Beiträge zur Atomistik Nr. 6.

**Über die Berechnung der Raumerfüllung der Molekeln
aus dichten Packungen nebst einigen Bemerkungen
über schon bekannte Methoden.**

VON RICHARD LORENZ.

Mit 1 Figur im Text.

Zur Berechnung des von den Molekeln wirklich eingenommenen Raumes stehen uns (abgesehen von der Bestimmung der Molekelradien aus der mittleren Weglänge von Gasen und Dämpfen und der Anwendung der Lichtbrechung und der Dielektrizitätskonstante u. a.) einige Methoden zur Verfügung, die wegen ihres Zusammenhanges mit den nachfolgenden Ausführungen über die Berechnung dieser Größe aus festen Packungen angeführt und einer vergleichenden Betrachtung unterzogen werden müssen. Es sind die folgenden:

1. Aus der Theorie der mittleren Weglänge von VAN DER WAALS folgt, daß die Größe b , die die Volumkorrektur darstellt, das Vierfache des von den Molekeln wirklich eingenommenen Raumes bedeutet. Bezeichnet man diesen mit Φ , so ist also

$$b = 4 \Phi.$$

Ferner folgt aus der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung das Volum¹ beim absoluten Nullpunkt zu

$$V_o = b.$$

Mithin ist das Verhältnis der Raumerfüllung der Molekeln beim absoluten Nullpunkt nach VAN DER WAALS

$$\frac{V_o}{\Phi} = 4.$$

Weiter ist aber nach VAN DER WAALS das Verhältnis des kritischen Volums zum Volum beim absoluten Nullpunkt

$$\frac{V_k}{V_o} = 3$$

¹ Es wird in dieser Arbeit wie in der vorhergehenden, der Ausdruck gebraucht, Einzähl: das Volum, Mehrzahl: die Volume.

und es ist daher das Verhältniß der Raumerfüllung im kritischen Zustand

$$\frac{V_k}{\Phi} = 12.$$

Ist daher das Volum eines Stoffes im kritischen Zustand oder beim absoluten Nullpunkt oder in irgendeinem anderen übereinstimmenden Zustand (z. B. beim Siedepunkt) bekannt, so kann man die Raumerfüllung seiner Molekeln nach den Anschauungen von VAN DER WAALS angeben.

2. Diese Anschauungen unterscheiden sich jedoch bei verschiedenen Forschern, die sich mit der Zustandsgleichung beschäftigt haben, erheblich. O. E. MEYER¹ berechnet das Verhältniß zu

$$\frac{V_o}{\Phi} = 4\sqrt{2} = 5.6.$$

Er nimmt also eine wesentlich geringere Raumerfüllung als VAN DER WAALS an.

3. Hingegen schließt sich DANIEL BERTHELOT² bezüglich des Verhältnisses

$$\frac{V_o}{\Phi} = 4$$

an VAN DER WAALS an, doch findet er für

$$\frac{V_k}{V_o} = 4 \quad \text{und also für} \quad \frac{V_k}{\Phi} = 16.$$

Stellt man sich das empirisch bekannte Beobachtungsmaterial über V_k und V_o zusammen, so findet man, worauf schon öfters hingewiesen worden ist, daß dies Verhältniß schwankt, aber in der Tat meist zwischen den Werten 3 und 4 liegt, doch kommen auch zuweilen kleinere, manchmal auch größere Zahlen vor.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit³ habe ich versucht, das Mittel aus allen erreichbaren Beobachtungen zu erhalten. Hierbei

¹ Zitiert nach G. JÄGER, Kinetische Theorie der Gase in WINKELMANN'S Hdb. d. Physik, 2. Auflage, III. Bd. (1906), S. 703.

² Siehe NERNST, Theoret. Chem., 7. Aufl. (1913), S. 241.

³ RICHARD LORENZ, Beiträge zur Atomistik Nr. 5. Zur Lehre von den übereinstimmenden Zuständen und über die Berechnung des Volums beim absoluten Nullpunkt aus dem flüssigen Zustand. *Z. anorg. u. allg. Chem.* (1916).

zeigte es sich, daß die genauesten Bestimmungen anscheinend diejenigen von GULDBERG¹ sind, der den Mittelwert $V_k/V_o = 3.75$ gefunden hat. Immerhin liegt auch dieser Wert innerhalb der Grenzen 3 und 4, also zwischen den Anschauungen von VAN DER WAALS und D. BERTHELOT.

Rechnet man daher einmal nach der ersteren, dann nach der letzteren, so kann man die Raumerfüllung zwischen zwei Grenzen einschließen, die durch zwei durch hervorragende kinetische Betrachtungen begründete und am Gas- und Dampfzustand geprüfte und bewährte Zustandsgleichungen gegeben sind. Diese Unterschiede machen sich natürlich nur geltend, wenn man von den Volumen im kritischen Zustand ausgeht oder von da aus auf Grund der Theorie der übereinstimmenden Zustände auf V_o umrechnet, nicht aber, wenn man mittels anderer Methoden (Ausdehnungskoeffizienten und spezifische Wärmen z. B. nach GRÜNEISEN) V_o bestimmt hat. Denn in bezug auf das Verhältnis V_o/Φ sind ja die Zustandsgleichungen von VAN DER WAALS und DANIEL BERTHELOT in Übereinstimmung.

4. Während aber, wie schon erwähnt, O. E. MEYER ein größeres Verhältnis berechnet, kommt CLAUSIUS und mit ihm G. JÄGER² zu einem kleineren. Sie setzen

$$\frac{V_o}{\Phi} = 2.5.$$

5. Auch nach REINGANUM³ erhält man ein kleineres Verhältnis. Er findet die Raumerfüllung im kritischen Volum für eine Reihe von Körpern (Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Isopentan, Benzol) innerhalb der Werte 6.39 bis 6.91. Für den „theoretischen“ Körper findet er 7.10. Dies würde unter Beibehaltung der Annahme von VAN DER WAALS für $V_k = 3b$ die Reihe ergeben

$$\frac{V_k}{\Phi} = 7.1; \quad \frac{V_k}{V_o} = 3; \quad \frac{V_o}{\Phi} = 2.36$$

und bei Annahme von $V_k = 4b$ (nach D. BERTHELOT) die Reihe

$$\frac{V_k}{\Phi} = 7.1; \quad \frac{V_k}{V_o} = 4; \quad \frac{V_o}{\Phi} = 1.77$$

¹ C. M. GULDBERG, *Z. phys. Chem.* 5 (1890) 374.

² Siehe WINKELMANN'S Hdb. d. Physik, III. Bd. (1906), S. 703.

³ MAX REINGANUM: Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Diss. Göttingen 1899, S. 111.

und unter Annahme des empirisch sich ergebenden Mittelwertes von $V_k/V_o = 3.75$ (siehe S. 257) die mittlere Reihe

$$\frac{V_k}{\Phi} = 7.1; \quad \frac{V_k}{V_o} = 3.75; \quad \frac{V_o}{\Phi} = 1.89.$$

6. Die Werte für die Raumerfüllung der Molekeln, welche nach O. E. MEYER, VAN DER WAALS und D. BERTHELOT erhalten werden, dürfen mit großer Wahrscheinlichkeit als in der Nähe unterer Grenzwerte gelegen betrachtet werden. Der äußerste obere Grenzwert für die Größe einer Molekel ist der vollständig mit Materie erfüllte Elementarwürfel. In der hier gebrauchten Schreibweise bedeutet dies

$$\Phi = V_o \quad \text{bzw.} \quad \frac{V_o}{\Phi} = 1.$$

Es lassen sich aber noch andere, etwas bessere obere Grenzwerte angeben, die man aus den sog. dichten Packungen erhalten kann, wie im folgenden gezeigt wird.

Die kubische Packung.

7. Bei der Berechnung des von den Molekeln eingenommenen Raumes aus dem Volum beim absoluten Nullpunkt soll die Annahme gemacht werden, daß die Molekeln in diesem Zustand vollkommen aneinander gelagert sind, so daß nur die infolge der Packung übrigen Zwischenräume verbleiben. Sie sollen ferner als Kugeln gedacht werden, eine Annahme, die ja auch den oben betrachteten Methoden, z. B. der Theorie von VAN DER WAALS, zugrunde liegt. Kugeln können nun aber im Raume in verschiedener Weise regelmäßig angeordnet sein. Eine dieser Anordnungen ist vor allen anderen dadurch ausgezeichnet, daß sie die „dichteste aller Packungen“ ist. Sie ist zugleich für gewisse Bedingungen die „stabilste“. Diese dichteste Packung ist die nachher zu besprechende „tetraedrische“. Weniger dicht ist die „quadratische“ oder „kubische“ Packung, die dem regulären System zugrunde liegt. Die kubische Packung entsteht dadurch, daß man sich das Molvolum als Würfel vorstellt, diesen in die Elementarwürfel zerlegt und sich in jeden Elementarwürfel eine Kugel eingeschrieben denkt, deren Oberfläche alle sechs Seiten des Würfels in deren Mittelpunkt berührt. Ist die Seite des Elementarwürfels s und n die Anzahl der auf dieser

Seite liegenden Kugeln und ferner r der Halbmesser einer Kugel, so ist

$$2rn = s.$$

Das Volum des Würfels ist

$$V = s^3 = 8r^3 n^3 = 8r^3 N_o,$$

worin N_o die AVOGADRO-LOSCHMIDTSche Zahl ist und V dann also das Molvolum bedeutet. Der Eigenraum der Kugeln ist

$$\phi = \frac{4}{3} \pi r^3 N_o$$

und folglich ist das Verhältnis beim absoluten Nullpunkt

$$\frac{V_o}{\phi} = \frac{6}{\pi} = 1.91.$$

Die tetraedrische Packung.

8. Noch enger gepackt sind die Kugeln, wenn die „tetraedrische“ Packung vorausgesetzt wird, und der Eigenraum der Molekeln wird dann noch größer.

Eine tetraedrische Packung entsteht dadurch daß man sich die Kugeln in Gestalt eines gleichseitigen Dreiecks in dichter Packung auf einer Ebene liegend denkt, darüber eine zweite Kugelschicht legt, in der die Kugeln jeweils in die Versenkungen, welche von den Kugeln der ersten Schicht gebildet werden, hineingelegt werden, und in dieser Weise fortfährt, bis der Aufbau des so entstehenden Körpers dadurch ein Ende erreicht, daß die letzte Schicht von einer einzigen Kugel gebildet wird. Diese stellt die Spitze des auf diese Weise entstehenden Tetraeders dar.

Denkt man sich wiederum das Molvolum als Würfel, so ist also zur Berechnung des von den Molekeln eingenommenen Raumes ein Würfel zu betrachten, in dessen Innern sich Kugeln in „tetraedrischer Packung“ befinden. In einem solchen Würfel ragt jede zweite Reihe von Kugeln über die Kanten hinaus (siehe Fig. 1 Linie oy). Sind jedoch die Kugeln im Verhältnis zu den Dimensionen des Würfels klein, dann kann dieser Umstand vernachlässigt werden.

Wir denken uns die Grundfläche des Würfels, wie dies in Fig. 1 gezeichnet ist, in der xy -Ebene eines räumlichen Koordinatensystems xyz liegend. Die Seite des Würfels sei s , die Anzahl der Kugeln, die an dieser Seite in der Richtung der x -Achse liegen, sei n . Es enthält dann die erste Reihe n Kugeln. Die in der Richtung der y -Achse liegende folgende Reihe ist gegenüber der ersten Reihe

etwas verschoben (siehe die Linie $o'y'$), sie soll ebenfalls n Kugeln enthalten. Die dritte Reihe steht wieder wie die erste, die vierte wie die zweite usw. Die Kugelmittelpunkte bilden für jede Reihe eine Gerade, und es ist nun die Entfernung h zweier benachbarter Reihen (in der Richtung der y -Achse) des Grundquadrates zu bestimmen. Ist der Radius einer Kugel r , so ist die Entfernung des Kugelmittelpunktes in der Richtung der x -Achse gegeben durch $2r$. Aus Fig. 1 ist unmittelbar ersichtlich, daß die Größe h , die zu berechnen ist, gegeben ist durch

$$h = r\sqrt{3}.$$

Das Verkürzungsverhältnis α gegenüber der kubischen Packung beträgt

$$\alpha = \frac{h}{2r} = \frac{1}{2}\sqrt{3}. \quad (1)$$

Demgemäß ist die Zahl der Reihen auf der Seite s der y -Achse

$$\frac{n}{\alpha} = \frac{2}{3}n\sqrt{3}. \quad (2)$$

Nunmehr ist das Verkürzungsverhältnis α' in der Richtung der x -Achse zu berechnen. Denkt man sich in Fig. 1 eine Kugel

Fig. 1.

in die Mitte auf drei in der Ebene befindliche gelegt (Kreis mit Schraffierung), so bilden die Kugelmittelpunkte dieser vier Kugeln die Ecken eines Tetraeders, dessen Kanten $2r$ sind. Die Höhe h' desselben ist

$$h' = \frac{2}{3} r \sqrt{6}.$$

Legt man über diese Schicht eine dritte, so ist das Verkürzungsverhältnis wiederum dasselbe. Es ist also auch für alle Schichten in der Richtung der x -Achse dasselbe, und es ergibt sich zu

$$\alpha' = \frac{h'}{2r} = \frac{1}{3} \sqrt{6}. \quad (3)$$

Demgemäß ist die Zahl der Reihen auf der Seite s in der x -Achse

$$\frac{n}{\alpha'} = \frac{n}{2} \sqrt{6}. \quad (4)$$

Nunmehr ist der Würfel mit der tetraedrischen Packung aufgebaut und die Zahl N_o der im Kubus vorhandenen Kugeln ist

$$N_o = n \left(\frac{2}{3} n \sqrt{3} \right) \left(\frac{n}{2} \sqrt{6} \right) = n^3 \sqrt{2}. \quad (5)$$

Hierin bedeutet n die Anzahl der Kugeln in der x -Achse, was nochmals hervorgehoben werden soll, und N_o die AVOGADRO-LOSCHMIDTSche Zahl. Das Volum des Würfels V ist

$$V = s^3.$$

Da sich in der x -Achse auf der Seite s im ganzen n Kugeln befinden, welche den Durchmesser $2r$ besitzen, so ist auch

$$V = 8 n^3 r^3 = \frac{8}{\sqrt{2}} N_o r^3. \quad (6)$$

Die Gesamtzahl der darin enthaltenen Kugeln ist N_o . Das Volum jeder Kugel ist

$$\frac{4}{3} \pi r^3;$$

mithin ist das Eigenvolum Φ der Kugeln

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi r^3 N_o = \frac{4}{3} \sqrt{2} n^3 r^3. \quad (7)$$

Das Verhältnis dieser beiden Räume ist

$$\frac{V_o}{\Phi} = \frac{6}{\pi \sqrt{2}} = 1.350,$$

worin sich V_o auf den absoluten Nullpunkt bezieht.

Dies ist die Formel, welche die Raumerfüllung von Kugeln in einem tetraedrisch gepackten Würfel angibt.

Schlußfolgerungen.

Im vorstehenden sind also eine Reihe von Methoden besprochen worden, nach denen der von den Molekeln eingenommene Raum berechnet werden kann. Die Verhältnisse des von den Molekeln eingenommenen Raumes zum Volum beim absoluten Nullpunkt sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, von der „unteren“ zur „oberen“ Grenze hin geordnet.

Raumerfüllung der Molekeln.

Methode:	V_0/Φ
I (2) O. E. MEYER	5.6
II (1) und (3) VAN DER WAALS und D. BERTHELOT	4.0
III (4) CLAUSIUS und G. JÄGER	2.5
IV (5) REINGANUM in Verbindung mit VAN DER WAALS	2.36
V (7) Kubische Packung	1.91
VI (5) REINGANUM in Verbindung mit dem empirischen Verhältnis	1.89
VII (5) REINGANUM in Verbindung mit D. BERTHELOT	1.77
VIII (8) Tetraedrische Packung	1.35
IX (6) Elementarwürfel	1.00

Aus obiger Tabelle ist unmittelbar ersichtlich, mit welcher Genauigkeit die wahre Raumerfüllung der Molekeln zurzeit bestimmbar ist. Sie zeigt, daß die Methoden, welche zur Berechnung der Raumerfüllung der Molekeln zurzeit zur Verfügung stehen, nicht erheblich untereinander übereinstimmen. Die Raumerfüllung läßt sich hiernach nur innerhalb der in der Tabelle verzeichneten Grenzen angeben. Es dürfte aber sachgemäß sein, diese Grenzen noch etwas enger zu ziehen.

Einerseits darf berücksichtigt werden, daß die Zustandsgleichungen von VAN DER WAALS und D. BERTHELOT hervorragend theoretisch begründet sind und sich auch praktisch sehr gut bewährt haben, während die Annahme von O. E. MEYER nur gelegentlich einmal gemacht worden ist. Es dürfte daher nicht wesentlich falsch sein, ein Raumerfüllungsverhältnis von $V_0/\Phi = 4$ als untere Grenze anzusehen.

Andererseits bedeutet das in Methode IX der Tabelle angenommene Raumerfüllungsverhältnis völlige Erfüllung des von einem Stoffe eingenommenen Raumes mit Materie. Dies würde einer kontinuierlichen Raumerfüllung gleichkommen und ist daher sehr unwahrscheinlich. Es ist aber bereits ausgeführt worden, daß für Kugeln die tetraedrische Packung die dichteste Packung ist, die überhaupt vorkommen kann, mithin wird es erlaubt sein, das hieraus sich berechnende Raumerfüllungsverhältnis $V_0/\Phi = 1.35$ als oberen Grenzwert anzunehmen.

Bei der Berechnung des von den Molekeln eingenommenen Raumes für irgendeinen gegebenen Stoff wird es sich empfehlen, bis auf weiteres nicht eine Theorie zugrunde zu legen, wie man dies bis jetzt wohl allgemein glaubte tun zu sollen, sondern ihn stets zwischen zwei Grenzen, einer oberen und einer unteren, einzuschließen. Hierzu können die Werte 4 bis 1.35 zunächst gewählt werden.

Es wird sich fragen, ob das Verhältnis des von den Molekeln wirklich eingenommenen Raumes zu dem Volum des Stoffes in übereinstimmenden Zuständen überhaupt konstant ist. Dies ist eine Frage, über welche die Erfahrung Auskunft geben muß. Vom theoretischen Standpunkt ist zu bemerken, worauf bisher bei derartigen Betrachtungen gar nicht genügend geachtet worden ist, daß alle in obiger Tabelle angeführten Ableitungen über die Raumerfüllung keine Rücksicht nehmen auf die chemische Individualität der Stoffe, die in deren „Konstitution“ zum Ausdruck kommt. Diese ist in keiner Zustandsgleichung enthalten und überhaupt in keiner Ableitung, die einfach von Kugeln ausgeht. Ich habe aber schon früher darauf hingewiesen,¹ daß die wirklichen chemischen Stoffe nur angenähert dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen, daß sie vielmehr um so mehr davon abweichen, je mehr sie sich dem absoluten Nullpunkt nähern. Es wurde im Anschluß an die Beobachtungen von mir der Begriff des idealen physikochemischen Stoffes aufgestellt. Es wäre nun sehr leicht denkbar, daß etwas ähnliches bei dem Raumerfüllungsverhältnis stattfindet, so daß das Raumerfüllungsverhältnis der verschiedenen wirklichen Stoffe in übereinstimmenden Zuständen überhaupt kein konstantes, vielmehr ein verschiedenes ist. Nur ideale,

¹ RICHARD LORENZ, Beiträge zur Atomistik Nr. 5, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 94 (1916), 240.

physikochemische Stoffe würden ein konstantes Raumerfüllungsverhältnis in den übereinstimmenden Zuständen aufweisen. Wenn sich die soeben ausgesprochene Ansicht bewahrheitet — und dies scheint nach gewissen, bereits vorhandenen Beobachtungen nicht unwahrscheinlich zu sein — so würde den hier angegebenen Grenzwerten unter Umständen eine reale Bedeutung zukommen und nicht bloß eine rechnerische.

Zusammenfassung.

Es wird das Verhältnis des von den Molekeln eingenommenen Raumes zum Molvolumen aus der Annahme abgeleitet, daß sich die als Kugeln gedachten Molekeln beim absoluten Nullpunkt in einer dichten Packung befinden. Die Berechnung wird für die kubische und für die tetraedrische Packung ausgeführt und deren Ergebnisse mit den aus den Zustandsgleichungen von VAN DER WAALS, D. BERTHELOT und REINGANUM, sowie den Angaben von O. E. MEYER, CLAUSIUS und G. JÄGER verglichen. Es ergibt sich eine Reihe von Werten für das gesuchte Verhältnis, innerhalb deren es sich mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit eingrenzen läßt. Die Grenzen liegen zwischen 1 und 5.6 bzw. 1.35 und 4.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität und des Physikalischen Vereins, Sommer 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1915.