

**5. Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit  
des Quecksilbers;  
von Martin Knudsen.**

---

**Einleitung.**

Wenn eine Flüssigkeit (oder ein fester Körper) verdampft, wird die Verdampfungsgeschwindigkeit, d. h. die Masse des Dampfes, den die Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit abgibt, meist von vielen Verhältnissen abhängig sein. Die Geschwindigkeit, womit der Dampf von der Oberfläche weggeführt wird, wird in allen Fällen von der größten Bedeutung sein, sei es, daß der Dampf mit einem Luftstrom weggeführt oder wegen eines Druckfalles wie bei einer gewöhnlichen Destillation weggeschafft wird.

Ein nur wenig Komplikationen darbietender Fall ist offenbar derjenige, bei dem es jedem die Oberfläche verlassenden Dampfmolekül unmöglich ist, wieder zur Oberfläche zurückzukehren. Man kann in diesem Falle leicht eine obere Grenze der Verdampfungsgeschwindigkeit finden, wenn der Dampfdruck des Stoffes bekannt ist; denn wenn sich der Stoff mit seinem gesättigten Dampf im Gleichgewicht befindet, muß die Anzahl von Molekülen, die in jeder Sekunde von Flüssigkeit in Dampfzustand übergeht, der Anzahl von Molekülen gleich sein, die in jeder Sekunde von Dampf- in Flüssigkeitszustand übergeht.

Ist die mittlere Geschwindigkeit der Dampfmoleküle bei der vorhandenen Temperatur  $\bar{c}$ , und finden sich in jedem Kubikzentimeter des Dampfraumes  $N$  Moleküle, so wird jeder Quadratcentimeter der Oberfläche in jeder Sekunde von  $\frac{1}{4} N \bar{c}$  Molekülen getroffen. Wenn alle diese Moleküle von Dampf- in Flüssigkeitszustand übergehen, werden ebenso viele die entgegengesetzte Umwandlung durchmachen, und hat jedes Molekül die Masse  $m$ , so ist die Verdampfungsgeschwindigkeit  $G$  also bestimmt durch

$$(1) \quad G = \frac{1}{4} N m \bar{c} = 43,75 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{M}{\vartheta}} p,$$

wo  $M$  das Molekulargewicht des Stoffes,  $\vartheta$  dessen absolute Temperatur und  $p$  dessen in Dyn/cm<sup>2</sup> gemessenen Dampfdruck bei der Temperatur  $\vartheta$  bezeichnen.

Die derart bestimmte Verdampfungsgeschwindigkeit ist annehmbar als die größtmöglichste zu betrachten; ob sie aber verwirklicht werden kann, ist bis auf weiteres eine offene Frage, denn man kann nicht a priori wissen, ob alle  $\frac{1}{4} N \bar{c}$  Moleküle, die eine Oberflächeneinheit treffen, auch bei dem Stoß die Zustandsform verändern. A priori könnte man wohl geneigt sein, anzunehmen, daß ein Teil der stoßenden Moleküle zurückgeworfen werden, ebenso wie ein Dampfmolekül von einem anderen zurückgeworfen wird, und in dem Falle kann man einer geringeren Verdampfungsgeschwindigkeit als der oben berechneten gewärtig sein. Das Verhältnis zwischen der zurückgeworfenen und der einfallenden Anzahl Moleküle wird somit für die Verdampfungsgeschwindigkeit Bedeutung haben und wird dadurch auch für gewisse Dampfdruckmessungen Bedeutung bekommen können.

Das Verhältnis  $\alpha$  zwischen einer tatsächlich beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeit und der aus obiger Formel berechneten maximalen Verdampfungsgeschwindigkeit wird als der Verdampfungskoeffizient bezeichnet, und es war meine Aufgabe, diese Größe bei Quecksilber zu bestimmen.

Das Resultat der Untersuchungen ist, daß der Verdampfungskoeffizient  $\alpha$  sich in sehr hohem Grade nach der Beschaffenheit der Quecksilberoberfläche richtet, und daß er bei vollständig reiner Quecksilberoberfläche 1 sein kann. In diesem Falle verdampft das Quecksilber also von der Oberfläche aus nach dem Gesetz der molekularen Effusion durch eine Öffnung von der Größe der Oberfläche.

#### Die experimentelle Untersuchung.

Es wurde zuerst folgender Versuch ausgeführt. Ein Quecksilberthermometer wurde in einem kleinen eisernen Klotz angebracht, der mit einem senkrechtstehenden zylindrischen Stift von 2,5 mm Durchmesser versehen war. Die obere Endfläche des Stiftes war schalenförmig und trug einen Quecksilbertropfen, der mit dem Mikroskop durch ein plan-

paralleles Fenster an dem Glasgefäß, in dem das Ganze angebracht war, beobachtet werden konnte. Das Glasgefäß wurde ausgepumpt, eine Seitenröhre davon in flüssiger Luft angebracht und der Durchmesser des Tropfens durch Mikroskop mit Okularmikrometer bestimmt. Er ergab sich als 2,6 mm. Der Tropfen wurde im Laufe von 26 Stunden häufig beobachtet, was das überraschende Resultat ergab, daß die Größe des Tropfens im Laufe dieser Zeit nicht merkbar abnahm, trotzdem man eine etwaige Veränderung des Diameters um 0,003 mm erkennen konnte. Die Veränderung des Halbmessers des Tropfens war also kleiner als 0,0015 mm. Die Quecksilbermasse, die im Laufe einer Sekunde von jedem Quadratcentimeter der Oberfläche des Tropfens verdampft ist, läßt sich hieraus kleiner als  $2,18 \cdot 10^{-8}$  g berechnen.

Um den Verdampfungskoeffizienten  $\alpha$  zu finden, berechnen wir die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit aus der Formel (1). Die Temperatur des Quecksilbertropfens betrug  $15,8^\circ$ , was dem Dampfdruck  $p = 1,086$  Dyn/qcm entspricht.<sup>1)</sup> Werden diese Werte nebst dem Molekulargewicht  $M = 200$  in die Formel eingesetzt, so ergibt sich die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Tropfens als  $3953 \cdot 10^{-8}$ .

Dies ergibt, daß in dem hier untersuchten Falle der Verdampfungskoeffizient kleiner war als  $\frac{1}{2000}$ .

Nachdem der Tropfen aus dem Glasgefäß herausgenommen worden war, schien die Oberfläche schwach bräunlich, und ich stellte mir nun die Möglichkeit vor, daß der sehr kleine Verdampfungskoeffizient davon herrühren könnte, daß die Quecksilberoberfläche verunreinigt worden war. Da ich mir dachte, daß eine solche Verunreinigung von dem Dampf von dem Verkittungsmittel herrühren könnte, womit das plane Fenster am Glasgefäß befestigt war, stellte ich unter ganz anderen Versuchsbedingungen einen neuen Versuch an.

Es wurde in zwei kleinen zylindrischen eisernen Gefäßen von 2 cm Durchmesser und 2 cm Höhe Quecksilber angebracht. Die Gefäße waren mit eisernen Deckeln versehen. An jedem Deckel war eine zirkulare Öffnung von 4 mm Durchmesser ausgebohrt, und die Ränder dieser Öffnungen waren ganz scharf hergestellt. In dem einen eisernen Gefäß be-

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 29. p. 193. 1909.

deckte das Quecksilber nur den Boden, während das Quecksilber in dem anderen Gefäß bis an den Deckel reichte und nur an der Öffnung des Deckels eine freie Oberfläche darbot. Es wurde dafür gesorgt, daß diese Oberfläche plan war, und die Gefäße und das Quecksilber wurden sorgfältig gereinigt, so daß die Quecksilberoberflächen ganz blank waren. Die beiden eisernen

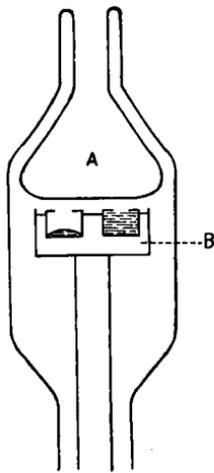


Fig. 1.

Gefäße wurden dicht nebeneinander in einem Kupferblock befestigt und das Ganze in einem Glasgefäß der in Fig. 1 dargestellten Form angebracht. Das Glasgefäß konnte evakuiert werden, und in den Behälter A wurde flüssige Luft getan, so daß die Quecksilberdämpfe sich am Boden von A verdichteten, indem die eisernen Gefäße bei B angebracht waren. Die verdampfte Quecksilbermenge wurde vermittelst der Gewichtsverluste der eisernen Gefäße bestimmt. Bei einem 50 Minuten dauernden Versuch verdampften 9,5 mg Quecksilber aus dem Gefäß, in dem das Quecksilber nicht bis an den Deckel reichte, während aus dem anderen Gefäß mit der freien

Quecksilberoberfläche an der Öffnung des Deckels nur 1,1 mg verdampfte. Das Verhältnis zwischen diesen Mengen ergibt annäherungsweise den Verdampfkoeffizienten  $\alpha$  der freien Quecksilberoberfläche.  $\alpha$  ergibt sich also hier als ca.  $\frac{1}{9}$ .

Aus diesen Versuchen, von denen der eine  $\alpha$  als kleiner als  $\frac{1}{2000}$  und der andere  $\alpha$  als ca.  $\frac{1}{9}$  ergab, ersieht man, daß die Oberflächenbeschaffenheit für den Verdampfkoeffizienten eine entscheidende Rolle spielt. Bei dem letzten Versuch war nach Beendigung des Versuches nicht die geringste Verunreinigung des Quecksilbers zu sehen; ich fühlte mich aber doch nicht davon vergewissert, daß der gefundene Wert  $\frac{1}{9}$  wirklich als maßgebend für den Verdampfkoeffizienten bei vollständig reiner Quecksilberoberfläche betrachtet werden kann. Um die maßgebende Größe zu finden, stellte ich folgenden Versuch an, bei dem die Verdampfung von einem Quecksilbertropfen aus stattfand, der jede vierte Sekunde erneuert wurde.

Der Quecksilbertropfen wurde an der Mündung einer senkrecht gestellten Glasröhre gebildet. Wie Fig. 2 zeigt, war die Röhrenmündung etwas enger als die Röhrenweite über der Mündung, wodurch man erzielt, daß die Quecksilbersäule, wenn der Tropfen fällt, immer außerhalb der Röhrenmündung unterbrochen wird. Die Röhrenmündung maß 1,7 mm im Durchmesser. Über der Erweiterung an der Röhrenmündung war die kapillare Glasröhre noch derart verengert, daß die

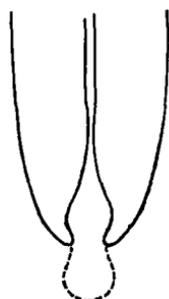


Fig. 2.

Zuströmung des Quecksilbers bei einer Druckhöhe von ca. 15 cm Quecksilberdruck mit angemessener Geschwindigkeit geschah. Über der Kapillarröhre war eine Erweiterung von ca. 10 cm<sup>3</sup> Rauminhalt. Über diesem Quecksilberbehälter verengerte sich das Glas wieder zu einer 10 cm

langen Röhre mit 2,4 mm Durchmesser. Der Widerstand gegen die molekulare Strömung der Quecksilberdämpfe durch diese Röhre war so groß, daß die durch die Röhre verdampfende Quecksilbermasse als verschwindend klein betrachtet werden kann im Vergleich mit

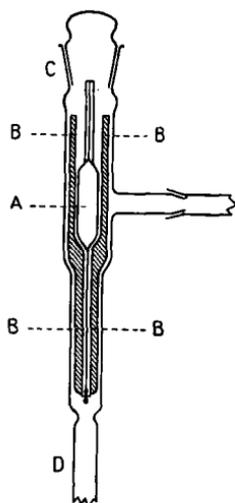


Fig. 3.

der vom Tropfen aus verdampfenden Menge. Die Glasröhre mit Erweiterung bildet also eine Pipette A (Fig. 3), und um die Temperatur der Quecksilbertropfen zu bestimmen, wurde die Pipette in einer unten verengerten Kupferröhre B angebracht. Das untere verengerte Ende der Kupferröhre hatte eine Wandstärke von 3 mm und eine Länge von 8,4 cm, und um eine gute Wärmeleitung zwischen dem Kupfer und dem Quecksilber herzustellen, war der Raum zwischen dem Kupfer und der Pipette mit Woods Legierung vollgegossen. Am Kupfer war außerdem ein Quecksilberthermometer angebracht, dessen Behälter gleichfalls durch Festgießung mit Woods Legierung leitend mit dem Kupfer verbunden war. Nach der Festgießung wurde die Korrektur am Thermometer bestimmt.

Die Kupferröhre wurde im Glasapparat *CD* angebracht, der mit der Molekularluftpumpe und einem absoluten Manometer durch eine Seitenröhre verbunden werden konnte, die mit Schliff versehen war, so daß der ganze Glasapparat mit Pipette derart Stellung ändern konnte, daß er bei einem Versuch aus wagerechter Lage in senkrechte Stellung übergehen konnte.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß ca. 6 ccm destilliertes Quecksilber in die Glaspipette aufgesogen wurden; diese wurde darauf nebst ihrer Quecksilberröhre gewogen und in wagerechter Lage im Glasapparat angebracht, so daß das Quecksilber nicht aus der Pipette hinausströmen konnte. Die Schliffröhre *E* wurde mit der Pumpe in Verbindung gesetzt und der Glasapparat in schräger Stellung gehalten, indem die Auslauföffnung der Pipette etwas niedriger lag als der Quecksilberbehälter der Pipette, so daß das Gas in der Pipette durch die oberste Röhre der Pipette freie Passage hatte und somit ausgepumpt werden konnte. Die Verengung der Kapillarröhre verhinderte durch die Oberflächenspannung des Quecksilbers, daß dieses während des Auspumpens herausströmte. Der Apparat wurde ausgepumpt, bis der Druck niedriger war als 1 Dyn/qcm, worauf der Apparat in senkrechte Stellung gedreht wurde und die Ausströmung des Quecksilbers einsetzte. Die Quecksilbertropfen wurden gezählt, während flüssige Luft um das untere Ende der Glasröhre *D* angebracht wurde. Nachdem dieses Röhrenende mit dem Quecksilber, das darin hinabgefallen war, vollständig abgekühlt worden war, wurde die flüssige Luft ganz um die Röhre *D* aufgeschoben, so daß die Oberfläche der flüssigen Luft ca. 3 cm höher stand als bei der Ausströmungsöffnung der Pipette. Der Zeitpunkt, wo die flüssige Luft das Glas eben vor der Stelle berührt, wo sich die Tropfen bilden, wurde aufnotiert.

Von der Oberfläche der Tropfen aus findet nun eine Verdampfung statt, solange der Versuch dauert, und der Dampf verdichtet sich an den Wänden der abgekühlten Glasröhre, wo sich im Laufe von äußerst kurzer Zeit ein undurchsichtiger und spiegelnder Belag bildet. Nachdem die Quecksilberausströmung 18 Minuten gedauert hatte, wurde die Verdichtung der Quecksilberdämpfe an der Glaswand direkt bei dem Tropfen zum Aufhören gebracht, indem der Apparat plötzlich mit atmosphärischer Luft gefüllt wurde. Der Zeitpunkt dieser Fül-

lung wurde notiert, der Glasschliff *C* entfernt und durch Saugen durch die obere Röhre der Pipette die Quecksilberausströmung zum Aufhören gebracht. Der Zeitpunkt hiervon wurde notiert. Der Glasapparat wurde in wagerechte Stellung gebracht, die Pipette mit Kupferröhre und Rest des Quecksilberinhaltes gewogen, so daß das Gewicht der ausströmenden Quecksilbermenge bestimmt wird. Die Wägungen wurden durch die Wägung des Quecksilbers in der Röhre *D* kontrolliert.

Die Röhre *D* hatte eine Verengung direkt unter der Ausströmungsöffnung der Pipette. Ihre lichte Weite betrug 12 mm und ihre Länge 30 cm. Diese bedeutende Länge ergab sich als notwendig, um zu verhindern, daß das Quecksilber, wenn die fallenden Tropfen das gefrorene Quecksilber trafen, bis zur Ausströmungsspitze emporstritzte. Übrigens bildete das gefrorene Quecksilber eine auf dem Boden des Glases freistehende Säule, die während des Versuches bis zu 6—8 cm Höhe heranwuchs. Dieses schnelle Gefrieren zeigt, daß die Quecksilbertropfen kaum merkbare Mengen von Dampf ausenden können, nachdem sie auf das gefrorene Quecksilber gefallen sind. Nach Beendigung des Versuches war die Röhre *D* dann auch an dem unteren Ende ganz durchsichtig. 12—13 cm von der Ausströmungsöffnung der Pipette war kein Quecksilberbelag ersichtlich. Wenn der Quecksilberbelag schmilzt, wird das Glas übrigens überall durchsichtig, indem der zusammenhängende, spiegelblanke Belag sich in Tropfen auflöst.

Die an der Röhre als Belag sitzende Quecksilbermenge wurde in folgender Weise bestimmt: 12 cm unter der Stelle, wo die Auslauföffnung der Pipette gewesen war, wurde die Glasröhre *D* durchgeschnitten. Ein kleiner Quecksilbertropfen wurde gewogen und im Apparat angebracht, wo ich ihn in der Röhre herumlaufen ließ, so daß er den Quecksilberbelag an den untersten 2,5 cm der Röhre aufsammlte. Die Gewichtsvermehrung des Tropfens ergab sich als 0,02 mg. Der Quecksilberbelag an den nächsten 5 cm der Röhre gab dem Tropfen eine Gewichtsvermehrung von 0,22 mg, die nächsten 2,5 cm ergaben 2,05 und der Rest der Röhre von ca. 3 cm eine Vermehrung von 5,19 mg. Das Gewicht des ganzen Quecksilberbelages war also

7,48 mg.

Um den Verdampfungskoeffizienten  $\alpha$  zu finden, muß man die in dieser Weise gefundene Quecksilbermasse durch

die Masse dividieren, welche nach dem Gesetz der molekularen Effusion durch die Tropfenoberfläche ausströmt.

Die Quecksilbermasse  $dG$ , die im Laufe der Zeit  $dt$  bei der absoluten Temperatur  $\vartheta$  durch eine Öffnung von  $A$  qcm hinausströmt, ist also gegeben durch

$$dG = 43,75 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{M}{\vartheta}} p A dt,$$

wo  $p$  den Druck gesättigter Quecksilberdämpfe bei der Temperatur des Tropfens bezeichnet.

Während der Tropfen an der Ausflußöffnung der Pipette hängt, wird er durch Verdampfung und Ausstrahlung an der abgekühlten Glaswand etwas abgekühlt. Der mittlere Wert der Temperatur des Tropfens muß also etwas niedriger sein als der des Kupferzylinders, dessen Temperatur während des Versuches mehrmals abgelesen wurde. Die mittlere Temperatur des Kupferzylinders ergab sich als  $20,05^{\circ}$ , und sein Temperaturfall während des ganzen Versuches betrug  $0,10^{\circ}$ . Um hieraus die Temperatur des Tropfens zu bestimmen, wurde ein besonderer Versuch angestellt, indem ein dünner Kupferdraht ans unterste Ende der Kupferröhre gelötet wurde. Die Spitze des Kupferdrahtes wurde in die Ausströmungsöffnung der Pipette und ein anderer Kupferdraht durch das oberste Rohr der Pipette in den Quecksilberbehälter der Pipette eingeführt. Der Apparat wurde an seinen Platz gestellt und ausgepumpt, worauf die Röhre  $D$  mit flüssiger Luft umgeben wurde. Der Temperaturunterschied zwischen dem Quecksilber im Behälter der Pipette und dem Quecksilber der Tropfen wurde nun mittels des gebildeten Thermoelements Cu, Hg, Cu als  $0,60^{\circ}$  bestimmt, so daß die Temperatur des Tropfens gleich  $19,45^{\circ}$  gesetzt wurde. Bei dieser Temperatur ist der Druck gesättigter Quecksilberdämpfe  $p$  infolge meiner früheren Bestimmungen  $p = 1,508$  Dyn/qcm. In der Formel von  $dG$  wird  $M = 200$  gesetzt, und werden außerdem die gefundenen Werte von  $\vartheta$  und  $p$  eingeführt, so hat man

$$dG = 54,52 \cdot 10^{-6} A dt$$

woraus die ganze verdampfte Quecksilbermenge  $G$  berechnet wird als

$$G = 54,52 \cdot 10^{-6} \int A dt,$$

wo die Integration auf die ganze Zeitdauer des Versuches aus-

gedehnt wird. Beträgt die ganze Dauer der Verdampfung  $t$  Sekunden, so kann man

$$\int A dt = A_1 t + A_2 \cdot t_2 \cdot n$$

setzen, wo  $A_1$  den mittleren Wert des Oberflächenareals des hängenden Tropfens und  $A_2$  den mittleren Wert des Oberflächenareals der Tropfen während ihres freien Falles bezeichnen;  $t_2$  ist die Zeit, die ein Tropfen gebraucht, um 12 cm zu fallen, und  $n$  bezeichnet die Anzahl der fallenden Tropfen. Die Zeit, welche von dem Augenblick an, wo die flüssige Luft die Ausströmungsöffnung umgab, bis zum Vollsein des Apparates mit atmosphärischer Luft verfloß, betrug 957 Sekunden. Die Zeit, welche von dem Vollsein des Apparates mit atmosphärischer Luft bis zum Aufhören der Ausströmung verfloß betrug nur 16 Sekunden, und im Laufe dieser kurzen Zeit kann annehmbar keine merkbare Dampfmenge vom Tropfen durch die Gasschicht bis an die kalte Glaswand vorgedrungen sein. Wenn die flüssige Luft um die Glasröhre angebracht wird, findet eine so lebhaftere Verdampfung der Luft statt, daß es einige Zeit dauert, bevor die Röhre soviel abgekühlt wird, daß sich merkbare Dampfmen gen daran verdichten. Mittels einer Glasröhre von derselben Dimension wie bei der zum Apparat benutzten und einer inwendig in der Röhre festgelöteten Lötungsstelle eines Thermoelementes ergab sich, daß die Zeit, die verbraucht wird, um die inwendige Glaswand um  $10^0$  abzukühlen, wenn die Röhre in flüssige Luft gesetzt wird, 5 Sekunden beträgt. Eine Korrektion hierfür ergibt, daß die Verdichtungszeit  $t = 952$  Sekunden ist. Obgleich die angewandte Korrektion recht willkürlich ist, sieht man doch, daß der Zeitbestimmung kaum ein Fehler von 1 Proz. anhaften kann.

Während des ganzen Versuches betrug die ausgeströmte Quecksilbermasse 42,66 g, und da die Ausströmung 1056 Sekunden dauerte, beträgt die in jeder Sekunde ausgeströmte Quecksilbermasse durchschnittlich 0,04040 g. Um zu finden, wie lange ein Tropfen durchschnittlich an der Auslauföffnung der Pipette hängt, wurde ein besonderer Versuch angestellt, der sich nur dadurch von dem eigentlichen Versuch unterscheidet, daß die Glasröhre  $D$  nicht abgekühlt wurde. Man konnte nun den Zeitpunkt des Falles von jedem zehnten Tropfen

notieren und aus der in der Weise gebildeten Beobachtungsreihe finden, daß bei den in dem eigentlichen Versuch angewandten Druckhöhen ein Tropfen durchschnittlich 3,991 Sekunden hängt, und sein Gewicht beträgt somit, wenn er fällt, 0,1612 g. Nimmt man an, daß der Tropfen während des Falles kugelförmig ist, so ist seine Oberfläche  $A_2 = 0,2535$  qcm. Die Zeit  $t_2$ , die der Tropfen gebraucht, um 12 cm zu fallen, wird berechnet als  $t_2 = 0,1564$  Sekunden, und die Anzahl  $n$  von fallenden Tropfen in der Verdampfungszeit ist  $n = t/3,991$ .

Hieraus findet man

$$\int A dt = t(A_1 + 0,00993).$$

Um  $A_1$ , den mittleren Wert des Oberflächenareals des hängenden Tropfens zu finden, wurde die Pipette mit Kupferröhre in freier Luft angebracht und eine kinematographische Aufnahme des Ausströmungsprozesses gemacht. Von einem einzelnen Tropfen wurden 72 Bilder genommen, so daß das Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Aufnahmen 0,055 Sekunden betrug. Fig. 4 veranschaulicht drei aufeinander folgende Bilder. Das oberste stellt den voll entwickelten Tropfen mit einem zylindrischen Teil oben dar. An dem nächsten Bild sieht man die Verengung des Tropfens oben und den Anfang des nächsten Tropfens in dem



Fig. 4.

ersten Entwicklungsstadium. Das unterste Bild zeigt endlich diese Entwicklungsstufe. Der Film wurde auf quadriertes Papier projiziert und der Tropfen in verschiedenen Entwicklungsstadien gezeichnet, indem die Vergrößerung dadurch bestimmt wurde, daß ein Millimetermaßstab zugleich mit dem Tropfen photographiert worden war. Durch Messungen an der Zeichnung wurden Rauminhalt und Oberfläche des Tropfens in den verschiedenen Stadien bestimmt, und dadurch wurde gefunden, daß der Raumgehalt linear mit der Zeit wächst, was wegen der Ausströmung bei konstantem oder fast konstantem Druck zu erwarten war. Sieben Messungen der Größe der

Oberflächen bei gleichgroßen Zeitintervallen ergaben folgende Werte:

Oberflächenareal $A$ in Quadratcentimeter			
	Gemessener Wert	Diff. $\cdot 10^4$	Korrigierter Wert
Bild 1	0,0295	475	0,0283
„ 12	0,0770	405	0,0734
„ 24	0,1175	396	0,1114
„ 36	0,1571	398	0,1493
„ 48	0,1969	369	0,1860
„ 60	0,2338	417	0,2218
„ 72	0,2755		0,2635

Aus den in der Tabelle angeführten Oberflächenzuwüchsen sieht man, daß die Größe der Oberfläche sehr nahezu der Zeit proportional wächst. Es zeigt sich also, daß der Tropfen zu jeder Zeit eine solche Oberfläche haben muß, daß das Oberflächenareal annäherungsweise gleichmäßig mit der Zeit sowie mit dem Rauminhalt wächst.

Die gemessenen Oberflächenareale mußten indessen folgenden Umstandes wegen korrigiert werden. Wie wir späterhin sehen werden, kann man mit großer Annäherung annehmen, daß ein Quecksilbermolekül, das eine reine Quecksilberoberfläche trifft, nicht zurückgeworfen, sondern in dem flüssigen Quecksilber aufgenommen werden wird, und aus den Photographien sieht man, daß ein Teil der Quecksilbermoleküle, die von der Oberfläche des Tropfens ausgehen, die Spitze des die Auslauföffnung bildenden Glases und die Spitze der Kupferröhre treffen wird, und ein Teil dieser Moleküle wird wieder zum Tropfen zurückkehren. Unter gewissen simplifizierten Voraussetzungen und unter Anwendung des  $\cos$ . Gesetzes für Aussendung und Zurückwerfung wurde für jede der Tropfenoberflächen eine Korrektion berechnet. Die Korrektion betrug 5—6 Proz. für die großen Tropfen und etwas weniger für die ganz kleinen, und es haftet ihr kaum eine größere Unsicherheit als 1 Proz. an. Nachdem diese Korrektionen angebracht worden waren, wurden die in der Tabelle aufgeführten korrigierten Werte gefunden, woraus der mittlere Wert des Oberflächenareals der Tropfen als  $A_1 = 0,1405$  qcm ermittelt wurde. Wird dieser Wert nebst dem Werte  $t = 952$  eingeführt, so findet man

$$\int A dt = 143,2 \text{ qcm sec.}$$

Hieraus erhält man wiederum durch Einführung in Formel (1)

berechneter Wert von  $G = 7,81$  mg,

beobachteter Wert von  $G = 7,48$  mg.

Daraus sieht man, daß der Unterschied zwischen der durch die Wägung gefundenen Verdampfung innerhalb der Versuchsgenauigkeit als gleich der Verdampfung unter der Voraussetzung gefunden ist, daß diese nach dem Gesetze der molekularen Effusion durch eine Öffnung von der Größe der Quecksilberoberfläche vor sich geht. Es ist also bei diesem Versuch gelungen, eine so reine Quecksilberoberfläche herzustellen, daß jedes Quecksilbermolekül, welches von den Umgebungen kommt und die Oberfläche trifft, diese durchdringen und in der flüssigen Quecksilbermasse aufgenommen werden wird, so daß kein Quecksilbermolekül zurückgeworfen wird. Andererseits zeigen die zuerst erwähnten Versuche, daß auch ein äußerst geringer Grad von Verunreinigung genügen wird, um dieses Verhältnis ganz zu verändern, so daß die Oberfläche ganz oder teilweise undurchdringbar wird für Moleküle, welche die Oberfläche von innen oder von außen zu durchbrechen suchen.

Ich bitte die Direktion des Carlsberg Fond meinen Dank für die mir zur Ausführung der Arbeit bewilligten Mittel zu empfangen, und gleichfalls bin ich Herrn stud. mag. Viggo Andersen für seine wertvolle Beihilfe zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 24. Juni 1915.)