

## I. Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit und die Berechnung der chemischen Konstanten aus den Dichten der Kondensate.

Von MAX TRAUTZ.

Seit 1909 hat sich eine Theorie der Schnelligkeit von Gasreaktionen entwickelt,<sup>1</sup> die in ihren Grundlagen allgemein genug gehalten ist, um danach die statistische Geschwindigkeit aller molekularen Vorgänge zu behandeln.

Sie soll im folgenden auf Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit, a. a. O. auf Auflösungs- und Abscheidungs geschwindigkeit Anwendung finden. Dabei liefert eine einfache und anschauliche Rechnung Bedeutung und Zahlwert der chemischen Konstanten (Dampfdruckintegrationskonstanten) für beliebige, auch mehratomige Molekeln.

Ziel vorliegender Arbeit war es, eine anschauliche molekulartheoretische Deutung nicht der Verdampfung und Kondensation als solcher, sondern nur der dabei auftretenden Integrationskonstanten, also auch der Nernstschen chemischen Konstanten zu gewinnen, auch auf die Gefahr hin, daß das Ergebnis infolge Mangels genauer Zahlwerte für die molekularen Größen die praktische Berechnung der Konstanten nicht befriedigend ermögliche. Da die sämtlichen molekularen Attraktionsgrößen und damit alle in den Gleichgewichts ausdrücken verbleibenden Temperaturkoeffizienten als „chemisch“, d. h. nicht vollkommen mittels der mechanischen Gastheorie deutbar aufgefaßt werden, so hinterblieb nur die Aufgabe, für die Integrationskonstanten bei Aggregatzustandsänderungen ebenso einfache, anschauliche und an der Erfahrung bewährte mechanische Deutung zu gewinnen, wie sie die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit bereits für die Konstanten der sogenannten rein chemischen Vorgänge geliefert hat.<sup>2</sup>

Bei ausreichend geringer Überhitzung bzw. Unterkühlung findet Verdampfung und Kondensation im mehrphasigen System nur an schon vorhandenen Unstetigkeitsflächen statt. Bei größerer Überhitzung oder Unterkühlung kommt es zur Bildung neuer Oberflächen. Ihre Bildungsgeschwindigkeit ist eine kapillarthoretische Frage, die wir hier aus dem Spiel lassen. Es liegen hier ausgedehnte Untersuchungen von Herrn LENARD vor.<sup>3</sup>

Wir beschränken uns auf Dämpfe, die im Sättigungszustand noch den Gasgesetzen gehorchen. Ist die Sättigungskonzentration  $\xi$ , die molare Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme  $L$ , die Gaskonstante  $R$  und die absolute Temperatur  $T$ , so gilt nach der CLAUSIUSschen Formel:

$$\frac{d \ln \xi}{dT} = \frac{L - RT}{RT^2}, \quad (1)$$

<sup>1</sup> M. TRAUTZ, Heid. Akad. Ber. 1917, Abt. A, 14. Abh. Hier alle früheren Arbeiten.

<sup>2</sup> M. TRAUTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 1.

<sup>3</sup> PH. LENARD, Probleme komplexer Moleküle. Heid. Akad. Ber. 1914. Abt. A, Abh. 27, 28, 29.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 105.

worin zufolge dem 1. Hauptsatz:

$$L - RT = L_0 + \int_0^T (C_v - c_p) dT \quad (2)$$

Es bedeutet  $L_0$  die Verdampfungswärme bei  $T=0$ ,  $C_v$  die Molarwärme des Dampfs bei konstantem Volumen und  $c_p$  die Molarwärme des Kondensats.

Unter Verdampfungsgeschwindigkeit wollen wir jetzt nicht, wie üblich, den Bruttobetrag der pro Zeit- und Flächeneinheit in Dampf übergehenden Stoffmasse verstehen, sondern nur die in Molen ausgedrückte Gesamtmasse aller der Molekeln, die in dieser Zeit aus der Kondensatoberfläche in den Dampfraum übertreten. Dagegen nennen wir die entsprechende Menge, die den umgekehrten Weg macht, die Kondensationsgeschwindigkeit. Im Sättigungszustand sind beide einander gleich. So erhalten wir die beiden Definitionen:

$$\text{Verd.-G.} = \left( \frac{1}{F} \cdot \frac{dC}{dz} \right)_z = \frac{k_v}{V}; \quad \text{Kond.-G.} = \left( \frac{1}{F} \cdot \frac{dC}{dz} \right)_k = \frac{k_k}{V} \cdot C, \quad (3, 4)$$

worin  $F$  die im Mittel ebene und sehr große Grenzfläche zwischen den beiden Phasen bedeutet,  $V$  das Volumen des Gasraums, der wegen der Gültigkeit des Gasgesetzes sehr groß ist im Verhältnis zu dem Volumen jener Kondensatmenge, die ihn bis zur Sättigung mit Gas erfüllt.  $C$  bedeutet die Konzentration des Stoffs im Gasraum, gemessen in Mol/ccm,  $z$  die Zeit in Sekunden. Die Größen  $k_v$  und  $k_k$ , Verdampfungs- und Kondensationskonstante, sind vom Stoff und der Temperatur, bei Pressung nur einer der beiden Phasen auch vom Pressungsbetrag abhängige Konstante. Sie sind vollkommen analog den Konstanten von Reaktion und Gegenreaktion bei chemischen Vorgängen.

Ohne uns hier der Assoziationshypothese anzuschließen — was die Anerkennung des Vorkommens assoziierter Molekeln natürlich nicht ausschließt — dürfen wir doch in der Ablösung einer Dampfmolekel von der Flüssigkeit einen binären Zerfall einer einzigen praktisch ruhenden Riesenmolekel lockerster Bindung, also größter innerer Beweglichkeit ihrer Teilmolekeln sehen. Und umgekehrt in der Einwanderung einer Molekel Dampf ins Kondensat den umgekehrten Fall binärer Addition. Wie schon die Identität der betreffenden thermodynamischen Gleichungen lehrt — für Dampfsättigung und für sonstige chemische Gleichgewichte —, ist durchaus nicht einzusehen, weshalb irgendeine Grenze sich ziehen lassen soll zwischen den „chemischen“ Verbindungen und den „physikalischen“ Kondensaten. Verbindung nach konstanten Proportionen findet natürlich auch hier statt. Das liegt in der molekularen Unterteilung der Materie überhaupt. Daß die Koeffizienten für diese lockersten Aggregate große Zahlen sind und daher keine einfachen Verhältnisse haben, tut natürlich nichts zur Sache. So gut der Chemiker längst gewöhnt ist, in verwickelten chemischen Molekeln Gruppen verschiedenster „Beständigkeit“ („nähere Bestandteile“ im Sinn der Mineralogen) anzunehmen, ebenso ist man berechtigt, das Kondensat als den lockersten chemischen Verband überhaupt anzusehen. Darin kann und wird es natürlich auch wieder engere Verbände geben, die man sonst als komplexe Molekeln, Polymere usf. bezeichnen würde. Diese Auffassung scheint gerade angesichts der wichtigen Hydratationsfrage nützlich. Denn sie zeigt, daß die Abgrenzung des Begriffs der Molekel je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, an verschiedenen Stellen erfolgen darf.

Übrigens spielen diese Überlegungen für die nun folgenden Rechnungen keine Rolle. Sie sollen nur die Bedeutung der beiden  $k$  an schon vorhandenen ähnlichen Größen erläutern.

Herrscht über einem Kondensat noch nicht sein Dampfdruck, so hat man:

$$\frac{1}{F} \cdot \frac{dC}{dz} = \frac{1}{V} \cdot (k_v - k_k C) \quad (5)$$

und bei Sättigung wird dieser Ausdruck Null, so daß man erhält:

$$\text{Sättigungskonzentration } \xi = \frac{k_v}{k_k} = f(\text{Stoff, Temperatur, Pressung}). \quad (6)$$

Diese Größe entspricht vollkommen der Gleichgewichtskonstante. Fragen wir zuerst nach der meßbaren Verdampfungsgeschwindigkeit von Kondensaten, wie sie bei dauernder Homogenität beider Phasen beobachtet werden kann, also nach der oben angeführten Bruttogeschwindigkeit. Dann spielen beide Vorgänge gegeneinander und man findet, wenn  $V$  und  $F$  konstant ist, was bei großem Gasraum leicht zu erreichen, durch Integration:

$$k_k = \frac{V}{F(x_2 - x_1)} \ln \frac{C_1 - \xi}{C_2 - \xi}; \quad k_v = \xi \cdot k_k. \quad (7)$$

So erhält man aus einer Geschwindigkeitsmessung und einer der Sättigungskonzentration  $\xi$  Verdampfungskonstante  $k_v$  und Kondensationskonstante  $k_k$ . Formel (7) ist das bekannte Gesetz erster Ordnung, das für Diffusionsvorgänge schon häufig angewendet worden ist. Leider sind mir keine Messungen für unseren Fall bekannt und meine Zeit gegenwärtig durch andere Arbeiten zu sehr in Anspruch genommen, als daß ich selbst solche anstellen könnte. Doch ist an der Gültigkeit der Gleichung auf Grund der Voraussetzungen ein Zweifel kaum möglich.

Wie die Gleichgewichtskonstante bei chemischen Reaktionen durch Einführung des Indifferenzzustands zerlegt werden konnte in zwei Faktoren, deren einer nur von den Ausgangsstoffen, deren anderer nur von den Endprodukten abhängt, so auch hier. Jede Molekel wird auf dem Weg durch die Übergangsschicht Kondensat-Dampf an eine Stelle kommen, wo sich entscheidet, ob sie zu ihrer Phase zurückkehrt oder in die andere Phase übergeht. Daß nicht jede Molekel, die gegen die Grenzfläche eilt, sie durchbricht, folgt schon aus der Langsamkeit der Dampfdruckeinstellung. Genau, wie chemisch nicht alle Stöße wirken können, weil sonst zu hohe Geschwindigkeiten herauskämen. Wir nehmen jetzt so starke Durchmischung des Kondensats in sich und des Dampfes in sich an, daß die Diffusion in keinem Augenblick sich merklich am Tempo des Vorgangs beteiligt. Er ist dann nur durch den Übertritt durch die Phasengrenzfläche bestimmt.

Wenn nun, wie angenommen, nicht alle „Stöße“ (d. h. ausreichend starke Annäherungen) gegen die Grenzfläche von Erfolg begleitet sind, so ist offenbar für ihre Durchbrechung jeweils eine gewisse Mindestenergie aufzuwenden — ob Flug-, ob innere Energie, brauchen wir nicht zu entscheiden —, die wir auch hier die Aktivierungswärme nennen wollen. Sie hat, wie die bei chemischen Vorgängen, mit der freien Energie usf. nichts zu tun und ist, wie die chemische Aktivierungswärme immer war, eine qualitativ neue Größe. Bezeichnen wir die Aktivierungswärmen für die beiden inversen Vorgänge mit  $l$  und setzen sie für  $T = 0$  und Verdampfung mit  $l_0'$ , für die Kondensation bei  $T = 0$  mit  $l_0$  an, so erhalten wir

$$L_0 = l_0' - l_0 \quad (8)$$

und bei Zuordnung der zusammengehörigen Größen in der Isochorengleichung (1) unter Beiziehung von (6):

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{l_0' - \int_0^T c_f dT}{RT^2}; \quad \frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{l_0 - \int_0^T C_v dT}{RT^2}. \quad (9. 10)$$

Bei der Integration von (9) und (10) bleibt außer den beiden Integrationskonstanten noch eine Temperaturfunktion zu bestimmen, die für beide  $k$  identisch sein muß. Sie ergibt sich leicht aus einer Überlegung, die an die Vorstellung des Indifferenzzustands zwischen Kondensat und Dampf anschließt. Die Aktivierungswärme  $l_0'$  läßt sich als eine einfache Wärmetönung auffassen und ebenso  $l_0$ . Daher beide nach dem ersten Hauptsatz sich schreiben lassen:

$$-l' = -l_0' + \int_0^T c_f dT - W_x; \quad -l = -l_0 + \int_0^T C_v dT - W_x. \quad (11. 12)$$

$W_x$  ist der molare Wärmeinhalt des Stoffs im Indifferenzzustand zwischen Kondensat und Dampf. Er wird nach Analogie der chemischen binären Zerfälle dann erreicht sein, wenn die Molekel beinahe gar nicht mehr, bzw. beinahe noch nicht im Anziehungsbereich des Kondensats sich befindet. Denn nur dieses übt auf sie eine Kraft aus, das Gas aber keine. Also wird:

$$W_x \text{ nahe gleich } \int_0^T C_v dT. \quad (13)$$

Es tritt aber noch eine weitere Temperaturfunktion hinzu, die wir am besten gelegentlich der Bestimmung der Integrationskonstante ermitteln.

Haben wir uns bisher nur der Thermodynamik und allgemeinsten molekulartheoretischer Erwägungen bedient und dabei unsere Theorie der chemischen Reaktion beigezogen, so benützen wir im folgenden die Gastheorie.

Wir berechnen aus ihr zuerst die Kondensationsgeschwindigkeit. Falls alle auf die Grenzfläche auftreffenden Molekeln sich ihr angeschlossen, wäre die Kondensationsgeschwindigkeit einfach gleich der in Molen ausgedrückten Masse der in der Sekunde auf den Quadratzentimeter auftreffenden Molekeln. Diese Zahl liefert die Gastheorie zu

$$\frac{V}{F} \cdot \frac{dC}{dz} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2R}{M\pi}} \cdot \sqrt{T} \cdot C \text{ in maximo } (C \text{ in Mol/ccm}). \quad (14)$$

Darin bedeutet  $M$  das Molekulargewicht. Dazu tritt dann die Exponentielle, die zufolge (13) sich nahezu auf:

$$e^{-\frac{l_0}{RT}} \quad (15)$$

reduziert und zudem noch wegen der Kleinheit (Addition ohne Umlagerung) von  $l_0$  sehr nahe bei Eins liegen dürfte.

Die Verdampfungs geschwindigkeit erhalten wir aus folgender Überlegung. Sie wäre maximal, falls jede in der Kondensatoberfläche liegende Molekel<sup>1</sup> bei jeder frei nach oben gerichteten Schwingung herausflöge. Wir haben also zu bestimmen

1. Wieviele Molekel liegen in der Einheit der Kondensatoberfläche?
2. Wieviele von ihnen stoßen überhaupt nach oben?
3. Wieviele davon wieder stoßen frei nach oben, d. h. nicht an ihre Nachbarn?
4. Wieviele Schwingungen macht jede Molekel in der Zeiteinheit?

<sup>1</sup> PH. LENARD, Ebenda, vgl. S. 97.

Zu 1. Maximal liegen so viel Molekeln in der Einheit der Kondensatoberfläche, als die Dichte des Kondensats bei ihrem Maximalwert ( $T = 0$ ) angibt. Bilden wir aus dem Kondensat einen Würfel, der 1 Mol Stoff enthält, so hat er das Molarvolumen  $M/D$ , worin  $M$  das Molekulargewicht und  $D$  die Dichte ist. Dividiert man es durch die AVOGADROSCHESCHE Zahl  $6.175 \cdot 10^{23}$ , so hat man das Volumen des Molekularwürfels, der je einer Molekel des Kondensats im Mittel zur Verfügung steht als freier Raum. Seine Seitenlänge ist also:

$$s = \sqrt[3]{\frac{M}{D A}}. \quad (16)$$

Diese Seitenlänge ist größer, als der wahre Molekeldurchmesser. Denn den Molekeln verbleibt noch Raum zu Schwingungen. Darüber, ob diese Gesamträume, wie wir sie nennen wollen, wirklich jeweils Würfelform haben oder nicht, sagt diese Rechnung noch nichts aus. Sie können jede andere mit der Molekelgestalt verträgliche Form haben, so daß man also kubisch oder tetraedrisch oder in Sechseckswaben packen kann usw.

In der Einheit der Kondensatfläche liegen also mit Bestimmtheit und allgemein:

$$\frac{1}{s^2} \text{ Molekeln.} \quad (17)$$

Zu 2. Von diesen Molekeln kann im Mittel nur die Hälfte nach oben stoßen.

Zu 3. Frei nach oben stoßen jeweils nur diejenigen, die nicht an ihre Nachbarn anstoßen. Um diesen Bruchteil zu berechnen, setzen wir an Stelle der wirklichen Bewegung, die nur selten genau durch den Mittelpunkt jedes Gesamtraums geht, eine Bewegung, die immer durch ihn geht und deren Richtungen vollkommen gleichmäßig im Raum verteilt sind. Die letztere Vereinfachung ist ohne weiteres erlaubt, weil wir für alle Bewegungen Anziehungs- und Abstoßungskräfte nicht annehmen, außer unmittelbar beim Stoß selbst, wie das in der Theorie vollkommen idealer Gase üblich ist. Diese Anziehungs- und Abstoßungskräfte werden alle erst in dem Exponentialglied berücksichtigt, das zu der augenblicklich zu berechnenden Maximalgeschwindigkeit nachher hinzutritt. Verfahren wir anders, so müßten wir eine Bevorzugung der Molekelschwingungen in der Kondensatoberfläche einführen, die zu Stößen mit den Nachbarn führen. Denn diese üben Anziehungskräfte aus, die die thermische Bewegung in Wirklichkeit beeinflussen. So aber treten diese Kräfte selbsttätig in der Exponentiellen in die Erscheinung.

Daß die Bewegung immer durch den Mittelpunkt jedes Gesamtraums gehen soll, ist strenggenommen ein Vorstellungsfehler. Denn offenbar erhalten wir so Bewegungen, die sprungweise ineinander übergehen müssen. Es ist jedoch kein Rechenfehler, denn man erhält dasselbe Ergebnis bei der Untersuchung der Bewegungen einer kleinen in einer großen Kugel, einerlei, ob man erstere immer zentrisch oder beliebig und ganz unregelmäßig, wenn nur geradlinig sich immer in der großen Kugel bewegen läßt, und berechnet, welcher Bruchteil aller geradlinigen Einzelwege zum Auftreffen auf einen bestimmten Teil der Kugelfläche führt.

Endlich nehmen wir die Molekeln selbst als kugelförmig an, falls das Kondensat amorph ist. Andernfalls müßten wir die Gestalt und Lagerung der Molekeln gegeneinander (letztere zu unterscheiden von der Packung) berücksichtigen. Grundsätzlich ändert das offenbar nichts. Deshalb beschränken wir zunächst alles Weitere auf amorphe Kondensate.

Wieviele Molekeln frei nach oben stoßen, können wir nunmehr ganz scharf angeben. Ziehen wir alle Tangenten, die nach außen gerichtet und der Molekel selbst und ihren unmittelbaren Nachbarn gemeinsam sind. Die Tangenten an die nächstliegenden Punkte der Nachbarn schneiden sich in einem Punkt unterhalb des Molekelmittelpunkts, bei vollkommen anschließender Packung in unendlicher Entfernung von ihm. Alsdann hätten wir eine krei förmige Ausschußöffnung vom Durchmesser  $s'$ . In Wirklichkeit ist die Öffnung durch einen Kegel, und zwar nicht durch den Kreiskegel definiert, den die nächste Nachbartangente, rotierend um das Lot durch den Molekelmittelpunkt beschreibt. Sie ist vielmehr größer und zwar um die Ausbuchtungen, die mit wachsender Differenz zwischen  $s$  und  $s'$  in Richtung der Packungsspalten auftreten. Um die Rechnung übersichtlich zu gestalten und nicht unnötig das Ergebnis auf die kubische Packung zu beschränken, vernachlässigen wir diese Ausbuchtungen einstweilen und berechnen, welchen Teil der „maximale Kreiskegel“ aus der um seine Spitze als Mittelpunkt geschlagenen Einheitskugel heraus schneidet. Eine leichte trigonometrische Überlegung führt zu dem Bruchteil:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{s - s'}{s} \right). \quad (18)$$

In Wirklichkeit aber steigt der freie räumliche Stoßwinkel wegen der genannten Ausbuchtungen mit einer höheren Potenz von  $s - s'$ . Immerhin ist noch für  $s'/s = 1/2$  der wahre Winkel erst größenordnungsweise der doppelte des so berechneten bei kubischer Packung. Er sinkt offenbar mit wachsender Zahl der Nachbarn. Nun nimmt man wohl selten in Kondensaten ein so kleines Verhältnis  $s'/s$  an und somit dürfen wir erwarten, daß der Ausdruck (18) mit Sicherheit die Größenordnung des freien Stoßwinkels gibt und daß der wahre Wert kleiner, aber auch höchstens doppelt so groß sein wird, als (18) angibt. So berechnen wir mittels (18) einen mittleren Wert.

Zu 4. Die Zahl der Schwingungen ist einfach die Stoßzahl. Im Kondensat ist sie nach BOLTZMANN für enggepackte Molekeln

$$\text{Stoßzahl} = \frac{4 \cdot s'^2 \cdot n \cdot \beta}{V} \cdot \sqrt{\frac{R T \pi}{M}}, \quad (19)$$

worin  $s'$  der Molekeldurchmesser,  $n/V$  die Molekelzahl in der Volumeneinheit,  $M$  das Molekulargewicht und  $\beta$  ein von der Packungsdichte abhängiger Faktor ist, bei BOLTZMANN

$$\beta = 1 + \frac{5b}{8v} \quad (20)$$

( $v$  = spezif. Volumen,  $b$  = VAN DER WAALS' Konstante).

Einführung der Dichte ergibt:

$$\frac{4 s'^2 \beta D A}{M} \sqrt{\frac{R \pi}{M}} \cdot \sqrt{T}. \quad (21)$$

Darin ist  $A$  die AVOGADROSCHESCHE Zahl.

Die Formel hat sich bereits für die innermolekularen Vorgänge bewährt, so daß wir sie wohl auch hier brauchbar finden werden. Denn die Stöße der Flüssigkeitsmolekeln lassen sich als Bewegungen in der Riesemolekel auffassen, die die ganze Flüssigkeitsphase darstellt.

Wir erhalten somit das Endergebnis:

$$\text{Verdampfungsgeschwindigkeit} = \frac{V}{F} \cdot \frac{dC}{dz} = 2 \left( \frac{s'}{s} \right)^2 \cdot \frac{\beta D}{M} \cdot \frac{s - s'}{s} \sqrt{\frac{R \pi}{M}} \cdot \sqrt{T}. \quad (22)$$

In dieser Gleichung ist das Glied  $\beta$  grundsätzlich nicht genau bekannt und  $s - s'$  mit einer gleichfalls nicht genau bekannten, erst wieder von  $s - s'$  abhängigen Potenz eingesetzt. Aber beide Unsicherheiten sind klein, wie wir sahen, und die in  $s - s'$  auch der Richtung nach bekannt. Sie sind um so belangloser, als wir leider für die einflußreichen Molekeldurchmesser  $s'$  bekanntlich nur sehr unsichere Zahlen besitzen, die von Methode zu Methode sich beträchtlich unterscheiden. Aus ihnen und den Dichten allein läßt sich  $s - s'$  im Einzelfall noch nicht sehr genau ableiten.

Darum wollen wir noch besondere Beziehungen von  $s$  und  $s'$  zu anderen Größen aufsuchen.

1. Molekeldurchmesser  $s'$ . Man findet für  $H_2$  in LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH die Werte angegeben: 2.2; 2.1; 1.6; 1.4;  $0.6 \cdot 10^{-8}$  cm. Für Jod liegt der Wert in der Gegend von  $4.3 \cdot 10^{-8}$  cm. Die meisten anderen bekannten  $s'$  liegen dazwischen und schwanken meist nicht so, wie bei  $H_2$ .

Man hat die Annahme konstanter Dichte der Molekelsubstanz selbst viel benützt. Danach müßte  $s'$  der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht proportional sein. Man findet so aus dem Molekeldurchmesser des Jods und anderer Gase für  $H_2$  den Wert  $0.85 \cdot 10^{-8}$  cm, also immerhin noch innerhalb der sonstigen Angaben. So darf man mithin zur Näherungsberechnung von  $s'$  sich des Molekulargewichts bedienen und findet:

$$s' = a \cdot \sqrt[3]{M} = 0.675 \cdot \sqrt[3]{M}. \quad (23)$$

Doch gilt diese Beziehung offenbar nur roh.

2. Molekelabstand  $s$ . Nimmt man die Masse der Molekel wesentlich konzentriert an in ihrem Mittelpunkt, was für einatomige Molekeln zutreffen wird, für andere aber nicht, und nimmt man an, daß diese Masse fast ganz in einem Raum enthalten sei, klein gegen den Raum der ganzen Molekel, so wird man ihre Anziehungskraft auf benachbarte Massen bei großen Atomen als kleiner ansehen müssen. Diese Kraft bezieht sich auf ruhende Gebilde und so wollen wir sie hier berücksichtigen und als temperaturunabhängig ansehen, mindestens in allen für uns erreichbaren Gebieten. Soll sie umgekehrt mit der 5. Potenz des Abstands, deren man sich auch sonst bedient hat, abnehmen, so ist sie an der Oberfläche der Molekel der  $5/3$  Potenz des Molekulargewichts proportional. Darf man weiter annehmen, daß der Abstand der Molekelschwerpunkte einfach dieser Kraft umgekehrt proportional sei, ähnlich, wie man auch sonst Verschiebungen durch quasielastische Kräfte der wirkenden Kraft proportional setzt, so erhält man:

$$s \sim M^{5/3},$$

also

$$\frac{s'}{s} \sim M^{-4/3}.$$

Es wird also  $1 - \frac{s'}{s}$  auch ungefähr mit  $M$  proportional steigen können, wenn die Zahlenwerte von  $s - s'$  gerade dafür passend liegen. Das ist aber einigermaßen der Fall. Ein Steigen mit  $M$  ist nach dem Gesagten ohnehin sicher, eine glatte Proportionalität von  $M$  nach unseren letzten Voraussetzungen ohnehin ausgeschlossen. Da mit steigendem Abstand der Bruch  $\frac{s - s'}{s}$  zu einer höheren

Potenz zu erheben wäre, wie wir bei Besprechung der Packungsverhältnisse sahen, so ist also etwas weniger als Proportionalität mit  $M$  zu vermuten.

An Hand der sicheren Ungefährwerte von  $\frac{s - s'}{s}$  ist somit zu schließen, daß diese Größe, falls unsere Annahmen über Kraft und Abstand zutreffen, größenordnungsweise mit der ersten oder einer etwas kleineren Potenz von  $M$  proportional sein wird. Diese Schätzung kann aber nur für Atome oder allen-

falls für kleine Molekeln gelten. Wir setzen daher wohl innerhalb der Grenzen der Erfahrung:

$$\frac{s - s'}{s} = \frac{M^{2.5/3}}{165}. \quad (24)$$

Daß wir gerade diese Potenz bevorzugen — denkbar wären auch andere der ersten naheliegende — hat seine Ursache in einer Quantenformel, womit wir später vergleichen wollen. Der Proportionalitätsfaktor in (24) ist berechnet, indem

für das große Hg-Atom  $\frac{s - s'}{s} = 1/2$  gesetzt wurde, was wohl sicher bereits zu klein ist.

3. Eine empirische Beziehung besteht ferner zwischen Dichte und Molekulargewicht ein- oder wenigatomiger Stoffe. Ihr Verhältnis ist einigermaßen konstant, solange man nicht zu allzu großen Gebilden übergeht. Man kann daher genähert von der Beziehung:

$$D = 0.035 \cdot M = b \cdot M \quad (25)$$

Gebrauch machen. Für größere Molekeln versagt der Ausdruck. Es wird dann schnell

$$D/M < 0.035$$

und man erhält dann schnell zu kleine Zahlen für  $D/M$ .

Jetzt können wir (22) mit (16) und (23) zusammen umschreiben:

$$\frac{V}{F} \cdot \frac{dC}{dz} = 2 a^2 (DA)^{2/3} \left(1 + \frac{5\pi a^3}{4} DA\right) \left(1 - \alpha [DA]^{1/3}\right) \cdot \frac{D}{M} \cdot \sqrt{\frac{R\pi}{M}} \cdot \sqrt{T} \quad (26)$$

oder Benützung auch unserer Ausdrücke für  $\frac{s - s'}{s}$  und für  $D$  [mit (24) und (25)]

$$= 2 a^2 b^{5/3} \frac{A^{2/3}}{165} \left(1 + \frac{5\pi}{4} a^3 DA\right) \cdot \sqrt{\frac{R\pi}{M}} \cdot \sqrt{T} \cdot M^{1.5}. \quad (27)$$

Da in der letzten Gleichung das  $\beta$  darstellende Glied selbst nicht genau bekannt ist und die Potenz von  $M$  bei der Darstellung von  $s - s'$  nur roh geschätzt war, so können wir das nahe bei 1 belegene  $\beta$ -Glied hier ganz weglassen und erhalten, indem wir die Konstanten in eine einzige zusammenziehen, die Formel:

$$\text{konst. } M^{1.5} \cdot \sqrt{\frac{R\pi}{M}} \cdot \sqrt{T}. \quad (28)$$

Sie wird jedoch nur so weit gelten, als unsere genäherten empirischen Beziehungen gelten. Alle drei Ausdrücke, der voraussetzungsloseste (22), der unter Beziehung konstanter Molekeldichte erhaltene (25) und endlich die rohesten (27) und (28) enthalten nur meßbare Größen und die Ableitung ihrer Grundformel (22) ist ganz an die mechanische Gastheorie angeschlossen. Damit wäre unsere Aufgabe gelöst, soweit die Exponentialfaktoren nicht in Frage kommen und zwar bereits ohne alle Näherungsausdrücke für  $s'$ ,  $s - s'$  oder  $D$ , die doch nur der praktischen Auswertung dienen sollten.

Folgende Ungenauigkeiten in der Rechnung sind zu beachten:

1. Das Glied  $\beta$  ist nicht genau angebar.
2. Der freie räumliche Stoßwinkel desgleichen, bei Kristallen schon wegen der Gestalt der Molekeln
3. Die Packung kann kubisch sein oder irgendwie anders.
4.  $s'$ , der wahre Molekeldurchmesser ist wohl temperaturabhängig und deshalb in die Rechnung nicht mit dem gewöhnlichen Zahlwert einzusetzen, sondern eventuell mit einem anderen (für tiefere Temperatur größeren?).

Immerhin dürfen wir unseren ganzen Ausdruck (22) einstweilen als unabhängig von der Temperatur ansehen, abgesehen von  $\sqrt{T}$ , das sich fürs Gleichgewicht heraushebt. Es tritt also nur noch die Exponentielle

$$e^{-\frac{U'}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (c_f - c_g) dT} \quad (29)$$

hinzu, die mithin auch für die Erweiterung des Stoßwinkelraums und die Abnahme der Dichte mit steigender Temperatur aufkommen muß. Es wird  $l_0$  wohl der Verdampfungswärme bei  $T = 0$ , also  $L_0$  sehr nahe liegen, weil und insoweit, als es sich nur um einen Zerfall praktisch ohne Strukturänderung handelt. Alsdann ist auch  $M = M'$  und man erhält damit für den einfachen, Fall nicht assoziierender Kondensate die Ausdrücke:

#### Verdampfungs geschwindigkeit

$$\frac{V}{F} \cdot \frac{dC}{dz} = 2 \left( \frac{s-s'}{s} \right) \left( \frac{s'}{s} \right)^2 \frac{\beta D}{M} \cdot \sqrt{\frac{R\pi}{M}} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{l_0'}{RT} - \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (c_f - c_v) dT} \quad (30)$$

#### Kondensationsgeschwindigkeit

$$= - \frac{V}{F} \cdot \frac{dC}{dz} = \frac{1}{3} \cdot \sqrt{\frac{2R}{M\pi}} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{l_0}{RT}} \cdot C. \quad (31)$$

Damit sind unsere Ableitungen im Prinzip beendet.

Ganz analog lassen sich, worauf später einmal ausführlicher eingegangen werden soll, auch die Vorgänge zwischen Lösungen und Gasen behandeln. Die Kondensationsgeschwindigkeit flüchtigen Lösungsmittels bei nicht flüchtigem gelösten Stoff bleibt offenbar dieselbe (maximal). Die Verdampfungs geschwindigkeit aber wird verringert und zwar im Verhältnis der freien Oberflächen, ganz wie das Herr LENARD in seiner eingangs erwähnten Abhandlung (S. 97) durchgeführt hat. Darin besteht bei unserem Vorgehen gar kein Unterschied. Nur die Auscheidung der thermodynamischen Temperaturfunktionen unterscheidet die Behandlung unserer Fragen in meiner vorliegenden Arbeit von der bisherigen (vgl. auch K. JELLINEK, Lehrb. d. Physik. Chemie, Bd. II, S. 245. Hier die früheren Arbeiten der Herren J. STEFAN, G. JAEGER, H. KAMERLINGH ONNES, W. VOIGT, C. DIETERICI u. a.). Es versteht sich, daß wir (vgl. weiter unten) auf diesem Weg unmittelbar zur Kenntnis der chemischen Konstanten für Lösungen gelangen, also zu Größen, deren Bedeutung und Berechnung bisher kaum Beachtung fand. Die Theorie der Mischungsgeschwindigkeit an der Grenze zweier Phasen überhaupt ist gleichfalls von hier aus zu gewinnen, ebenso die der Diffusion und der beiden anhaftenden Temperaturkoeffizienten, ferner die der inneren Reibung. Das wird a. a. O. dargestellt werden.

Wenden wir uns zur Berechnung der chemischen Konstanten reiner Stoffe. Die chemische Konstante, genommen nicht, wie gewöhnlich für den Dampfdruck, sondern für die in Mol/cm ausgedrückte Sättigungskonzentration  $\xi$  ist nach (1) und (6) einfach der Logarithmus des Quotienten der temperaturunabhängigen Faktoren in den Gleichungen (19) und (20), die dort vor den Exponentiellen stehen. Anders ausgedrückt:

Die chemische Konstante ist der Logarithmus des Verhältnisses der Maximalwerte von Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit.

Weil

$$\ln \xi = - \frac{L_0}{RT} + \text{Molarwärmeglieder} + i, \quad (32)$$

so erhält man sogleich:

Die chemische Konstante  $i = 2.3026 \cdot C - \ln R$  ist:

$$\begin{aligned} \log \left[ 3\pi \sqrt{2} \cdot \left( \frac{s'}{s} \right)^2 \cdot \frac{\beta D}{M} \left( \frac{s-s'}{s} \right) \right] &= \log \left[ 3\pi \sqrt{2} \cdot A \cdot \beta \cdot \left( \frac{D}{M} \right)^2 s'^2 (s-s') \right] = \\ &= \log \left[ 8.24 \cdot 10^{24} \cdot \beta \cdot \left( \frac{D}{M} \right)^2 \cdot s'^2 (s-s') \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

Für ein- oder wenigatomige Molekeln findet man mit unseren Näherungsformeln (23) bis (28) genähert:

$$= \log (\text{konst. } M^{1/2}). \quad (34)$$

Der letzte Ausdruck kommt vollkommen mit der Forderung der Quantentheorie überein, aber er ist nur durch passende Wahl der Vereinfachungen [Potenz von  $M$  in (24)] genau auf diesen Wert gekommen. Immerhin sind wir näherungsweise auf das Quantenergebnis geführt worden, wenn wir auch nicht angeben können, ob es genau erreicht wird. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß man auf gastheoretischem Weg streng genau zum quantentheoretischen Ergebnis kommen kann, da sich die Grundlagen der beiden Theorien nicht vereinigen lassen. Auf einen der besten Belege dafür habe ich bereits früher mehrfach hingewiesen:

Die vom NERNST'schen Satz und mithin auch von der Quantentheorie geforderte Zerlegbarkeit der Integrationskonstante eines einfach binären Zerfallsgleichgewichts ( $A + B = A + B$ ) in eine Summe von chemischen Konstanten der reinen Reaktionsteilnehmer verlangt, daß die Stoßzahl der beiden Zerfallstücke, die doch als  $\log$  in der Integrationskonstante steckt, sich multiplikativ aus 2 Faktoren zusammensetzen lasse, deren jeder nur von einem der beiden reinen Stoffe  $A$  bzw.  $B$  abhängt. In der Stoßzahl aber ist gastheoretisch der Faktor  $s^2$  enthalten, der mittlere Durchmesser der beiden stoßenden Molekeln, der sich unter keinen Umständen in der genannten Weise zerlegen läßt. Dasselbe gilt von dem ebenfalls vorkommenden  $\sqrt{\frac{M + M'}{M M'}}$ , der sich aber wenigstens für das Gleichgewicht heraushebt. Das läßt sich in den Ausdruck fassen:

Die Quantentheorie in ihrer heutigen Form und das NERNST'sche Theorem lassen keine gegenseitigen Kräfte beim Molekelstoß zu, sondern setzen die Stoßzahl zusammen als ein Produkt von Funktionen einzelner reiner Stoffe. Die Gastheorie aber führt immer auf Gegenseitigkeit und schließt daher solche Produkte aus. Diese Unvereinbarkeit schien mir von jeher sehr wichtig zu sein.

Das Quadrat des Molekeldurchmessers, wie der NERNST'sche Satz fordert, in zwei Faktoren zu zerlegen, deren einer nur vom Stoff  $A$ , deren anderer nur vom Stoff  $B$  abhängt, ist nicht möglich, solange nicht über die möglichen Molekeldurchmesser ganz bestimmte, sehr weitgehende Bedingungsgleichungen bestehen, die ihre Zahlwerte auf ganz bestimmte Weise stufen. Welcher Art diese Stufung ist, die mit den charakteristischen Maßzahlen bei Kristallen zu tun haben dürften — eine prästabilisierte Harmonie, ist heute noch nicht bekannt. Angesichts der ungeheuern Variierbarkeit des Molekulargewichts, als dessen Funktion man doch die Durchmesser, mindestens teilweise ansehen muß, ist die Bestimmung der Stufung aus den Molekulargewichten unmöglich, die Möglichkeit der Stufung selbst für die Vorstellung aber nicht schwierig wegen der Analogie zu den Verhältnissen der Kristalle. Es existiert also etwas, wie eine „natürliche“ Einheit des Durchmessers, gewiß verwandt mit Herrn PLANCK'S  $h$ .

Wenn somit auch aus wohl grundsätzlichen Ursachen ein genauer Einklang zwischen unserer und der quantentheoretischen Gleichung für die chemische Konstante nicht feststellbar ist — denn unsere Gleichung läßt mangels Kenntnis von genauen Molekeldurchmessern zahlenmäßig überhaupt keine ganz quantitativen Schlüsse zu auf den Zusammenhang

der chemischen Konstante mit dem Molekulargewicht, so haben wir doch folgende wichtige Tatsachen abgeleitet:

1. Die chemische Konstante läßt sich restlos mit klassischer Gastheorie deuten.

2. Sie ist der Logarithmus des Verhältnisses der maximalen Verdampfungs- zur maximalen Kondensationsgeschwindigkeit.

3. Sie hängt deshalb ab:

a) vom Molekulargewicht; b) vom Molekeldurchmesser; c) von Packungsweise und d) Packungsdichte.

Nur wenn die drei letzten Faktoren b, c, d nur Funktionen des Molekulargewichts wären, hätte man

$$C = \text{konst.} + f(M).$$

Genähert darf man diese Annahmen machen, wie die bisherigen Verfahren auf gastheoretischem Gebiet erkennen lassen und sie führen sogar innerhalb der heutigen Unsicherheit über diese Funktionen bei Atomen zu dem quantentheoretischen Ergebnis:

$$C = \text{konst.} + 1.5 \cdot \log M.$$

4. Für große Molekeln versagt aber dies Ergebnis mit voller Sicherheit. Denn  $\frac{s-s'}{s}$  kann nicht über 1 wachsen, die Dichte  $D$  strebt alsbald einem nicht sehr hoch gelegenen Grenzwert zu — sie liegt höchstens gegen 22.  $M$  aber wächst laut Fragestellung und es muß somit laut (33) die chemische Konstante für größere Molekeln wieder abnehmen und schließlich zu hohen negativen Werten übergehen. Die Ergebnis ist neu und ganz unabhängig von allen Annahmen über  $s'$  oder  $D$  oder  $s - s'$ . Da quantentheoretische Ergebnis ist nur für einatomige Molekeln zu erwarten, und für solche mehratomige, die sich thermisch einatomig verhalten (sehr tiefe Temperaturen).

5. Der Zahlenbetrag der universellen Konstante in der Formel:

$$C = \text{konst.} + 1.5 \log M$$

folgt aus unserer Gleichung mit

$$\text{konst.} = -2.03 \pm 1$$

an Stelle von

$$-1.60.$$

Dieser Unterschied fällt vollkommen in die Fehlergrenze. Denn wir haben bei der Berechnung von konstans das Glied  $\beta = 1$  gesetzt. Da aber unsere ganze Berechnung ohnehin der Hauptsache nach nur auf Mindestwerte ging und  $\beta$  auch gegen 2 kommen kann, so ist schon allein wegen letzterer Unsicherheit eine Ungewißheit von  $\pm 0.3$  zuzugeben, womit der Betrag auf  $-1.70$  stiege. Man muß zugeben, daß die Übereinstimmung längst innerhalb der Fehlergrenzen liegt, wenn auch durch die Wahl des Exponenten in Gleichung (24) das Ergebnis noch ein wenig verändert werden kann. Wählen wir nämlich anstatt  $2.5/3$  den Exponenten 1, so ergibt sich ein Unterschied in  $C$  von Größenordnungsweise 0.4.

6. Der Mindestzahlwert der chemischen Konstanten fällt nach Gleichung (33) in die Größenordnung  $-0.5$ . Der wahre wird um so mehr größer sein, je höher das Molekulargewicht ist, solange  $s - s'$  dadurch stärker wächst, als durch das Sinken des Bruchs  $D/M$  wettgemacht werden kann. Die maximale Größenordnung kommt in die Gegend von

+ 2. Dann fällt die Konstante wieder bei Übergang zu größeren Molekeln. Nach Gleichung (33) in der Form:

$$C = 18.830 + \log \left[ \left( \frac{D}{M} \right)^2 s'^2 \left( 1.17 \sqrt[3]{\frac{M}{D}} - 10^8 s' \right) \left( 1 + 8.1 \cdot 10^{23} \frac{D}{M} \cdot s'^3 \right) \right] \quad (35)$$

die von allen Annahmen über Zusammenhänge von  $s$  oder  $s'$  mit  $M$  frei ist, berechnet sich folgende

Tafel von chemischen Konstanten.

Stoff	$s' \cdot 10^8$	$s'$ Grenzwert	$D$	$M$	Neue $C$	Quant. $C$	Konv. $C$
Ar	2.50	—	1.4	39.9	+0.91	+0.68	—
H <sub>2</sub>	2.17	3.57	0.07	2	+0.85	-1.28	+1.6
N <sub>2</sub>	2.40	—	0.85	28	+0.81	+0.57	+2.6
O <sub>2</sub>	2.30	3.45	1.25	32	+0.94	+0.75	+2.8
CO	2.50	3.75	0.85	28	+0.83	+0.56	+3.5
Cl <sub>2</sub>	3.30	—	1.66	71	+0.73	+1.17	+3.1
HCl	2.74	3.66	1.19	36.5	+0.88	+0.73	+3.0
J <sub>2</sub>	4.52	zu groß, so daß	die Packung den freien Raum überschreitet				
H <sub>2</sub> O	2.26	—	1.00	18	+1.12	+0.28	+3.6
CO <sub>2</sub>	2.76	4.05	1.06	44	+0.74	+0.86	+3.2
NH <sub>3</sub>	1.60	3.41	0.69	17	+0.84	+0.24	+3.3

Die „neuen“  $C$  und die „konventionellen“  $C$  gelten für Zimmertemperatur, die „Quanten“- $C$  nur für extrem tiefe Temperatur, die Zahl für Argon für beides.

Die Zahlentafel läßt das Wesentliche erkennen:

1. Die Zahlenwerte sind innerhalb der zu fordernden Grenze, abgesehen einzig vom Wasserstoff, wo wegen der verschiedenen Bedeutung der „neuen“ und „Quant.“  $C$  der größte Unterschied zu erwarten ist.

2. Die Zahlenwerte lassen sich nicht genau angeben, vor allem, weil unsere Zahlen für die Molekeldurchmesser heute noch alle zu ungenau sind. So bekommt man teils Zahlen, die wohl zu groß sind, wie beim Wasserstoff, dessen wahrer Molekeldurchmesser bei Kondensattemperatur viel größer zu sein scheint. In anderen Fällen sind die Zahlen vielleicht zu groß, doch läßt sich da wegen der kleinen Unterschiede nichts sagen. Den Ausschlag gibt eben das Glied, das  $s - s'$  zum Ausdruck bringt.

3. In dem Fall, wo die quantentheoretische Berechnung einwandfrei auf einatomiges Gas sich bezieht, bei Argon, stimmt unsere Berechnung mit +0.91 sehr gut mit jener, die +0.68 ergab.

4. Das Quantenergebnis führt bei Wasserstoff und bei leichten ihn enthaltenden Molekeln (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) auf viel kleinere Zahlen, als unsere Rechnung. Molekeln von kleiner Masse müssen danach besonders eng gepackt sein oder ein Einfluß der Molekelmasse wäre in unserer Ableitung noch nicht berücksichtigt. Doch habe ich keinen solchen finden können. Der Schluß auf das abnorme Verhalten kleiner wasserstoffhaltiger Molekeln und ihre besonders enge Packung ist wohl richtig. Vielleicht darf man das mit Herrn LENARDS Vorstellung zusammenbringen, wonach der Radius der Wirkungssphäre wesentlich von dem Medium abhängt, durch das die Molekularkräfte wirken (l.c. II, S. 7). Wir werden daher infolge solcher Kräfte für eng gepackte Molekeln andere Molekeldurchmesser (nicht etwa mit Wirkungsdurchmessern gleichzusetzen!) benutzen dürfen, als die aus dem Verhalten der Gase bei höheren Temperaturen abgeleiteten. An das frühe Erlahmen der Rotation der H<sub>2</sub>-Molekeln darf man dabei wohl auch denken. So wollen wir für Wasser-

stoff nicht unsere Zahl verwenden, die offenbar wegen unzureichender Genauigkeit unserer Unterlagen nicht zuverlässig ist.

Wir wollen jetzt unsere Zahlen und die — hier streng nicht zulässige — Wasserstoffzahl — 1.23 dazu benützen um die Integrationskonstanten chemischer Gasgleichgewichte zu berechnen, die schon anderweit gemessen wurden. So findet sich:

Gleichgewicht	$\sum C$ gef.	$\sum$ Neue $C$	$\sum C$ quant.
$2 \text{ CO} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$	+0.93	+1.12	+0.15
$4 \text{ HCl} + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Cl}_2$	-0.23	+0.76	+0.77
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+1.84	+2.44	+1.21
$2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$	-2.6	-3.76	-2.27
$3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 = 2 \text{ NH}_3$	-3.13	-4.56	-3.60
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{ HCl}$	-0.7	-2.26	-1.51

Die quantentheoretischen Werte fallen meist nach der einen, die neu berechneten meist nach der anderen Seite über die Erfahrung hinaus. Aber auch letztere ist hier nur eine Näherung, weil die  $C$  gef. mangels spezifischer Wärmen-Kenntnis in einigen Fällen für alle an Hand der genäherten Additivität von  $C_v - 3R/2$  berechnet wurden. Ihre Unsicherheit macht also schon etwa eine Einheit aus. Die Übereinstimmung liegt daher außer bei dem ungenau bekannten Gleichgewicht  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  überall in den Fehlergrenzen.

Wir fügen eine letzte Prüfung an. Aus der Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit folgt, daß die Stoßkonstante (Integrationskonstante)  $J$  des binären Zerfallsgleichgewichts eines Stoffs zu seinem Molekeldurchmesser in der Beziehung steht:

$$10^J = \frac{1.546 \cdot 10^{-24}}{s'^3}. \quad (36)$$

Benützen wir anderseits unsere Gleichung (35) in der gekürzten Form:

$$C = 18.83 + \log \left( \frac{Ds'}{M} \right)^3 \quad (37)$$

zur Ermittlung von  $J$ , so haben wir bloß die  $C$ -Werte für die beiden Spaltstücke zu addieren und davon das  $C$  für die ungespaltene Molekel zu subtrahieren. Setzen wir für den Zerfall von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  alle Molekeldurchmesser gleich  $2 \cdot 10^{-8}$  cm, so wird:

$$C = 18.83 - 15.398 + 2 \cdot \log \left( \frac{1 \cdot 1.91 \cdot 98}{1.85 \cdot 80 \cdot 18} \right) = +1.12,$$

während Gleichgewichtsmessung und Benützung von Additivität von  $C_v - 3R/2$  den Wert geliefert hat:

$$-0.18.$$

Also wiederum Übereinstimmung auf eine Einheit. Rechnet man auf Mol/ccm um, so erhält man  $J = -0.79$ ,

woraus sich mittels (36) ein richtiger Molekeldurchmesser berechnen muß für die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekel. In der Tat findet man:

$$s' = 2.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

also auch hier Einklang mit der Erfahrung.

Man kommt also auch noch mit dieser rohen Rechnung, wie zu erwarten, zu richtigen Größen, obwohl man doch hier das einflußreichste Glied, das  $s - s'$  enthält, überhaupt gleich 1 gesetzt hatte.

Wir dürfen also als bestätigt ansehen, daß die chemische Konstante steigt mit:

1. sinkendem Molarvolumen  $M/D$ ,
2. steigendem Molekulardurchmesser  $s'$ ,
3. sinkender Packungsdichte, welche letztere wieder eine Funktion der beiden unter 1. und 2. genannten Größen ist.

Damit ist die Aufgabe für Gase abgeschlossen.

Besäßen wir eine Zustandsgleichung für Kondensate, die in die CLAUSIUSsche Gleichung eingesetzt, diese zu integrieren erlaubte, so hätten wir die chemische Isochorengleichung für die geologisch wichtigen Schmelz- und Umwandlungsvorgänge und könnten dann Überlegungen durchführen ganz analog den in vorliegender Arbeit angestellten. Sie würden, da die Molekulartheorie für vorläufige Rechnungen hier keine Schwierigkeiten macht, zu der Geschwindigkeit der Schmelzung und Erstarrung und der Umwandlung im festen Zustand führen und durch Benützung abermals des NERNSTschen Theorems vereinfacht werden. Weil wir aber hier noch keine strenge Zustandsgleichung haben, so sollen Mitteilungen über diese Fragen noch verschoben werden.

Bei Gelegenheit der Zustandsgleichung sei noch ein Umstand berücksichtigt, der sich anschaulich aus der Isomerentheorie der spezifischen Wärmen herleiten läßt. Nach dieser Theorie, genau wie nach der Quantentheorie, lassen sich chemische Konstante nur berechnen, z. B. entweder für  $H_2$ , der sich einatomig verhält (bei ganz tiefer Temperatur) oder für solchen, der einfach, entsprechend BOLTZMANN, rotiert usw. Kurz man hätte ebensovielen verschiedene Zahlwerte der chemischen Konstanten anzugeben, als asymmetrische Freiheitsgrade auftreten (die symmetrischen, z. B. 2 Rotationsfreiheiten treten gleichzeitig auf) und hätte also, anders ausgedrückt (vgl. Heid. Akad. Ber. 1917, 14. Abb.), mit ebensovielen verschiedenen Molekelarten zu tun. Daß diesen verschiedene  $s'$  und verschiedene Packungen entsprechen und daß man daher für wirkliche Stoffe im allgemeinen unsere Formeln als für Gemische dieser verschiedenen Molekelarten anzusetzen hätte, bedarf heute kaum noch der Erwähnung. Bei den geringen Unterschieden dieser „Isomeren“ genügt aber unsere Rechnungsweise einstweilen um so mehr, als die Erfahrung erst wenige Daten und nicht von o hoher Genauigkeit geliefert hat, als dazu nötig wären. Die Ausnahmestellung leichter H-haltiger Molekeln bei unserer Berechnung tritt damit zugleich in ein neues Licht.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Aus der Molekulartheorie und Thermodynamik und der Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit werden die Formeln für einen einfachen Grenzfall der letzteren, Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit abgeleitet und gezeigt, wie man beide Größen nach Betrag und Temperaturabhängigkeit berechnen kann bei Kenntnis der Verdampfungs- und Molarwärmen, des Molekulargewichts, des Molekulardurchmessers, der Kondensatdichte und genau genommen der Packungsweise.

2. Die chemische Konstante wird danach der Logarithmus des Verhältnisses der Maximalwerte der Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit.

Sie steigt mit steigendem Molekeldurchmesser, mit sinkendem Molarovolumen und mit sinkender Packungsdichte der Molekeln.

3. Die chemische Konstante muß entgegen den bisherigen Erwartungen mit zunehmendem Molekulargewicht zuerst steigen, dann aber immer mehr fallen.

6. Dies ergibt sich aus einer anschaulichen molekulartheoretischen Deutung der Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit, worin nur die Verdampfungswärmen — analog der Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit — als nicht mechanisch deuthar behandelt werden.

5. Die Packungsdichte der Molekeln scheint im großen und ganzen mit steigendem Molekulargewicht abzunehmen.

Die Packung weise kann Einfluß üben auf die chemische Konstante. Nach dem NERNSTschen Theorem aber muß dieser Einfluß sich für eine und dieselbe Molekelart herausheben.

6. Die Geschwindigkeit der Auflösung und Abscheidung zwischen zwei Phasen läßt sich auf derselben Grundlage behandeln und sofort übersehen, daß und wie das Gesetz der Dampfdruckerniedrigung herauskommt, entsprechend Gedankengängen, die Herr LENARD durchgeführt hat. So erhält man die bisher nicht anderweit bestimmten chemischen Konstanten für Lösungen.

7. Damit ist zum ersten Male eine einfache anschauliche Deutung und Berechnungsweise für die chemischen Konstanten auf mechanischer Grundlage gewonnen. Molekeldurchmesser, Molekulargewicht und Dichte genügen zur Berechnung. Die Ergebnisse fallen sehr nahe mit den empirischen, den aus der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit folgenden und den quantentheoretischen Ergebnissen zusammen, innerhalb der heutigen Fehlergrenze.

**Heidelberg**, *Phys. Chem. Abt. d. Chem. Univ.-Laboratoriums*, 30. Juni 1918.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1918.

---