etwa $10^{-8} \%$ ändern können. Solche Fluktuationen sind viel zu klein, als daß man sie experimentell nachweisen könnte. Ganz anders liegen die Dinge für ein Volumen von $1 \text{ } \mu\text{m}^3$. Hier ist $N = 3 \cdot 10^7$, und Fluktuationen erreichen bereits meßbare Werte in der Größenordnung einiger hundertstel Prozent.

Jede Fluktuation stellt eine „anormale“ Erscheinung in dem Sinne dar, daß sie den Übergang von einem wahrscheinlicheren zu einem weniger wahrscheinlichen Zustand beinhaltet. Im Verlauf einer Fluktuation geht Wärme von einem kalten Körper auf einen heißen über, die gleichförmige Verteilung der Moleküle wird gestört, und es treten geordnete Bewegungen auf.

Ließe sich nicht auf der Grundlage solcher Störungen ein Perpetuum mobile zweiter Art bauen?

Stellen wir uns zum Beispiel eine winzige Turbine vor, die in einem Gas angeordnet ist, das unter geringem Druck steht. Ließe es sich nicht so einrichten, daß diese Turbine auf sämtliche Fluktuationen anspricht, die in einer ganz bestimmten Richtung verlaufen? Daß sie sich beispielsweise dann dreht, wenn die Zahl der nach rechts fliegenden Moleküle größer ist als die der nach links fliegenden? Man könnte die winzigen Anstöße addieren, und im Endeffekt würde Arbeit geleistet werden. Die grundsätzliche Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art wäre widerlegt.

Leider ist die Konstruktion einer derartigen Maschine nicht möglich. Bei sorgfältiger Betrachtung und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß unsere winzige

Turbine ihre eigenen Fluktuationen aufweist, die ihrerseits immer größer werden, je kleiner die Turbine ist, ergibt sich, daß Fluktuationen überhaupt keine Arbeit leisten können. Obwohl Störungen des Strebens nach dem Gleichgewichtszustand in unserer Umgebung ständig auftreten, können sie doch den unerbittlichen Gang der physikalischen Prozesse in jene Richtung nicht ändern, die die Wahrscheinlichkeit eines Zustands, d. h. seine Entropie, zunehmen läßt.

Wer entdeckte die Gesetze der Thermodynamik!

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik hat seine eigene Geschichte und ist mit mehr als nur einem Namen verbunden.

Wie schon in der Geschichte des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik muß vor allem der Name des Franzosen Sadi Carnot erwähnt werden. 1824 ließ er — auf eigene Kosten — seine Arbeit „Gedanken über die Antriebskraft des Feuers und über Maschinen, die diese Kraft erzeugen können“ drucken. Darin wurde erstmals festgestellt, daß Wärme nicht von einem kälteren zu einem wärmeren Körper fließen kann, ohne daß dafür Arbeit aufgewendet wird. Carnot zeigte auch, daß der maximale Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine nur von der Temperaturdifferenz zwischen Kessel und Kondensator bestimmt wird.

Erst nach Carnots Tod im Jahr 1832 wurden andere Physiker auf seine Arbeit aufmerksam. Allerdings beeinflusste sie die Weiterentwicklung der Wissenschaft nur wenig, weil Carnots gesamtes Werk auf der Annahme eines unzerstörbaren und unerschaffbaren „Stoffs“, des Caloricums*, fußte.

* „Caloricum“ oder „Wärmestoff“ ist ein Begriff aus den Zeiten der Phlogiston-Theorie,



Rudolf Clausius (1822-1888) — hervorragender deutscher Physiker, der erstmalig 1850 den II. Hauptsatz der Thermodynamik formulierte. 1865 gab er eine exakte Definition des Entropiebegriffes. Seine Arbeiten zur kinetischen Gastheorie trugen zur Entwicklung der statistischen Vorstellungen über physikalische Prozesse bei.

Nach den Arbeiten Mayers, Joules und Helmholtz', die das Gesetz der Äquivalenz von Wärme und Arbeit aufstellten, gelangte der bedeutende deutsche Physiker Rudolph Clausius (1822 bis 1888) zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und gab ihm seine mathematische Gestalt.

Clausius führte die Entropie in seine Betrachtungen ein und zeigte, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik letzten Endes die unvermeidliche Entropiezunahme bei allen realen Prozessen bedeutet.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gestattet die Formulierung einer Reihe allgemeiner Gesetze, denen sämtliche Körper gehorchen müssen, welchen Aufbau sie auch immer haben. Offen bleibt allerdings nach wie vor die Frage, wie eine Beziehung zwischen dem Aufbau eines Körpers und seinen Eigenschaften zu finden wäre. Die Antwort liefert uns ein Gebiet der Physik, das als „statistische Physik“ bezeichnet wird.

Es liegt auf der Hand, daß man zur Berechnung physikalischer Größen, die ein aus vielen Milliarden Partikeln bestehendes System beschreiben, unvermeidlich einen ganz neuen Weg einschlagen mußte. Schließlich wäre es sinnlos und absolut unmöglich, die Bewegung sämtlicher Partikeln im einzelnen zu verfolgen und sie mit den Formeln der Mechanik beschreiben zu wollen. Doch gerade diese ungeheuer große Anzahl von Partikeln erlaubt den Einsatz neuer „statischer“ Methoden zur Untersuchung von Körpern. Dazu wird der Begriff der Ereigniswahrscheinlichkeit verwendet. Die Grundlagen der statistischen Physik stammen von dem bedeutenden österreichischen Physiker Ludwig Boltzmann (1844 bis 1906). In einer ganzen Reihe von Arbeiten zeigte Boltzmann, wie sich das oben angedeutete Programm für Gase realisieren läßt.

Den logischen Abschluß seiner Arbeiten bildete die 1877 von Boltzmann angegebene statistische Interpretation

des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Die Formel, die die Entropie mit der Zustandswahrscheinlichkeit eines Systems verknüpft, ist auf Ludwig Boltzmanns Denkmal eingemeißelt.

Boltzmanns Ansatz, der der theoretischen Physik gänzlich neue Wege eröffnete, kann gar nicht hoch genug eingeschätzt werden. Zu seinen Lebzeiten wurden Boltzmanns Arbeiten von konservativ eingestellten deutschen Professoren ins Lächerliche gezogen: Vorstellungen von Atomen und Molekülen galten damals vielfach als naiv und unwissenschaftlich. Boltzmann endete durch Selbstmord. Keine Frage, daß die geschilderten Umstände dazu beigetragen haben.

Seiner Vollendung wurde das Gebäude der statistischen Physik durch die Arbeiten des hervorragenden amerikanischen Physikers Josiah Willard Gibbs (1839 bis 1903) entscheidend nähergebracht. Gibbs verallgemeinerte Boltzmanns Methoden und zeigte, wie man das statistische Verfahren auf sämtliche Körper ausdehnen kann.

Gibbs' letzte Arbeit erschien bereits Anfang des 20. Jahrhunderts. Gibbs war sehr bescheiden und veröffentlichte seine Arbeiten in den Mitteilungen einer kleinen Provinzuniversität. So mußten viele Jahre vergehen, ehe seine bedeutenden Ergebnisse allen Physikern zur Kenntnis gelangten.

Die statistische Physik gibt den Weg an, auf dem sich die Eigenschaften von Körpern berechnen lassen, die aus einer bestimmten Anzahl von Partikeln bestehen. Natürlich darf man auch diese Berechnungsverfahren nicht für allmächtig halten. Ist der Bewegungscharakter von Atomen in einem Körper sehr kompliziert, wie dies bei Flüssigkeiten der Fall ist, dann wird die reale Berechnung praktisch undurchführbar.

Lew Landau — Nobelpreisträger und Akademiemitglied,
Alexander Kitaigorodski — Professor für Physik und Mathe-
matik und Begründer einer Schule zur Erforschung organi-
scher Kristallstrukturen.

Den Autoren ist es mit diesem Buch gelungen, in zusammen-
fassender und allgemeinverständlicher Form die Grundideen
und neuesten Errungenschaften der modernen Physik einem
breiten Leserkreis nahezubringen.

Der zweite Band macht die Leser mit verschiedenen Stoffzu-
ständen, mit der Struktur und den Eigenschaften von flüssi-
gen und festen Lösungen, mit den chemischen Reaktionen
usw. bekannt.