ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Über den Verdampfungsvorgang;*
von Kurt Bennewitz.

Während die thermodynamische Behandlung des Verdampfungsprozesses in letzter Zeit zu einem gewissen Abschluß gelangt ist, kann die kinetische Ableitung noch nicht als völlig geklärt gelten. Erstere stützt sich fast ausschließlich auf die drei Hauptsätze, letztere dagegen erfordert immer eine Anzahl mehr oder weniger gesicherter Hypothesen. Damit hängt es auch zusammen, daß die Thermodynamik zwar immer zu richtigen Resultaten führt, dabei jedoch an einen engen Bezirk gebunden ist, der ihr nicht gestattet, in die Einzelheiten eines Vorgangs hineinzuleuchten, während dies der Kinetik besser gelingt. Die Theorie der spezifischen Wärme, das Debyesche T^3 -Gesetz, die Theorie der Gasentartung, die Definition der chemischen Konstanten sind Beispiele dafür.

Die kinetische Ableitung der Dampfdruckformel ist von mehreren Autoren in Angriff genommen worden, unter anderen von H. Tetrode¹⁾, O. Sackur²⁾, O. Stern³⁾ und Planck.⁴⁾ Alle diese gehen — ausgesprochen oder nicht — von der Annahme aus, daß die Zahl der aus einem gesättigten Dampf auf das Kondensat auftreffenden Moleküle gleich der Zahl der von diesem absorbierten ist, das heißt, daß im allgemeinen keine Reflexion solcher Moleküle eintritt. Schon bei Boltzmann und Gibbs findet man diese Annahme. Experimentell bestätigt war sie bisher noch nicht.

Mit dieser Bestätigung beschäftigt sich nun der erste Teil der folgenden Abhandlung. Dieser Teil ist bereits in den

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. p. 434; 39. p. 255. 1912.

2) O. Sackur, Nernst-Festschrift, p. 405. 1912; Ann. d. Phys. 40. p. 67. 1913.

3) O. Stern, Phys. Zeitschr. 14. p. 629. 1913.

4) M. Planck, Vorträge über die kin. Theorie der Materie usw., p. 3. Göttingen 1914.

Jahren 1913/14 in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Winternitz entstanden; eine Veröffentlichung wurde durch den Krieg verhindert.¹⁾ In den folgenden Abschnitten soll die kinetische Ableitung der Dampfdruckgleichung einatomiger fester Körper von einem neuen Gesichtspunkt aus betrachtet werden.

I. Experimentelle Bestimmung des Emissionskoeffizienten.

§ 1. Allgemeines.

Im Gleichgewichtszustand eines aus Kondensat und gesättigtem Dampf bestehenden Systems muß die Anzahl n_e der pro Zeit- und Flächeneinheit emittierten Moleküle des Kondensats gleich sein der aus dem Dampf unter gleichen Bedingungen absorbierten Anzahl n_a . Letztere bildet die Differenz der überhaupt auftreffenden Zahl n , vermindert um die Zahl n_r der direkt reflektierten Moleküle. Als Emissionskoeffizient bezeichnen wir nun die Größe η

$$(1) \quad \eta = \frac{n_e}{n} = \frac{n_a}{n} = \frac{n_a}{n_a + n_r}$$

Die Größe n läßt sich bekanntlich aus dem Maxwell'schen Verteilungssatz durch Integration ermitteln. Man erhält für die in der Zeit dt eine Fläche dF in einer Richtung durchsetzende Molekülzahl n den Wert:

$$(2) \quad n = \frac{1}{4} N \bar{c} dF dt,$$

wo N die Zahl der im Kubikzentimeter vorhandenen Moleküle, $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit derselben bedeutet. Es gelten ferner die Gleichungen:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{c} = \frac{2 c_w}{\sqrt{\pi}}, \\ c_w^2 = \frac{2}{3} \bar{c}^2, \\ \frac{1}{3} M \bar{c}^2 = RT = pV \quad \text{und} \\ NF = N_0, \end{array} \right.$$

wo c_w die wahrscheinliche Geschwindigkeit, $\bar{c}^2$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, M das Molekulargewicht und N_0 die Molekülzahl im Mol bedeuten. Aus der Vereinigung aller dieser Gleichungen (3) mit Gleichung (2) ergibt sich:

1) Eine 1915 erschienene Arbeit von M. Knudsen, Ann. d. Phys. 47. p. 697, wurde dem Verfasser erst nachträglich bekannt.

$$n = p N_0 \frac{dF \cdot dt}{\sqrt{2} \pi R T \bar{M}}.$$

Damit ist n bekannt.

Die zweite Größe n_e der Gleichung (1) läßt sich nun messen, wenn es gelingt, die emittierten Moleküle sofort aufzufangen, bevor sie wieder auf die emittierende Fläche zurückgeworfen werden können. Man hat zu diesem Zweck also die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit ins Vakuum zu bestimmen.

Am besten geht man dabei so vor, daß man dem zu verdampfenden Körper einer bestimmten Temperatur einen zweiten im Vakuum gegenüberstellt, dessen Temperatur so niedrig ist daß er selber keinen meßbaren Dampf aussendet, sondern alle auftreffenden Moleküle auf sich kondensiert. Den Abstand beider muß man so klein wählen, daß er wesentlich unterhalb der freien Weglänge des betreffenden Dampfes liegt, um Zusammenstöße möglichst zu vermeiden. Bei einem Druck von 0,01 mm hat die freie Weglänge eine Größenordnung von etwa 7 mm. Unsere Messungen erstreckten sich auf Druckgrößen von der Ordnung 0,001 mm, während der Abstand der beiden Körper etwa 3 mm betrug. Eine Gefahr in dieser Hinsicht war also nicht zu befürchten.

Des weiteren kam der Umstand in Betracht, daß das sehr große Temperaturgefälle von mehreren Hundert Grad auf der Strecke von 3 mm die Temperaturmessung an der Oberfläche des verdampfenden Körpers in Frage stellte. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß eine gute Absorption am Gegenkörper nur dann eintrat, wenn er sehr tief abgekühlt wurde; während theoretisch eine Temperaturdifferenz von etwa 50° völlig genügt hätte, mußte diese in der Praxis auf etwa 200° erhöht werden. Der Grund hierfür ist noch nicht geklärt. Berechnungen über den Wärmeabfall des Systems infolge Leitung sowie Strahlung ergaben zwar das Resultat, daß bei gutem metallischen Kontakt des zur Temperaturmessung des Kondensats verwandten Thermoelements mit diesem ein wesentlicher Fehler nicht zu befürchten war; tatsächlich bestand jedoch hierin eine erhebliche praktische Schwierigkeit, die erst durch viele Versuche überwunden wurde. Alle möglicherweise auftretenden Fehler haben die Tendenz, den Wert n_e zu klein erscheinen zu lassen.

Unter Berücksichtigung oben erwähnter Umstände entstand schließlich folgender Apparat.

§ 2. Versuchsanordnung.

Ein an das Vakuum angeschlossener vertikaler Glaszylinder *A* (Fig. 1) besitzt unten einen Schliff, in den ein Sockel *B* eingeführt ist. Dieser trägt die Heizvorrichtung *C*, bestehend aus einer Spule

Fig. 1.

von Widerstandsdraht. Da einerseits flüssiges Quecksilber, andererseits festes Cadmium gemessen werden sollte, mußten die Aufnahmebehälter verschieden ausgeführt werden. Das Gefäß für Quecksilber besteht aus einem Glasbecher, der in die Spule hineingesetzt wird. Das Thermoelement sitzt in einem Glasröhrchen mit äußerst dünnen Wänden; es enthält des besseren Kontakts wegen etwas Quecksilber. Dieses Röhrchen wird einfach in das zu messende Quecksilber hineingetaucht. Für die Messung des Cadmiums wird ein Messingzylinder *F* verwendet, in dessen oberen Boden eine Scheibe *G* reinsten käuflichen Cadmiums hineingepreßt ist. Seitlich in diese Scheibe ist ein Loch *E* gebohrt, das zur Aufnahme des

Thermoelements dient. Dies besteht hier aus einem Silberröhrchen, in das die Thermodrähtenden eingelötet sind. Es läßt sich fest in die Bohrung des Cadmiums hineinpressen, so daß ein guter Kontakt sicher erreicht wird. Die Zuführung sämtlicher Drähte erfolgt durch den Sockel *B*.
Als absorbierender Gegenkörper wird ein Glaskolben *G* verwandt, der oben in den Zylinder *A* eingeblasen ist. Er besteht aus dünnem Glas und hat einen flachen Boden. Dieser Kolben dient zur Aufnahme flüssiger Luft. Der Abstand des Bodens von der Oberfläche des zu messenden Metalls beträgt 3 mm.

Zur Herstellung des Vakuums diente eine rotierende Quecksilberpumpe; Feuchtigkeit wurde durch Phosphorpentoxyd beseitigt. Da jedoch das erreichte Vakuum, das durch ein McLeod kontrolliert wurde, nicht ausreichte, wurde bei den späteren Versuchen Holzkohle mit flüssiger Luft verwandt. Das damit erzielte Vakuum entzog sich der Messung durch das McLeod. Über die Heizregulierung und die Thermomessung ist nichts besonderes zu bemerken.

§ 3. Versuche.

A. *Cadmium*. Die ersten Versuche fanden mit Cadmium statt. Ein zuerst versuchtes Verfahren, dies in Form von elektrisch geheizten Drähten zu verwenden und die Temperaturmessung durch eine Widerstandsmessung auszuführen, mußte fallen gelassen werden, da sich durch die Verdampfung der Widerstand selber veränderte und die Temperatur des Drahtes keineswegs gleichmäßig zu erhalten war. Die Messungen wurden also in der oben beschriebenen Form ausgeführt. Der das Cadmium tragende Zylinderboden wurde kurz vor dem Versuch auf der Drehbank sauber abgedreht, so daß eine spiegelnde Fläche erzielt wurde. Nach der sehr genauen Wägung (Feuchtigkeit!) wurde der Apparat zusammengesetzt. Als dann begann das Evakuieren, das über Stunden fortgesetzt wurde; als später das Hochvakuum mit Holzkohle hergestellt wurde, kürzte sich die Wartezeit erheblich ab. Zeigte das McLeod einen Stand von 1 mm, was der Größenordnung nach einem Vakuum von 0,001 mm entsprach, so wurde der Heizstrom geschlossen. Die Heizung erfolgte so rasch und die Wärmeleitung im Heizgefäß war so günstig, daß die Zeit vom Auftreten eines wahrnehmbaren Dampfdruckes bis zur konstanten Beobachtungstemperatur nur ein bis zwei Minuten dauerte; die während dieser Zeit schon stattfindende Verdampfung, die nur einige Prozent betrug, wurde nachträglich bei Auswertung der Temperatur und Zeitdauer berücksichtigt. Gleichzeitig mit dem Schließen des Heizstromes wurde das Absortionsgefäß *G* mit flüssiger Luft gefüllt. Während der Verdampfung selber wurde die Temperatur reguliert und alle Minuten notiert. Die Unterbrechung der Verdampfung wurde dadurch herbeigeführt, daß nach Ausschaltung des Heizstromes im gegebenen Moment

Wasserstoff in das Verdampfungsgefäß gelassen wurde. Die sofort eintretende Drucksteigerung verhinderte vollkommen ein Nachverdampfen; außerdem kühlte sich der Meßkörper infolge der Nähe der flüssigen Luft fast augenblicklich ab. Wasserstoff wurde deswegen gewählt, um ein immerhin mögliches Oxydieren zu vermeiden. Schließlich wurde der Meßkörper, nachdem er im Exsikkator seine normale Temperatur angenommen hatte, zurückgewogen. Die Gewichtsverluste betrugen etwa 10 bis 100 mg. Die Versuchsdauern waren 30 bis 180 Minuten. Die vorher spiegelnde Fläche des Cadmiums zeigte nachher kristallinisches Gefüge bei glatter Oberfläche. Der Gegenkörper besaß einen blanken Cadmiumspiegel.

Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung:

$$(5) \quad p' = \frac{A}{F \cdot Z} \sqrt{\frac{2\pi R T}{M}} = \eta p, \quad \text{also} \quad \eta = \frac{p'}{p},$$

wo A den Gewichtsverlust, F die Oberfläche, Z die Zeit und p' den daraus ermittelten scheinbaren Druck, p dagegen den als bekannt vorausgesetzten wirklichen Dampfdruck bezeichnet. Dies ergibt sich aus Gleichung (1) und (4).

Was den Dampfdruck p betrifft, so lag für Cadmium leider wenig brauchbares Material vor. Andererseits waren wir auf Cadmium angewiesen, da es das einzige feste Metall mit niedrigem Siedepunkt ist, das sicher einatomig ist und gleichzeitig nicht merklich an der Luft oxydiert.

Die Dampfdruckdaten von Barus¹⁾ waren für unsere Zwecke kaum verwendbar, da sie erst bei 549° C. beginnen, während unsere Messungen in der Gegend von 200° lagen. Außerdem sind sie gerade im tieferen Gebiet recht schwankend, so daß eine Extrapolation nicht gut möglich ist. Die spezifischen Wärmen über 300° sind ebenfalls unbekannt. Nun lagen außerdem noch folgende Werte vor, die Herr Liebig am Phys.-Chem. Institut Berlin mit Hilfe der Strömungsmethode gemessen hatte, die jedoch bisher nicht veröffentlicht sind.

1. $t = 218^{\circ} \text{ C.}, \quad p = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg.},$
2. $t = 255^{\circ} \quad ,, \quad p = 8,84 \cdot 10^{-3} \quad ,, \quad ,,$
3. $t = 300,9^{\circ} \quad ,, \quad p = 52,6 \cdot 10^{-3} \quad ,, \quad ,,$

1) C. Barus, vgl. Tabellen von Landolt-Börnstein.

Berechnet man aus diesen Werten λ , so folgt:

$$\lambda_{237} = 21680 \text{ cal}, \lambda_{278} = 23320 \text{ cal},$$

wenn man erstens 1. und 2., zweitens 2. und 3. kombiniert. Das ist aber nicht gut möglich. Da man nämlich $C_p = 4,96$ und $c \sim 6,8$ bei diesen Temperaturen ansetzen kann, sollte

$$\frac{\Delta \lambda}{\Delta T} = C_p - c = -1,84$$

folgen, d. h. die Verdampfungswärme sollte mit steigender Temperatur fallen. Außerdem kann man aus den Angaben von Barus die Verdampfungswärme beim abs. Nullpunkt auf 25000 bis 26000 cal schätzen, was sich mit obigen Zahlen nicht verträgt. In Anbetracht nun, daß bei der Strömungsmethode sehr kleine Drucke Schwierigkeiten bereiten, und daß höhere Drucke sehr viel genauer zu messen sind, wird die Annahme gemacht, daß die Werte 2. und 3. auch schon infolge ihrer plausiblen Wärmetönung richtig sind, und nur 1. herausfällt. Mit Hilfe der letzten Gleichung wird dann ein mittleres $\lambda_{227} = 23423 \text{ cal}$ gefunden, und mit diesem vom Wert $t = 255^\circ$ herunter gerechnet. Man erhält alsdann folgende Dampfdrucktabelle für Cadmium:

Tabelle 1.

t°	p	
177	$1,84 \cdot 10^{-4}$	
187	$3,25 \cdot 10^{-4}$	Für $t = 218^\circ$ wird
197	$5,60 \cdot 10^{-4}$	$p = 16,4 \cdot 10^{-4}$, statt
207	$9,44 \cdot 10^{-4}$	$18,6 \cdot 10^{-4}$ bei Liebig.
217	$15,6 \cdot 10^{-4}$	Diese Abweichung ist
227	$25,3 \cdot 10^{-4}$	wohl denkbar.
237	$40,2 \cdot 10^{-4}$	
247	$62,7 \cdot 10^{-4}$	
[255]	$[88,4 \cdot 10^{-4} \text{ (Liebig)}]$	

Mangels besserer Daten müssen wir uns mit den obigen als den wahrscheinlichsten begnügen.

Die ersten Versuche verliefen nun überraschend ungünstig, insofern als gegen die Erwartung ein sehr kleiner Wert für η gefunden wurde, der noch dazu stark schwankte; η lag zwischen $1/10$ und $1/100$, statt wie erwartet bei 1. Als Grund hierfür wurde nach vielen Mißerfolgen die Behandlung der Cadmiumoberfläche gefunden. Es stellte sich nämlich heraus, daß man

bei Benutzung solcher Drehstäbe, die einmal eingefettet waren, trotz ihrer sorgfältigen Reinigung völlig unbrauchbare Oberflächen erhielt. Nachdem dies erkannt war, wurden Spezialstäbe verwandt, die durch Erhitzen von allen Öl- und Fettresten befreit wurden; überhaupt wurde auf das Abdrehen die höchste Sorgfalt verwandt. Darauf zeigte sich ein erheblicher Fortschritt.

Im folgenden sind nun einige Daten angegeben. Da alle Fehlerquellen nach derselben Seite liegen (schlechte Oberfläche, Temperaturbeeinflussung durch die flüssige Luft, mangelndes Vakuum), wäre es unangebracht, Mittelwerte zu bilden. Man muß also die Werte bevorzugen, bei denen η möglichst groß ist. Nur solche Versuche können als gelungen bezeichnet werden.

Tabelle 2.

t	$T(\text{abs.})$	$\Delta(g)$	$F(\text{cm}^2)$	$Z(\text{sec})$	$p' \cdot 10^4$	$p \cdot 10^4$	η
198,5	471,6	0,02875	3,48 ₀	1140	2,56	6,05	0,423
203,8	476,9	0,01782	1,88 ₂	1080	3,10	7,98	0,388
213,3	486,4	0,05401	3,568	660	8,18	12,94	0,632
234,5	507,6	0,07207	1,88 ₀	600	23,28	35,81	0,650

Δ = Gewichtsabnahme,

p' = scheinbarer Druck,

F = Oberfläche,

p = wirklicher Druck,

Z = Versuchsdauer,

$\eta = p'/p$.

Während früher η den Wert 0,01 bis 0,1 hatte, ist er nunmehr auf 0,65 gestiegen. Eine weitere Steigerung war auf die angegebene Art nicht zu erzielen. Immerhin wenn man die Abhängigkeit des Wertes von der Behandlung der Oberfläche beobachtete, mußte man notwendig zu der Ansicht kommen, daß das noch vorhandene Defizit nur auf Kosten der Unreinheit der Fläche zu rechnen war. Um nun diesen Fehler zu beseitigen, verließen wir das Cadmium und wandten uns dem Quecksilber zu, dessen Reinigung weniger Schwierigkeiten zu bieten schien. Freilich konnten wir dieses nur in flüssiger Form verwenden, da sein Dampfdruck im festen Zustand viel zu klein ist.

B. *Quecksilber*. Das Gefäß zur Aufnahme desselben wurde bereits oben beschrieben. Der Versuch ging in ganz ähnlicher Weise vor sich wie beim Cadmium, nur waren die Tempera-

turen wesentlich niedrigere (10 bis 25 °). Ein besonderer Kunstgriff wurde bei der Herausnahme des Gefäßes zum Wägen benutzt. Da nämlich durch Ungeschicklichkeit leicht etwas Quecksilber verloren gehen konnte, ließen wir dieses zuvor gefrieren, was infolge der Nähe der flüssigen Luft von selber geschah. Außerdem dauerte bei diesen Versuchen die Einstellung der Temperatur etwas länger, da das Glasgefäß die Wärmeleitung verzögerte. Damit nun nicht schon beim Evakuieren eine Verdampfung (bei Zimmertemperatur) eintrat, wurde die flüssige Luft bereits vorher hineingefüllt. Dies geschah aber erst, nachdem die im Verdampfungsgefäß anfangs enthaltene Feuchtigkeit durch mehrmaliges schwaches Evakuieren und Einstromenlassen trockener Luft beseitigt war.

Die ersten Versuche ergaben wieder das alte trübe Bild: $\eta = \frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$, obgleich reinstes käufliches Quecksilber „Kahlbaum“ verwendet wurde. Durch die früheren Erfahrungen belehrt, gingen wir sofort zur Destillation desselben über. Dadurch besserte sich das Resultat; aber erst nach häufig wiederholter Destillation im Vakuum gelang es uns, folgende Werte zu finden:

Tabelle 3.

t	$T(\text{abs.})$	$\Delta(g)$	$F(\text{cm}^2)$	$Z(\text{sec})$	$p' \cdot 10^4$	$p \cdot 10^4$	η
12,8	285,9	0,0654	2,350	1140	5,00	6,20	0,806
14,1	287,2	0,0929	2,350	1785	4,55	6,98	0,651
15,2	288,3	0,0920	2,350	960	8,88	7,71	1,085
16,4	289,5	0,0820	2,350	1080	6,67	8,57	0,777
16,6	289,7	0,1010	2,350	1200	7,40	8,83	0,838
19,3	292,4	0,2044	2,350	2400	7,50	11,20	0,670

Für p wurden die Werte von Hertz¹⁾ mit Benutzung derjenigen von Knudsen²⁾ interpoliert. Wie man erkennt, nähert sich η der 1 und erreicht sie in einem Falle sogar. Aber auch die andern Werte zeigen die deutliche Tendenz nach oben gegenüber Cadmium. Dies ließ sich aber lediglich durch die Reinigung erzielen, die beim Cadmium nicht möglich war. Wir dürfen aus allem den Schluß ziehen, daß bei beiden

1) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 193. 1882.

2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 29. p. 184. 1909.

Stoffen der Emissionskoeffizient gleich 1 ist oder ihm doch zum mindesten sehr nahe kommt.

Es erhebt sich nun noch die Frage, ob er etwa von der Temperatur abhängt. Aus den Versuchen läßt sich das mit Deutlichkeit nicht sagen, da das Intervall zu klein ist. Leider läßt es sich kaum weiter ausdehnen. Aber aus späteren prinzipiellen Überlegungen heraus wird dies sehr unwahrscheinlich; η dürfte mithin bei allen Temperaturen seinen Wert behalten.

Nachdem dies einmal festgestellt ist, könnte man versucht sein, obige Methode zu Dampfdruckmessungen auszubauen, Es kann jedoch nur davon abgeraten werden, da die Knudsensche¹⁾ Methode weit überlegen ist. Was hier gemessen wurde, ist die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit.

Diese ist recht beträchtlich; interessshalber sei ein Beispiel angeführt: Eine Quecksilberoberfläche von 1 cm^2 verdampft in 5 Stunden etwa 1 g ins Vakuum, und zwar bei Zimmertemperatur. Die Verdampfung unter Atmosphärendruck ist in dieser Zeit nicht meßbar.

II. Aufstellung einer Dampfdruckgleichung auf spezieller Grundlage.

§ 4. Näherungsgleichung für hohe Temperatur.

Im ersten Abschnitt wurde gezeigt, daß der Koeffizient η der Gleichung (1) jedenfalls keinen von 1 erheblich verschiedenen Wert besitzt, ein Resultat, das wir im folgenden verallgemeinern zu der Annahme, daß er tatsächlich immer gleich 1 ist. Um nun zu einer Dampfdruckformel zu gelangen, benötigen wir noch die dynamische Ableitung der Größe n_e , d. h. der pro Zeit- und Flächenelement vom Kondensat emittierten Moleküle.

Planck²⁾ hat versucht, n_e darzustellen auf Grund der Annahme, daß eine Emission nur dann eintritt, wenn die Schwingungsenergie ein gewisses ganzes Vielfaches von $h\nu$ geworden ist. Diese Annahme entspricht bekanntlich derjenigen, die sich auf dem Gebiet der Strahlung und der Elektronenschwingungen so gut bewährt hat. Wir wollen uns ihrer eben-

1) M. Knudsen, l. c.

2) M. Planck, l. c.

falls bedienen, wobei wir jedoch der Einfachheit halber auf die ursprüngliche Darstellung der Energieverteilung, wie sie Einstein benutzte, und nicht auf die an sich richtigere Debyes zurückgreifen. Worauf es in dieser Arbeit hauptsächlich ankommt, ist, zu zeigen, daß der bei Planck noch offen gelassene Begriff der Zugehörigkeit zur Oberfläche sich durch eine sehr naheliegende Betrachtung ergibt, so daß nicht nur ein der Emission proportionaler Ausdruck, sondern der Wert n_s selber erhalten wird. Wenn wir uns hier nur mit einer näherungsweise Durchführung dieses Gedankens begnügen, so scheint er trotzdem einer Verallgemeinerung zugänglich zu sein. Wir wollen also versuchen, den Begriff der Oberfläche eines festen Körpers zu definieren.

Der Wert n_s setzt sich aus zwei Faktoren zusammen; erstens der Anzahl A der überhaupt an der Bildung der jeweiligen Oberfläche beteiligten Moleküle und zweitens dem Bruchteil B , der das Verhältnis der mit einer Schwingungsenergie bzw. der Z -Komponente größer als $q h \nu$ begabten Moleküle zu den überhaupt vorhandenen angibt.

Zur Berechnung der Anzahl A der Oberflächen bildenden Moleküle wäre es gänzlich falsch, etwa aus der Vorstellung einer kubischen Lagerung heraus diese gleichzusetzen der in einer Elementarschicht von molekularer Tiefe enthaltenen Q , wo sich

$$(6) \quad Q = \left(\frac{\sigma N_0}{M} \right)^{1/3} d F$$

ergeben würde, wenn σ das spez. Gewicht, N_0 die Molekularzahl pro Mol und M das Molekulargewicht bedeutet. Wir müssen vielmehr annehmen, daß wahrscheinlich eine größere Anzahl von Schichten mitwirken.

Findet nun eine wirkliche Verdampfung statt, etwa im Sinne der in § 1 beschriebenen Versuche, bei denen der feste Körper als solcher verschwindet, so wird die Oberfläche durch immer neue Moleküle gebildet; wenn also der Ausdruck A überhaupt einen Sinn haben soll, so muß er noch eine Zeitbestimmung enthalten. Da eine Emission nur im Augenblick der größten positiven Elongation in der Z -Komponente eintreten kann und dieser Zustand während einer Schwingungsdauer τ einmal eintritt, müssen wir τ als Zeitelement zugrunde

legen und definieren A folgendermaßen: A ist diejenige Zahl von Molekülen, die, falls letztere sämtlich eine Z -Energie größer als $q h \nu$ besäßen, in der Zeit τ durch das Flächenelement dF austreten würden. Stellen wir uns die Moleküle als räumlich ausgedehnte Gebilde vor, die in verhältnismäßig weiten Zwischenräumen von einander gelagert sind, so überdecken diejenigen der oberen Schichten die tieferliegenden nicht vollständig, und A umfaßt alle diejenigen, die vom Dampfraum aus sozusagen sichtbar sind. Ist $\bar{\Phi}$ der in der xy -Ebene (Oberflächenebene) genommene Mittelwert eines Molekülquerschnitts, so ist also

$$(7) \quad A = \frac{\nu}{\bar{\Phi}} dt dF, \text{ wo } \nu = \frac{1}{\tau}.$$

Nun führen wir folgende Hypothese ein: *Der Querschnitt $\bar{\Phi}$, die „wirksame Oberfläche des Moleküls“, ist gleich der Projektion des Flächenmittels, das es auf seiner pseudozyklischen Bahn in der Schwingungsdauer τ umschreibt, auf die als Ebene gedachte Grenze (Oberfläche) des Körpers, wobei das Molekül selber als ausdehnungslos angesehen wird.*

Die Größe $\bar{\Phi}$ wollen wir nun näherungsweise berechnen. Wir betrachten die Projektion eines schwingenden Moleküls auf die xy -Ebene und zerlegen die Bewegung in die x - und y -Komponenten. Ihre Gleichungen lauten:

$$x = a \sin 2\pi \frac{t}{\tau}$$

$$y = b \sin(2\pi \frac{t}{\tau} + \varphi),$$

wo φ die Phasenverschiebung ist. Die Bahngleichung lautet:

$$y = b \sin(\arcsin \frac{x}{a} + \varphi).$$

Für den Flächeninhalt dieser Ellipse ergibt sich:

$$(8) \quad J = \oint y dx = a b \pi \sin \varphi.$$

Wir nehmen nun vorläufig einmal an, daß $\varphi = \pi/2$ und $a = b$ ist; dann artet die Bahn in einen Kreis vom Radius r aus und $J = r^2 \pi$. Haben wir nun viele solcher Bahnen, so wird ihr Mittelwert $\bar{J} = \bar{r}^2 \pi$. Diese Größe wollen wir fürs erste mit $\bar{\Phi}$ identifizieren. Also $\bar{\Phi} = \bar{r}^2 \pi$.

Nun läßt sich die Gesamtenergie eines schwingenden Moleküls bzw. der xy -Ebene ausdrücken durch $E = f r^2$, wo f die Direktionskraft bedeutet. Diese eliminieren wir durch die bekannte Gleichung:

$$2 \pi \nu = \sqrt{\frac{f}{m}},$$

und erhalten

$$(9) \quad E = 4 \pi^2 \nu^2 m \cdot r^2.$$

Andrerseits ist die Energie eines Moleküls bei Berücksichtigung zweier Freiheitsgrade:

$$(10) \quad E = 2 k T,$$

wenn wir uns auf Temperaturen beschränken, bei denen das Dulong-Petitsche Gesetz gilt. Aus (9) und (10) folgt:

$$(11) \quad \overline{r^2} \pi = \frac{k T}{2 \pi \nu^2 m}.$$

Die überstrichene Größe bedeutet, daß wir nunmehr wieder zur Mittelwertbildung übergehen. Schließlich können wir noch mit N_0 erweitern und erhalten mit oben:

$$(12) \quad \overline{\Phi} = \frac{R T}{2 \pi \nu^2 M}$$

als Ausdruck für die mittlere „wirksame Fläche“ eines Moleküls. Mit (7) ergibt das:

$$(13) \quad A = \frac{2 \pi \nu^3 M}{R T} \cdot dt dF.$$

Mit diesem provisorischen Werte wollen wir zuerst weiterrechnen und erst später auf Verbesserungen eingehen.

Den zweiten Faktor B von n_q , das Verhältnis der Anzahl n_q der mit einer Z -Energie größer als $q h \nu$ begabten Moleküle zu der n_0 der überhaupt vorhandenen läßt sich folgendermaßen berechnen.¹⁾ Von n_0 Molekülen besitzen $n_0 - n_q$ eine Energie (bezogen auf die Z -Komponente) kleiner oder gleich $q h \nu$. Es ist

$$(14) \quad n_0 - n_q = n_0 \left(1 - e^{-\frac{q h \nu}{E_0}} \right),$$

1) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie, 17. p. 265. 1911.

wo E_0 die mittlere Energie ist und

$$(14a) \quad E_0 = \frac{R}{N_0} T.$$

Es folgt:

$$(15) \quad n_q = n_0 e^{-\frac{q h \nu N_0}{R T}}.$$

Da nun

$$h = \frac{R \beta}{N_0},$$

so ergibt sich:

$$(16) \quad B = \frac{n_q}{n_0} = e^{-\frac{q \beta \nu}{T}}.$$

Wir erhalten somit für die in der Zeit dt vom Flächenelement dF emittierte Anzahl von Molekülen:

$$(17) \quad n_e = A \cdot B = \frac{2 \pi \nu^3 M}{R T} \cdot e^{-\frac{q \beta \nu}{T}} dt dF.$$

Mit Gleichung (1) und (4) ergibt das unter Berücksichtigung, daß wir $\eta = 1$ setzen dürfen:

$$(17a) \quad \frac{2 \pi \nu^3 M}{R T} \cdot e^{-\frac{q \beta \nu}{T}} dt dF = p N_0 \frac{dF \cdot dt}{\sqrt{2 \pi R T M}},$$

oder

$$(18) \quad p = \frac{(2 \pi M)^{3/2} \nu^3}{N_0 R^{1/2}} \cdot T^{-3/2} \cdot e^{-\frac{q \beta \nu}{T}}.$$

Führen wir noch

$$(19) \quad \lambda'_0 = q R \beta \nu$$

ein und logarithmieren, so folgt:

$$(20) \quad \ln p = -\frac{\lambda'_0}{R T} - \frac{1}{2} \ln T + \ln \left[\frac{(2 \pi M)^{3/2} \nu^3}{N_0 R^{1/2}} \right];$$

Das ist aber dieselbe Gleichung, die O. Stern¹⁾ und vor ihm Sackur und Tetrode auf gänzlich anderem Wege gefunden haben und die sich unter gewissen Einschränkungen recht gut den Beobachtungen anpaßt. Im Grunde liegt hierin ein Beweis für die Bemerkung Sterns, daß jedes mit den mechanischen Prinzipien im Einklange befindliche Modell zu dieser Gleichung

1) O. Stern, Phys. Zeitschr. 14. p. 629. 1913.

führen müsse. Naturgemäß gilt die Gleichung nur für hohe Temperaturen. Wie sie in die allgemeinere überzuführen ist, hat Nernst¹⁾ gezeigt. Erweitern wir Gleichung (18) mit $(\beta v/\tau)^3$, so erhalten wir:

$$(18a) \quad p = \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2}}{h^3} \cdot T^{3/2} \cdot \left(\frac{\beta v}{T}\right)^3 \cdot e^{-\frac{9\beta v}{T}}.$$

Der Logarithmus des ersten Faktors ist die chemische Konstante.

Wir dürfen jedoch nicht übersehen, daß wir bei der Ableitung einige willkürliche Vereinfachungen vorgenommen haben. Es fragt sich nun, ob bei exakter Rechnung ebenfalls obiges Resultat erhalten wird. Es ist sogar von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß die anzubringenden Verbesserungen zu einem exakteren Resultat führen.

Wir haben für die Schwingungen in der X - und Y -Achse eine Phasendifferenz von $\pi/2$ gesetzt. Bei näherer Betrachtung stellt das einen Widersinn dar. Da das Molekül nämlich räumliche Schwingungen ausführt, sind die drei Hauptebenen (xy , yz , zx) völlig gleichberechtigt. Würden wir nun fordern, daß in jeder dieser Ebenen eine solche Phasendifferenz von $\pi/2$ auftritt, so ist das gar nicht erfüllbar. Wir sehen uns also gezwungen, diese Bedingung fallen zu lassen und die Schwingungen als vollständig unabhängig voneinander zu betrachten. Ebenso dürfen wir nicht ohne weiteres $a = b$ setzen.

Aus (8) erhalten wir dann durch weitere Mittelwertbildung:

$$(21) \quad \bar{J} = \frac{2}{\pi} ab\pi \int_0^{\pi/2} \sin \varphi d\varphi = 2ab;$$

statt πab . Der Wert für $\bar{\Phi}$ aus Gleichung (12) wäre also mit $2/\pi$ zu multiplizieren. Die Änderung ist jedenfalls nicht sehr groß. Eins aber kann als sicher gelten. Gleichgültig, wie man die Mittelwertbildung für die „wirksame Fläche $\bar{\Phi}$ “ auch durchführt, formell enthält sie immer das Glied $RT/v^2 M$, und lediglich der Faktor erfährt eine Änderung. Das dürfte auch wohl der Grund sein, daß die einzelnen Autoren für die chemische Konstante immer dieselbe Form, häufig aber abweichende Faktoren erhalten.

1) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes. p. 142.

Wenn die hier zugrunde gelegte Auffassung von der „wirk-samen Fläche“ einen Fortschritt gegenüber den bisherigen Darstellungen bedeuten soll, so muß sie mehr leisten; denn die Ableitung obiger Formel war bereits Stern auf Grundlage der klassischen Kinetik gelungen. Es fragt sich, ob sich die Anschauung auch bewährt, wenn wir zu tieferen Temperaturen, d. h. in das Gebiet der Quanten übergehen. Im folgenden wollen wir nun eine etwas allgemeinere Ableitung geben, bei der wir mit den obigen Vernachlässigungen gleichzeitig eine der Quantentheorie entsprechende Temperaturkorrektur berücksichtigen. Ganz allgemein ist sie jedoch nicht, indem wir das Spektrum der ν -Werte nicht beachten, und zwar lediglich aus rechnerischen Gründen.

§ 5. Näherungsgleichung für tiefere Temperaturen.

Wir betrachten wieder die Projektion eines schwingenden Moleküls auf die als Ebene gedachte Grenzfläche und ihre Zerlegung in eine X - bzw. Y -Komponente. Wir schreiben jeder dieser beiden in einem bestimmten Zeitmoment eine Energie $n\varepsilon = n h \nu$ zu, wo $n = 0, 1, 2 \dots$ ist. Beide Komponenten sind völlig unabhängig voneinander. Gemäß Gleichung (9) folgt dann für die Energie der X -Komponente:

$$(22) \quad \begin{cases} n\varepsilon = 2 \pi^2 \nu^2 m x_n^2, \\ \text{bzw. für } Y: \\ n\varepsilon = 2 \pi^2 \nu^2 m y_n^2, \end{cases}$$

wenn x_n und y_n die der jeweiligen Energie $n\varepsilon$ entsprechenden Amplituden bezeichnen. Diese ergeben sich zu:

$$(23) \quad \begin{cases} x_n = \frac{1}{\pi \nu} \sqrt{\frac{n\varepsilon}{2m}} \\ \text{und} \\ y_n = \frac{1}{\pi \nu} \sqrt{\frac{n\varepsilon}{2m}}. \end{cases}$$

Die Bahnprojektion des Moleküls auf die Grenzfläche wird alsdann eine Ellipse mit den zeitlich veränderlichen Halbmessern x_n und y_n ; ihr mittlerer Flächeninhalt wird $2 x_n y_n$.¹⁾ Statt

1) Statt $\pi x_n y_n$, da die Phasendifferenz jeden beliebigen Wert haben kann, siehe Gleichung (21).

nun den zeitlichen Mittelwert *einer* Bahn zu nehmen, können wir auch den räumlichen einer großen Anzahl N -Moleküle betrachten. Unter diesen N -Molekülen besitzen N_0 die X -Energie 0ε , N_1 die Energie 1ε und so fort, wo

$$(24) \quad \begin{cases} N_0 = N \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} \right) \\ N_1 = N \left(e^{-\frac{\varepsilon}{E}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}} \right) \text{ usw.}^1 \end{cases}$$

[E_0 bedeutet die mittlere Energie; siehe Gleichung (14a)].

Der Einfachheit halber denken wir uns nun während des folgenden diese einzelnen Energiemengen der X -Komponente unter die N -Moleküle aufgeteilt und fest an ihnen haftend. Die Y -Komponente der Energie ist nun in gleicher Weise aufzuteilen; die dabei entstehenden Mengen werden dann permutiert und jedesmal den N -Molekülen zugelegt. Da $N!$ -Permutationen möglich sind und bei jeder einzelnen N -Produkte je zweier Amplituden x_n und y_n auftreten, erhalten wir im Ganzen $N \cdot N!$ solcher Produkte.

Es werden dabei auftreten: das Produkt

$$\begin{aligned} x_0 y_0 &: (N-1)! N_0 N_0 \text{ mal,} \\ x_0 y_1 &: (N-1)! N_0 N_1 \text{ mal,} \\ &\vdots \\ x_1 y_0 &: (N-1)! N_1 N_0 \text{ mal usw.,} \end{aligned}$$

wovon man sich leicht überzeugen kann. Der Mittelwert sämtlicher $N \cdot N!$ -Ellipsen ist also:

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{\Psi} &= \frac{2}{N \cdot N!} \cdot \sum_0^n x_n y_n (N-1)! N_n N_n \\ \text{oder} \\ &= \frac{2}{N^2} \left[\begin{aligned} &x_0 y_0 N_0 N_0 + x_0 y_1 N_0 N_1 + x_0 y_2 N_0 N_2 + \dots \\ &+ x_1 y_0 N_1 N_0 + x_1 y_1 N_1 N_1 + x_1 y_2 N_1 N_2 + \dots \\ &+ \dots \end{aligned} \right] \\ \text{oder} \\ &= \frac{2}{N^2} [x_0 N_0 + x_1 N_1 + x_2 N_2 + \dots]^2, \end{aligned} \right.$$

1) Vgl. hierüber z. B. K. Jellinek, Phys. Chem. d. Gasreaktionen. p. 378. 1913.

wenn wir bedenken, daß $x_0 = y_0$, $x_1 = y_1$ usw. ist. Nun führen wir die Gleichungen (23) und (24) ein und erhalten:

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{\Phi} &= \frac{2}{N^2} \cdot \frac{N^2 \cdot s}{2 \pi^2 \nu^2 m} \left[\sqrt{0} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{1} \left(e^{-\frac{s}{E_0}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}} \right) + \dots \right]^2. \end{aligned} \right.$$

Zur Abkürzung schreiben wir: $e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} = z$.

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{\Phi} &= \frac{s}{\pi^2 \nu^2 m} [(\sqrt{1} \cdot z + \sqrt{2} \cdot z^2 + \sqrt{3} \cdot z^3 + \dots) \\ &\quad - (\sqrt{1} \cdot z^2 + \sqrt{2} \cdot z^3 + \sqrt{3} \cdot z^4 + \dots)]^2 \\ \overline{\Phi} &= \frac{s}{\pi^2 \nu^2 m} [(1-z) \cdot (\sqrt{1} \cdot z + \sqrt{2} \cdot z^2 + \sqrt{3} \cdot z^3 + \dots)]^2. \end{aligned} \right.$$

Um die Reihe zu lösen, betrachten wir die beiden ähnlichen Reihen:

$$\text{I. } \left(\lim_{n \rightarrow \infty} \right) 1 + z + z^2 + z^3 + \dots = \frac{1}{1-z}$$

und

$$\text{II. } \left(\lim_{n \rightarrow \infty} \right) 1 + 2z + 3z^2 + 4z^3 + \dots = \frac{1}{(1-z)^2}.$$

Die durch z dividierte Reihe der Gleichung (27)

$$\text{III. } 1 + \sqrt{2} \cdot z + \sqrt{3} \cdot z^2 + \sqrt{4} \cdot z^3 + \dots$$

bildet nun Glied für Glied das harmonische Mittel der beiden, so daß wir zwar nicht streng, jedoch mit hinreichender Annäherung die Proportion: I:III = III:II ansetzen dürfen.

$$\text{Wir erhalten für die Reihe III: } \frac{1}{(1-z)^{3/2}}.$$

Mit z multipliziert und in (27) eingesetzt, ergibt sich:

$$\overline{\Phi} = \frac{s}{\pi^2 \nu^2 m} \left(\frac{z^2}{1-z} \right).$$

Berücksichtigen wir noch die Gleichungen:

$$z = e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}, \quad \varepsilon = h\nu = k\beta\nu$$

und

$$E_0 = \frac{RT}{N_0}, \quad R = N_0 k, \quad M = N_0 m,$$

so folgt, indem wir mit $e^{\frac{\beta \nu}{T}}$ erweitern:

$$(28) \quad \bar{\Phi} = \frac{R T}{\pi^2 \nu^3 M} \left[\frac{\frac{\beta \nu}{T} \cdot e^{-\frac{\beta \nu}{T}}}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} \right].$$

Gegenüber Gleichung (12) enthält der erste Faktor jetzt π^3 an Stelle von 2π , was durch die erweiterte Art der Mittelwertbildung zu erklären ist. Der zweite Faktor enthält die Temperaturkorrektur für tiefe Temperaturen; bei hohen wird er gleich 1. Führt man schließlich den Wert Φ in Gleichung (17) ein, so erhält man die aus rein dynamischen Anschauungen abgeleitete Dampfdruckgleichung:

$$(29) \quad p = \frac{\frac{\pi}{2} (2\pi M)^{3/2} \nu^3}{N_0 R^{1/2}} \cdot T^{-1/2} \cdot \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}{\frac{\beta \nu}{T} \cdot e^{-\frac{\beta \nu}{T}}} \cdot e^{-\frac{q\beta \nu}{T}}.$$

§ 6. Diskussion der Gleichung.

Was den ersten Faktor betrifft, so ist er um das $\pi/2$ -fache größer, als er durch die Messungen an Quecksilber und Argon¹⁾ bestimmt wurde. Ist nun unser Ansatz im Ganzen überhaupt richtig, so kann dies nicht anders gedeutet werden, als daß bei der Mittelwertbildung irgendwelche Abhängigkeiten außer acht gelassen wurden. Der Unterschied ist zwar nicht sehr groß und beträgt für die chemische Konstante selber $\lg \pi/2 = 0,196$, während einige andere Theorien zu wesentlich größeren Abweichungen führten. Immerhin ist das eine sicher, daß nämlich eine genaue experimentelle Festlegung dieses Wertes über die Art, wie die Energiequanten koordinatenmäßig zu verteilen sind, Auskunft geben muß.

Der erweiterte Ausdruck $q h \beta \nu = q h \nu$ des letzten Faktors von (29) stellt die Energie dar, die ein Molekül im Moment der Verdampfung besitzt. Es ist das die um eine eventuelle Nullpunktsenergie vermehrte Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt. Die von O. Stern zuerst aufgestellte, mit Gleichung (20) identische Dampfdruckformel enthält λ'_0 , das

1) Vgl. W. Nernst, Grundlagen, p. 152.

von Nernst¹⁾ gleich $\lambda_0 + 3 R \beta \nu$ gesetzt wird (k bezieht sich auf das Molekül, R auf das Mol.). Wir können uns dieser Ansicht nur anschließen; wie weiter unten gezeigt wird, entspricht die Gleichung (29) nur unter dieser Bedingung der Erfahrung.

Es soll nicht gerade behauptet werden, daß darin ein Beweis für die Nullpunktsenergie liegt. Es liegt hier etwa derselbe Fall vor wie bei A. Sommerfeld²⁾, dessen Resultate durch Hinzunahme derselben wesentlich verbessert wurden. Nach Nernsts Auffassung spielt das Zusatzglied $3 R \beta \nu$ in der Gleichung von Stern nur eine formale Rolle, insofern es sich mehr zufällig aus dem einmal gewählten Ansatz für die spez. Wärme ergibt. Wir können uns dieser Ansicht nicht anschließen. Ableitungsgemäß bedeutet die thermodynamische Größe λ_0 etwas anderes als die rein dynamische Größe λ'_0 Sterns oder die hier auftretende Größe $q R \beta \nu$, und der Unterschied beider muß sich in der spez. Wärme ausdrücken, bzw. in ihrem Integral.

Es soll nun zuerst gezeigt werden, unter welcher Bedingung die Gleichung (29) in ihrer Temperaturfunktion einer auf thermodynamischem Wege hergeleiteten Gleichung entspricht. Als letztere wollen wir die Gleichung (119) p. 142 der genannten Nernstschen Arbeit benutzen, wonach

$$(30) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \ln T + 3 \ln \left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right) - \frac{3\beta \nu}{T} + \ln K,$$

wenn

$$K = \frac{(2\pi m)^{3/2} h^{5/2}}{h^3};$$

sie enthält lediglich den Einsteinschen Ansatz für die spez. Wärme fester Körper. Zur Abkürzung schreiben wir $\beta \nu / T = x$, und erhalten (30) in der Form:

$$(31) \quad p = K \cdot T^{5/2} \cdot \left(\frac{e^x - 1}{e^x} \right)^3 \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}.$$

Gleichung (29) wollen wir auf eine ähnliche Form bringen,

1) W. Nernst, l. c. p. 142.

2) A. Sommerfeld, Vorträge über die kinetische Theorie der Materien usw., p. 138. Göttingen 1914.

indem wir erstens mit $\left(\frac{T}{\beta \nu}\right)^3$ erweitern, zweitens $K' = \frac{\pi}{2} K$ einführen und drittens allgemein

$$(32) \quad q R \beta \nu = \lambda_0 + z R \beta \nu$$

ansetzen. Wir erhalten:

$$(33) \quad p = K' \cdot T^{3/2} \cdot \frac{x^2(e^x - 1)}{e^{(x-1)x}} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}.$$

Abgesehen von dem Unterschied zwischen K und K' werden (31) und (33) identisch, wenn wir setzen:

$$(34) \quad \left(\frac{e^x - 1}{e^x}\right)^3 = \frac{x^2(e^x - 1)}{e^{(x-1)x}}.$$

Hieraus können wir z bestimmen. Wir setzen für $x = \beta \nu / T$ verschiedene Werte ein und erhalten:

$x = \beta \nu / T$	z
0,1	2,99
0,5	2,96
1,0	2,92
1,5	2,88

Haben wir z. B. ein $\beta \nu = 100^\circ$, so umfaßt die Tabelle z -Werte von $T = 50^\circ$ bis $T = \infty$, das heißt ein Temperaturgebiet, in dem die weitaus meisten der gemessenen Dampfdrucke liegen. In diesem Gebiet ist z nicht allzusehr von 3 verschieden, so daß wir, wie schon oben erwähnt, Gleichung (32) schreiben dürfen:

$$(32a) \quad q R \beta \nu = \lambda_0 + 3 R \beta \nu.^1)$$

Nach Gleichung (34) sollte also sein:

$$(34a) \quad \left(\frac{e^x - 1}{e^x}\right)^3 = \frac{x^2(e^x - 1)}{e^{2x}}.$$

Wenn unsere Grundannahme berechtigt sein soll, müssen beide Funktionen einander zum mindesten ähnlich sein. Wir entwickeln:

1) Daß man bei dynamischen Begründungen von Molekularprozessen einer Festlegung der Nullpunktsenergie bedarf, hat bereits Planck (l. c. p. 13) betont.

$$(35) \quad \begin{cases} \left(\frac{e^x - 1}{e^x} \right)^3 = x^3 - \frac{3}{2} x^4 + \frac{15}{12} x^5 - \frac{6}{8} x^6 + \dots \\ \frac{x^3 (e^x - 1)}{e^{2x}} = x^3 - \frac{3}{2} x^4 + \frac{14}{12} x^5 - \frac{5}{8} x^6 + \dots \end{cases}$$

Die beiden Reihen sind sich tatsächlich sehr ähnlich und zeigen erst Abweichungen bei größerem x , d. h. bei sehr tiefen Temperaturen. Mit Ausnahme dieser können wir somit (bis auf den Faktor $\pi/2$) die Gleichungen (29) und (30) als fast identisch ansehen. Es ist uns also gelungen, unter Umgehung thermodynamischer Betrachtungen allein aus unserem Modell und der Annahme einer Nullpunktsenergie $3 R \beta \nu$ heraus eine Dampfdruckgleichung aufzustellen, die den Forderungen der Quantentheorie in gewissen Grenzen gut entspricht. Darin liegt eine wesentliche Stütze unserer Auffassung. Die Gleichung lautet nunmehr:

$$(36) \quad \lg p = -\frac{\lambda_0}{4,571 \cdot T} + 2,5 \lg T + \lg \left[\frac{\left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2 \left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)}{e^{\frac{2 \beta \nu}{T}}} \right] + \lg \frac{\pi}{2} + C,$$

wobei C die Nernstsche Form der chemischen Konstanten ist und gewöhnliche Logarithmen eingeführt wurden.

Für sehr tiefe Temperaturen ist auch Gleichung (30) nicht mehr zutreffend. Hierzu müßte die Energiefunktion Debyes mit variablen ν -Werten eingeführt werden. Ein Vergleich mit einer derart abgeleiteten thermodynamischen Gleichung ist nicht sinngemäß, da alsdann auch die Ableitung unserer Größe $\bar{\Phi}$ eine Änderung erfährt. Diese Rechnung gestaltet sich etwas schwierig; es soll deshalb hier von einer solchen abgesehen werden, zumal da es nur in der Absicht lag nachzuweisen, daß die an $\bar{\Phi}$ anzubringenden Temperaturkorrekturen qualitativ und in einem gewissen Grade auch quantitativ zur richtigen Funktion führen.

Die Gleichung (36) stellt nun die Beobachtungen gut dar, bis auf das Glied $\lg \pi/2$, das zweifellos eine Verschlechterung gegenüber Gleichung (20) bedeutet. Wir legen jedoch hierauf kein besonderes Gewicht, da es sich ja nur um eine näherungsweise Ableitung handelt. Um die chemische Konstante auf dem hier eingeschlagenen Wege exakt zu erhalten, müßten wir über die räumliche Bahn der Moleküle sicherere Grund-

lagen besitzen, als sie in der Ableitung benutzt wurden. Als solche könnten wir etwa diejenigen einer Arbeit Plancks¹⁾ ansehen, wo der Fall eines mit 3 Freiheitsgraden schwingenden Massenpunkts behandelt wird. Die Rechnung stößt jedoch auf Schwierigkeiten, so daß von einer solchen Abstand genommen werden soll. Immerhin ist die exakte Lösung auf diesem Wege zu suchen.

Aus dem bisherigen ersehen wir, daß unsere Vorstellung über die „Abschirmung“ der Moleküle und die zu ihrer Berechnung benötigte Definition der „wirksamen Fläche“ zu keinem Widerspruch führt, und daß wir mit ihrer Anwendung zu einer eindeutigen Dampfdruckgleichung gelangen können. Es entsteht nun die Frage, ob der Größe $\bar{\Phi}$ nicht auch darüber hinaus eine gewisse Bedeutung zukommt. Hiermit beschäftigen sich die nächsten Paragraphen.

§ 7. Folgerungen aus der Definition der „wirksamen Fläche“.

Für diese Betrachtungen wollen wir uns auf höhere Temperaturen beschränken, und benutzen für $\bar{\Phi}$ die mit der Erfahrung am besten im Einklang befindliche Gleichung (12).

$$(12) \quad \bar{\Phi} = \frac{R T}{2 \pi v^2 M}.$$

Wir wollen diesen Ausdruck in die ebenfalls für hohe Temperaturen gültige Gleichung (18) einsetzen und erhalten:

$$p = \left(\frac{2 \pi v^2 M}{R T} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{N_0} \cdot R T \cdot e^{-\frac{q \beta v}{T}},$$

oder:

$$p = \left(\frac{1}{\bar{\Phi}} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{N_0} \cdot R T \cdot e^{-\frac{q \beta v}{T}};$$

anders geschrieben:

$$(37) \quad p \cdot \left[N_0 \bar{\Phi}^{3/2} \cdot e^{-\frac{q \beta v}{T}} \right] = R T.$$

Dies stellt eine Art Zustandsgleichung dar, die wir für hohe Temperaturen der bekannten Gasgleichung $p V = R T$ gegenüberstellen können.

1) M. Planck, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 445. 1915.

Wir erhalten also die Beziehung:

$$(38) \quad N_0 \bar{\Phi}^{3/2} \cdot e^{\frac{q \beta v}{T}} = V \quad (V \text{ ist das Molvolumen}).$$

Wir können nun $V = N_0 v'$ setzen, wobei v' das einem Molekül zur Verfügung stehende Volumen bezeichnet. Bei extrem hohen Temperaturen wird nun der Faktor

$$e^{\frac{q \beta v}{T}} = 1,$$

so daß hierfür folgt:

$$(39) \quad \bar{\Phi}^{3/2} = v.$$

Da nun $\bar{\Phi}$ die wirksame Fläche eines Moleküls bedeutet, so ist in Analogie der Bezeichnung $\bar{\Phi}^{3/2}$ das wirksame Volumen eines Moleküls. Letzteres können wir auffassen als den zeitlichen Mittelwert des von dem Molekül auf seiner räumlichen Bahn eingeschlossen Volumens, oder als die Projektion seiner Bahn in den Raum. Wir kommen somit zu der eigentümlichen Folgerung, daß bei höchsten Temperaturen das wirksame Volumen des Moleküls gleich dem ganzen ihm zur Verfügung stehenden Volumen wird. Das bedeutet, daß sich dann die Amplituden benachbarter Moleküle berühren. Diese Auffassung entspricht durchaus der Vorstellung, die wir uns bei Gasen machen. Bei etwas tieferen Temperaturen sind beide Volumen durch die Beziehung:

$$\bar{\Phi}^{3/2} \cdot e^{\frac{q \beta v}{T}} = v'$$

miteinander verknüpft. Bei nicht idealen Gasen können wir die Zustandsgleichung:

$$p(V - v) = RT \left(1 - \frac{p}{\pi_0} \right)^1$$

an Stelle der Gasgleichung heranziehen, oder etwa diejenige D. Berthelots²⁾:

$$pV = RT \left(\left(1 + \frac{p}{\pi_0} \cdot \frac{9}{128} \frac{\vartheta_0}{T} \left[1 - 6 \frac{\vartheta_0^2}{T^2} \right] \right) \right).$$

1) W. Nernst, Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1906. Heft 1.

2) H. Schimangk, Phys. Zeitschr. 17. p. 393.

Wir erhalten im ersten Falle:

$$(40) \frac{V-v}{1-\frac{p}{\pi_0}} = N_0 \bar{\Phi}^{3/2} \cdot e^{\frac{q\beta v}{T}} \quad (v = \text{Molvolumen des Kondensats}),$$

im zweiten Falle:

$$(41) \quad 1 + \frac{p}{\pi_0} \cdot \frac{9}{128} \frac{\vartheta_0}{T} \left[1 - 6 \frac{\vartheta_0^2}{T^2} \right] = N_0 \bar{\Phi}^{3/2} \cdot e^{\frac{q\beta v}{T}}$$

(π_0 , ϑ_0 kritischer Druck und Temperatur),

wobei $\bar{\Phi}$ sich aus Gleichung (12) ergibt.

Einige Berechnungen haben die Brauchbarkeit dieser beiden Gleichungen ergeben. Für praktische Zwecke haben sie jedoch zurzeit wenig Bedeutung, da die v - und q -Werte meistens unbekannt sind.

Bei normalen Temperaturen ist nun $q\beta v$ meistens ein Vielfaches von T , und somit $e^{\frac{q\beta v}{T}}$ eine große Zahl. Das wirk-same Volumen wird alsdann ein geringer Bruchteil des Molekularvolumens. Aus dieser Beziehung läßt sich das Verhältnis der Amplitude zum Atomabstand ermitteln. Es ergibt sich z. B. für Quecksilber bei $T_0 = 39^\circ \text{C}$. 0,076. Grüneisen¹⁾ erhielt hierfür 0,085, also in guter Übereinstimmung.

Eine weitere Folgerung ergibt sich aus unserer Definition der wirksamen Fläche in Hinblick auf die Dicke der emit-tierenden Schicht.

In jedem Augenblick sind an der Bildung des Oberflächen-elements $dF = \frac{1}{\Phi} dF$ Moleküle beteiligt. Diese gehören einer Anzahl z von übereinanderliegenden Schichten molekularer Dicke an, deren jede $\left(\frac{\sigma N_0}{M}\right)^{2/3} dF$ Moleküle enthält, wie sich aus der Annahme einer kubischen Lagerung nach Gleichung (6) ergab. Wir erhalten also für z :

$$z = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{M}{\sigma N_0} \right)^{2/3} = \frac{2\pi v^2 M^{1/3}}{R T \sigma^{2/3} N_0^{2/3}};$$

oder durch Einführung des Molvolumens $V = \frac{M}{\sigma}$:

$$(42) \quad z = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{V}{N_0} \right)^{2/3} = \frac{2\pi v^2 M V^{1/3}}{R T N_0^{2/3}}.$$

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. p. 298. 1912.

Da sich σ und V auf das Kondensat beziehen, können sie in erster Näherung als unabhängig von T betrachtet werden. Wir können dann, wieder im Sinne einer Näherung, die bekannte Schmelzpunktformel von F. A. Lindemann damit verbinden; sie lautet:

$$(43) \quad v = C_1 \sqrt{\frac{T_\sigma}{M V^2}},$$

worin T_σ den Schmelzpunkt und C_1 eine Konstante bedeutet, die zwischen (2,8 und) 3,1 schwankt. Damit wird (42):

$$(44) \quad z = \frac{2 \pi C_1^2}{R N_0^2} \cdot \frac{T_\sigma}{T} = C_2 \frac{T_\sigma}{T};$$

hier bekommt C_2 den Zahlenwert (81,5 bis) 100. Wir erhalten also das Resultat, das an der Bildung der Oberfläche beim Schmelzpunkt etwa 100 Schichten beteiligt. Diese überraschend große Zahl erklärt sich aus dem bereits oben erhaltenen Resultat, daß die Amplituden immer klein gegen die Molekülabstände sind.

Die Dicke einer Elementarschicht bei kubischer Lagerung ist nun gleich $(V/N_0)^{1/3}$. Daraus folgt für die Dicke δ der gesamten Verdampfungsschicht:

$$(45) \quad \delta = C_3 \cdot V^{1/3} \cdot \frac{T_\sigma}{T},$$

worin C_3 den Zahlenwert $(0,95 \cdot 10^{-6}$ bis) $1,17 \cdot 10^{-6}$ cm erhält.

Schichtzahl wie Schichtdicke sind somit in erster Näherung umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Der scheinbare Widerspruch, daß einem höheren Dampfdruck eine kleinere Schichtdicke entspricht, liegt in unserer Hypothese der wirklichen Fläche des Moleküls begründet. Die letztere wächst nämlich mit steigender Temperatur; dadurch erhöht sich die Schirmwirkung jeder Elementarschicht gegen die darunterliegenden, so daß immer weniger Schichten zur völligen Abschirmung genügen, je höher die Temperatur ist. Daß trotzdem der Dampfdruck steigen kann, liegt darin begründet, daß das Glied $e^{-\frac{q \beta v}{T}}$ der Gleichung (7) viel stärker wächst, als das Glied $\frac{2 \pi v^3 M}{R T}$ abnimmt.

δ ist andererseits auch die Tiefe, bis zu der Gasmoleküle in das Kondensat maximal eindringen können.

Wir wollen δ für Quecksilber beim Gefrierpunkt berechnen: $T_g = 234$, $V = 14,1$)

$$\delta = \text{rund } 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}$$

Man könnte daran denken, die mittlere freie Weglänge eines Dampf moleküls in der Grenzschicht nach der Art zu bestimmen, wie es in Gasen geschieht. Man erhielte dann $\delta' = \lambda^3 / \overline{\Phi}$, wobei λ die Kante des Molekularwürfels bedeutet. Für Quecksilber beim Gefrierpunkt haben wir nach Gleichung (12)

$$\overline{\Phi} = 4,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3,$$

daraus ergibt sich

$$\delta' = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}$$

Ob Rechnungen dieser Art aber eine Berechtigung besitzen, erscheint zweifelhaft, da bei einer so großen Schichtdicke nicht einzusehen ist, wodurch sich bei der Verdampfung das Raumgitter des Kondensats noch erhalten kann. Man kann aus der Größe $\overline{\Phi}$ noch Beziehungen zu anderen molekularen Größen herleiten, die sich der Größenordnung nach mit den aus andern Theorien erhaltenen sehr wohl vergleichen lassen; es soll jedoch an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden, da es vorerst wichtiger erscheint, die Bedeutung der wirksamen Fläche für den Dampfdruck sicherzustellen.

§ 8. Der Emissionskoeffizient.

Im Abschnitt 1 hatten wir das experimentelle Ergebnis erhalten, daß der Emissionskoeffizient η für ein beschränktes Temperaturintervall nahe gleich 1, wenn nicht absolut gleich 1 gesetzt werden darf. Auf Grund dieses Befundes wurde die Gleichung (20) abgeleitet, die sich erfahrungsgemäß über ein größeres Temperaturintervall bewährt. Für dieses Intervall folgt also die Konstanz des Koeffizienten η ; zum mindesten kann η nur eine sehr schwache Temperaturfunktion sein.

Wir können aber noch eine weitere Folgerung daran knüpfen. Wenn nämlich jeder Dampf von seinem eigenen Kondensat vollständig absorbiert wird, wenn also eine direkte Reflexion der Moleküle an diesem nicht stattfindet, so ist nicht einzusehen, warum er nicht auch von einem fremden

Kondensat absorbiert werden soll. Der molekulare Vorgang ist jedenfalls in beiden Fällen derselbe. Wir schließen daraus, daß jedes Dampf- und schließlich auch jedes Gasmolekül von jedem festen (oder flüssigen) Körper, auf den es trifft, absorbiert wird. Anders ausgedrückt: *Jeder feste (oder flüssige) Körper wirkt in bezug auf eine materielle Strahlung als „schwarz“*. Ein Gas oder Dampf kann bei Gegenwart fester (oder flüssiger) Körper nur existieren bei gleichzeitiger Anwesenheit seines Kondensats, wenn wir diesen Begriff auch auf Mengen sehr kleiner Schichtdicke ausdehnen. Der Druck eines übersättigten Dampfes, d. h. eines Gases, ist gleichzeitig der Dampfdruck des Kondensats bei gegebener Temperatur und Schichtdicke. Der Dampfdruck ist also im allgemeinen nicht mehr eine Funktion der Temperatur allein, sondern wird dies erst dann, wenn die Existenz des Kondensats in einer Mindestdicke δ thermodynamisch möglich ist. Von Bedeutung wird diese Erweiterung überall da, wo es sich um dynamische Erscheinungen handelt, z. B. bei der äußeren Gasreibung, bei der dynamischen Dampfdruckmessung; ferner für die Theorie der Adsorption und der Kapillarität.

Es ist nun kaum zu erwarten, daß die dabei auftretenden Schichtdicken identisch sind mit denen des massiven Kondensats, da zweifellos die Oberflächenkräfte des Schichtträgers eine wesentliche Rolle spielen werden. Trotzdem müssen zwischen beiden gewisse Beziehungen bestehen. Betrachtet man etwa die Grenzschicht zwischen einem Gasgemisch und einem inerten festen Körper, so muß sie sich aus den Komponenten des ersteren zusammensetzen in einem Verhältnis, das durch die Dampfdruckkurven der Komponenten festgelegt ist. Für diesen Fall sind also verhältnismäßig einfache Beziehungen zu erwarten. Vielleicht erfahren diese Gebiete, die besonders von Knudsen, Gaede u. a. mit viel Erfolg bearbeitet wurden, auf Grund obiger Betrachtung einen weiteren Ausbau.

Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß die Anschauungen über die Grenzschicht eines Kondensats auch auf sein Inneres ausgedehnt werden können. Hier kämen Fragen des Innendruckes, der Diffusion usw. in Betracht. Für alles dieses ist der Koeffizient η maßgebend, wie sich aus folgender Überlegung ergibt.

Denkt man sich sämtliche Moleküle eines Dampfes und seines Kondensats numeriert, so ist es zwar für den Dampfdruck und ähnliche integrale Begriffe völlig gleichgültig, ob das Dampf molekül n beim Auftreffen auf die Oberfläche des Kondensats selber reflektiert wird oder ob es sich gegen ein anderes n' austauscht; für die Diffusion wird dieser Unterschied jedoch von Bedeutung. Das Kriterium hierfür liegt nun aber in der Bestimmung der Größe η , etwa mit Hilfe der Verdampfungsgeschwindigkeit, wie oben gezeigt.

§ 9. Allgemeine Bemerkungen.

Zwei Punkte unserer Ableitung bedürfen noch einer Klarstellung: die Berechtigung einer Definition der Größe $\bar{\Phi}$ in der hier gegebenen Form und die Bedeutung der Quantenzahl q .

In der Theorie der freien Weglänge wird ein dem $\bar{\Phi}$ ähnlicher Begriff, der Molekularquerschnitt Q definiert; hierbei wird also dem Molekül selber eine endliche Ausdehnung zugeschrieben. Bei unserer Definition des $\bar{\Phi}$ dagegen ist das Molekül selber punktförmig gedacht und lediglich seine Bahn maßgebend. Beide Größen sind aber auch absolut sehr verschieden; für Quecksilber beim Gefrierpunkt erhält man: $Q = \text{cca } 800 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, $\bar{\Phi} = \text{cca } 4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Es liegt nun nahe, an Stelle des von uns benutzten $\bar{\Phi}$ den Querschnitt Q in die Gleichung (17) einzuführen. Da nun nach der Vorstellung F. A. Lindemanns, der sich Grüneisen¹⁾ im wesentlichen anschließt, die „Raumerfüllung“ der Atome beim Schmelzpunkt einen ziemlich großen Bruchteil des „Atomvolumens“ beträgt, so würden wir auf diese Weise zu einer sehr geringen Schichtdicke (wenig über eine Elementarschicht) gelangen und der so errechnete Dampfdruck wäre viel zu klein. Wenn wir daraufhin die Faktoren der Gleichung (17a) einer Prüfung unterziehen, so ergibt sich folgendes: Der aus dem Maxwell'schen Verteilungssatz errechnete Ausdruck für n_a ist unter Berücksichtigung des experimentellen Befundes von η zweifellos einwandfrei. Der Exponent des Faktors $B = e^{-q\beta v}$ ist durch die Verdampfungswärme bis auf eine geringfügige Korrektur durch die Nullpunktsenergie ebenfalls eindeutig festgelegt. In dem

1) Grüneisen, l. c.

noch verbleibenden Faktor A , der jetzt ν/Q lautete, wäre dann nur noch an $\nu = 1/\tau$, wo τ die Schwingungsdauer bedeutet, eine Abänderung denkbar. Wir könnten uns etwa vorstellen, daß die Schwingungen der benachbarten Moleküle derart fest gekoppelt sind, daß die Relaxationszeit nur einen kleinen Bruchteil der Schwingungsdauer ausmacht. Nur unter dieser Bedingung könnten wir brauchbare Werte für den Dampfdruck erhalten. Das will aber besagen, daß die Verdampfung nicht mehr nach einzelnen Molekülen, sondern in ganzen Komplexen vor sich geht. Diese Vorstellung erscheint aber wenig unsern bisherigen Anschauungen zu entsprechen. Ganz abgesehen davon, gelangten wir zu einer völlig andern Temperaturfunktion des Dampfdruckes, da $\bar{\Phi}$ den Faktor T enthält, Q dagegen nicht. Endlich würden wir auch nicht zu der chemischen Konstanten gelangen. Aus allen diesen Gründen erscheint die von uns benutzte Größe $\bar{\Phi}$ als die allein verwertbare, sobald es sich um den festen (eventuell flüssigen) Zustand handelt. Ein Widerspruch ist vielleicht dadurch zu umgehen, daß man Q als Querschnitt der Abstoßungssphäre betrachtet, die jedoch nur im freien (Gas-)Raum voll zur Wirkung kommt, im festen Körper jedoch durch Überlagerung mehrerer Felder teilweise verschwindet. Man kann auch das Bohrsche Atommodell heranziehen und gelangt zu durchaus möglichen Größenordnungen.

Eine weitere Frage besteht darin, ob die „Quantenzahl q “ unserer Dampfdruckgleichung eine physikalische Bedeutung besitzt oder lediglich als Rechengröße zu betrachten ist. q gibt die Zahl der Energiequanten an, die notwendig und ausreichend ist, damit ein Molekül seinen Raumgitterpunkt verlassen kann. Stellt man sich auf den Standpunkt Habers¹⁾, daß Atome und Elektronen mit gleicher Festigkeit an ihre Ruhelagen geknüpft sind, daß also ihre Direktionskräfte gleich sind, so gelangt man zu dem Schluß, daß die Größen q den entsprechenden „Ordnungszahlen κ “ der Elemente gleich werden müssen. Wir hatten [Gleichung (32)] allgemein:

$$q R \beta \nu = \lambda'_0 = \lambda_0 + z R \beta \nu$$

oder

$$(q - z) = \frac{\lambda_0}{R \beta \nu}.$$

1) F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. p. 1121. 1911.

Setzen wir für z die Zahl 3 ein, so erhalten wir z. B. für Argon: $q = 13,8 (\kappa = 18)$; für Quecksilber: $q = 84,5 (\kappa = 79)$. Die Unterschiede sind also gar nicht allzu groß. Trotzdem scheint die Übereinstimmung nur auf einem Zufall zu beruhen, denn in andern Fällen versagt die Beziehung häufig vollkommen. Eine eingehendere Betrachtung ist leider deshalb nicht möglich, weil es an ausreichenden Daten sowohl für λ_0 wie für ν fehlt. Bei mehratomigen Stoffen ist natürlich von vornherein eine derartige Beziehung höchst unwahrscheinlich.

Eine andere Beziehung gewinnt man, wenn man die Bewegungsgleichung des Moleküls integriert bis zu der Grenze s der Anziehungskraft. Man erhält für die gesamte Energie:

$$\frac{fs^2}{2} = 2\pi^2 \nu^2 m s^2$$

und durch Gleichsetzung mit $q R \beta \nu$:

$$\frac{q}{M\nu} = \frac{2\pi^2}{R\beta} \cdot s^2.$$

Da die Größen s bei den Elementen nicht allzu verschieden sein dürften, folgt, daß der linksstehende Ausdruck ziemlich konstant wird. Wir erhalten für $q/M\nu$ bei Argon: 0,198; Quecksilber: 0,214; Zink: 0,194. Bedenken wir, daß wir

$$\frac{q}{M\nu} = \frac{\lambda_0 + \kappa R \beta \nu}{M\nu \cdot R \beta \nu} \sim \frac{1}{R \beta \nu^2} \cdot \frac{\lambda_0}{M}$$

setzen können, wobei das Glied mit κ vernachlässigt wurde, so sehen wir, daß hier an Stelle der molekularen Verdampfungswärme die gewöhnliche auftritt. Diese Größe scheint also einer Verallgemeinerung zugänglicher zu sein. Es sind somit Anzeichen dafür vorhanden, daß q einer einfachen physikalischen Deutung fähig ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur Messung der absoluten Verdampfungsgeschwindigkeit ausgearbeitet. Mit Hilfe dieser wird gezeigt, daß der „Emissionskoeffizient“ (nahe) gleich 1 wird, d. h. daß keine Reflexion der Moleküle am Kondensat stattfindet.

2. Mit Hilfe dieses Befundes und der Definition der „wirkenden Fläche“ eines Moleküls wird eine Dampfdruckgleichung abgeleitet, die mit der Sternschen identisch ist.

3. Durch exaktere Durchführung des Begriffes der „wirksamen Fläche“ wird diese Gleichung erweitert, so daß sie auch für tiefere Temperaturen gültig wird.

4. Aus der „wirksamen Fläche“ werden Schichtzahl und Schichtdicke der Oberfläche des Kondensats abgeleitet. Ebenso ergibt sich eine Zustandsgleichung.

5. Aus dem Befunde des Emissionskoeffizienten heraus läßt sich der Gasdruck als Dampfdruck dünner Schichten auffassen.

Charlottenburg, den 21. April 1919.

(Eingegangen 24. April 1919.)