10. Zur Kinetik der Flüssigkeiten; von J. Traube.

Die Gleichung von van der Waals kann auf die folgende Form ¹⁾ gebracht werden:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{1}{3} n m v G_0^2.$$

Hier ist n die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, m das Moleculargewicht, v das Volumen, G_0 die moleculare Geschwindigkeit bei 0°, über die übrigen Grössen vgl. die vorige Mittheilung.

Wird die Gleichung auf das Grammmolecül einer Flüssigkeit bezogen, so wird $n m = s$ gleich der Dichte, das Molecularvolumen v wird $= m/s$, und es wird somit:

$$G_0 = \sqrt{\frac{3 K \Phi}{m}}.$$

Da bei gleicher Temperatur das Product $K \Phi$ für eine Flüssigkeit gleich ist dem Producte $p v$ eines Gases, so ist diese Gleichung identisch mit der bekannten Gasgleichung von Clausius. ²⁾

Die Geschwindigkeiten der Molecüle einer Flüssigkeit sind bei gleicher Temperatur gleich den molecularen Geschwindigkeiten der Gase.

Die Weglänge L eines flüssigen Molecüls kann offenbar proportional gesetzt werden der Differenz der Radien des

1) van der Waals, Contin. gasf. u. fl. Aggreg. 61. 1881; vgl. auch O. E. Meyer, Kinet. Theor. d. Gase 68. 1877.

2) O. E. Meyer, l. c. 23. 1887. Es ist beispielsweise (vgl. vorige Mittheilung) für Wasser $K = 2330$ Atm. $\Phi = 9,6$, folglich für Wasser

$$G_0 = \sqrt{\frac{2330 \times 0,76 \times 13,596 \times 9,809 \times 9,6}{18}} \text{ Meter} = 615 \text{ Meter},$$

für Wassergas (vgl. O. E. Meyer, l. c. p. 45) ist $G_0 = 614$ Meter.

kugelförmig gedachten Molecularvolumens und der Summe der atomaren Schwingungsvolumina, also

$$L = \sqrt[3]{V_m} - \sqrt[3]{\Sigma n \dot{C}}.$$

In der folgenden Tabelle sind für eine Anzahl Stoffe, deren Weglänge im Gaszustande bekannt ist, und deren Molecularvolumina V_m , sowie atomaren Schwingungsvolumina $\Sigma n \dot{C}$ für den flüssigen Zustand sich mit hinreichender Genauigkeit berechnen lassen, unter L_1 die Weglängen für den Gaszustand, unter L_2 für den flüssigen Zustand bei 0° zusammengestellt.

Die Werthe L_1 vgl. O. E. Meyer, Kinet. Theor. d. Gase p. 142. 1877. Die Werthe L_2 sind annähernd in absolutem Maasse berechnet mit Hülfe der weiter unten angegebenen absoluten Werthe für Chloräthyl.

	V_{m_0}	$\Sigma n \dot{C}_0$	L_1	L_2	$\frac{L_1}{L_2} 10^{-3}$
Chloräthyl	69,7	48,1	0,0000 373 mm	0,000 000 044 mm	0,85
Methyläther	65,2	43,6	0,0000 422	0,000 000 046	0,92
Chlormethyl	53,7	32,2	0,0000 459	0,000 000 054	0,85
Chlor	48,3	26,4	0,0000 474	0,000 000 060	0,79
Aethylen	60,8	36,3	0,0000 582	0,000 000 057	1,02
Wasser	18,0	8,4	0,0000 649	0,000 000 054	1,20
Kohlensäure	47,5	23,0	0,0000 680	0,000 000 072	0,94
Stickoxydul	47,0	22,8	0,0000 681	0,000 000 073	0,93
Salzsäure	40,1	16,3	0,0000 734	0,000 000 081	0,91
Ammoniak	27,3	10,7	0,0000 737	0,000 000 074	1,00
Stickoxyd	37,5	14,3	0,0000 959	0,000 000 084	1,14
Kohlenoxyd	39,9	15,4	0,0000 985	0,000 000 085	1,16
Stickstoff	39,9	15,4	0,0000 986	0,000 000 085	1,16
Sauerstoff	35,5	11,0	0,0001 059	0,000 000 098	1,08
Wasserstoff	30,7	6,2	0,0001 855	0,000 000 118	1,57

Bei der Berechnung verschiedener Volumenwerthe H_2 , O_2 , N_2 etc. wurde die Gültigkeit des Satzes von Avogadro¹⁾ für Flüssigkeiten zu Grunde gelegt. Das Atomvolumen des Stickstoffs in N_2 , N_2O und NO wurde aus der Refraction der Gase²⁾ berechnet, für Aethylen wurde das Volumen aus den-

1) Vgl. die folgende Mittheilung.

2) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 30. p. 45. 1897.

jenigen der höheren Homologen¹⁾ abgeleitet, im übrigen wurden die aus wässerigen Lösungen berechneten Schwingungsvolumina²⁾ verwerthet.

Wie man erkennt, sind die *Weglängen* der *Flüssigkeitsmolecüle* den — nach ganz andere Methode — aus der Reibung berechneten *Weglängen* der *Gasmolecüle* fast allgemein *parallel*, und, wenn man von Wasserstoff absieht, kann man, wie die Werthe der letzten Columnne zeigen, auch auf angenäherte Proportionalität schliessen. Namentlich dann würde die Proportionalität zum Ausdruck kommen, wenn in Cl_2 , HCl , CH_3Cl und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ das Chlorvolumen anstatt = 13,2 gleich 14,5 gesetzt würde, — ein Werth, für welchen verschiedene Gründe geltend gemacht werden könnten.

Aus den absoluten Werthen L_1 und L_2 würde folgen, dass im Mittel die Weglänge des gasförmigen Molecüles 990 mal grösser als die des flüssigen wäre; also die Stosszahl des flüssigen Molecüles, d. h. der Quotient aus Geschwindigkeit und Weglänge um ebensoviel grösser als diejenige des gasförmigen Molecüles.

Es ist aber zu bedenken, dass die absoluten Werthe von L_2 noch zwei Correctionen erfordern, denn 1. wurde bei ihrer Berechnung angenommen, dass die Molecüle in Ruhe sind; 2. dass der Stoss der Molecüle immer central erfolge. Wahrscheinlich sind daher die Werthe L_2 noch um einen gewissen Factor zu verkleinern.

Nach van der Waals³⁾ ist der Radius der *Wirkungssphäre* der Molecüle proportional und nicht sehr verschieden von dem Quotienten aus der doppelten Capillaritätsconstante $H = 2\alpha$ und dem Moleculardruck K .

Danach berechne ich bei $0^\circ H/K$ für Wasser = 0,000 000 68 mm, für Methyl- und Aethylalkohol = 0,000 000 32 bez. 0,000 000 35 mm, Aethylacetat u. Aethylbutyrat = 0,000 000 51 bez. 0,000 000 56 mm, Benzol und Toluol = 0,000 000 58 bez. 0,000 000 60 mm. Nicht associirte Glieder derselben homologen Reihe haben angenähert

1) Landolt-Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. 1. p. 421. 1893.

2) J. Traube, Ann. Chem. Pharm. 290 p. 120. 1895.

3) van der Waals, l. c. 107 u. 165. 1881, vgl. auch Galitzine, Zeitschr. d. Phys. u. Chem. 4. p. 417. 1889.

gleiche Constanten der Capillarität und gleiche Moleculardrucke; folglich ist auch die Wirkungssphäre in solchen homologen Reihen annähernd gleich. Weitergehende Folgerungen scheinen mir aber vorläufig nicht gerechtfertigt.

Nach van der Waals¹⁾ ist die Weglänge im Gaszustande

$$L_1 = \frac{v - \frac{3}{2\sqrt{2}}b}{\frac{3}{\sqrt{2}}b} s.$$

b ist die Volumenconstante von van der Waals²⁾ und s der Durchmesser der als Kugel gedachten Summe der atomaren Schwingungsvolumina. Da L_1 und b_0 bekannt sind, so wird s für Chloräthyl = 0,000 000 28 mm, für Aethylen = 0,000 000 27 mm. Da sich nun die Werthe s verhalten wie die $\sqrt[3]{b}$ oder auch die dritten Wurzeln aus den Molecularrefractionen, so lassen sich die Durchmesser der atomaren und molecularen Schwingungsvolumina beliebiger Stoffe leicht in absolutem Maasse berechnen. Der Durchmesser des Kernvolumens wird alsdann

$$d = \frac{s}{\sqrt[3]{4\sqrt{2}}}.$$

Kern-, Schwingungs- und gesamtes Molecularvolumen sind

$$\frac{1}{6} \pi d^3 = \frac{1}{6} \pi s^3 \quad \text{bez.} \quad \frac{1}{6} \pi s^3 \frac{V_m}{\sum_n} C.$$

So berechnet man beispielsweise aus $b_0 = 54 \cdot 10^{-4}$ für Aethyläther $s = 0,000\,000\,34$ mm und $d = 0,00\,000\,029$ mm. Das moleculare Kernvolumen wird $= 13 \times 10^{-21}$ cmm; die Summe der Schwingungsräume $= 21 \times 10^{-21}$ cmm und das gesammte Molecularvolumen $= 28 \times 10^{-21}$ cmm.

1) van der Waals, l. c. p. 108.

2) Vgl. vorige Mittheilung.

2) Vgl. w. o. und vorige Mittheilung.

Ebenso findet man leicht die Anzahl der Aethermoleculé in 1 ccm = $26 \cdot 10^{19}$, das Gewicht eines Aethermoleculs = $20,6 \times 10^{-21}$ mg, sowie die Weglänge von flüssigem Aether = 28×10^{-9} mm, von Chloräthyl (vgl. w. o.) = 44×10^{-9} mm.

Die Zahlen sind von derselben Grössenordnung, wie die, welche von anderen Autoren erhalten wurden. Ich berechne, dass 3,5 Quadrillionen Wasserstoffatome = 1 g sind, während nach van der Waals 1 Quadrillion Wasserstoffatome = 1 g entspricht.

Berlin, Technische Hochschule.