

*8. Bemerkung zu dem Gesetz von Eötvös;
von A. Einstein.*

Eötvös hat empirisch folgende Gesetzmäßigkeit für Flüssigkeiten aufgestellt, die bekanntlich mit bemerkenswerter Annäherung sich bestätigt:

$$(1) \quad \gamma v^{2/3} = k(\tau - T).$$

Hierbei ist γ die Oberflächenspannung, v das Molekularvolumen, k eine universelle Konstante, T die Temperatur, τ eine Temperatur, die von der kritischen nur wenig abweicht.

γ ist die freie Energie pro Flächeneinheit, also $\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$ die Energie pro Flächeneinheit. Berücksichtigt man, daß v im Vergleich zu γ wenig von der Temperatur abhängt, so kann man mit ähnlicher Annäherung setzen:

$$(1a) \quad \left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \right) v^{2/3} = k\tau.$$

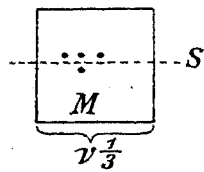
Nach der Regel von den übereinstimmenden Zuständen ist aber einerseits die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck angenähert ein bestimmter Bruchteil der kritischen Temperatur, andererseits besteht zwischen Siedetemperatur und Verdampfungswärme Proportionalität (Regel von Trouton).

Hieraus ergibt sich, daß die Gleichung (1a) auch die angenäherte Gültigkeit der Gleichung:

$$(1b) \quad \left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \right) v_s^{2/3} = k'(D_s - RT_s)$$

zur Folge hat. Da γ mit großer Annäherung eine lineare Funktion der Temperatur ist, braucht die Klammer der linken Seite nicht für die atmosphärische Siedetemperatur berechnet zu werden. Die linke Seite der Gleichung ist gleich derjenigen Energie Uf , welche notwendig ist, um eine Oberflächenvergrößerung der Substanz herbeizuführen, die gleich ist einer

Seitenfläche des Grammmolekülwürfels. $D_s - R T_s$ ist die innere Energie U_i , die bei der Verdampfung eines Grammmoleküls aufzuwenden ist. Gleichung (1 b) kann daher geschrieben werden in der Form:



(1 c)

$$\frac{U_f}{U_i} = k'.$$

Wir wollen die letzte Gleichung nun interpretieren. Es sei S (vgl. die Figur) ein Schnitt durch einen Grammmolekülwürfel parallel einer Seitenfläche. $2 U_f$ ist dann gleich der (negativ genommen) potentiellen Energie, welche der Gesamtheit der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auf einer Seite von S und den Molekülen auf der andern Seite von S entspricht; U_i ist die (negativ genommene) potentielle Energie, welche den Wechselwirkungen sämtlicher Moleküle des Würfels entspricht.¹⁾

Die nächstliegende Fundamentalhypothese über die Molekularkräfte, die zu einer einfachen Beziehung zwischen U_f und U_i führt, ist diese:

Der Radius der Wirkungssphäre der Moleküle ist groß gegen das Molekül, jedoch für Moleküle verschiedener Art gleich groß. Zwei Moleküle üben in der Entfernung r eine Kraft aufeinander aus, deren negative potentielle Energie durch $c^2 f(r)$ gegeben ist, wobei c eine für das Molekül charakteristische Konstante, $f(r)$ eine universelle Funktion von r , $f(\infty)$ gleich Null sei. Der Fall führt nur dann zu einfachen Beziehungen, wenn $f(r)$ derart beschaffen ist, daß die Summen, welche U_f und U_i darstellen, als Integrale geschrieben werden können; wir wollen auch dies (mit van der Waals) voraussetzen. Dann erhält man durch einfache Rechnung:

$$U_f = c^2 N^2 K_2 v^{-4/3},$$

$$U_i = c^2 N^2 K_1 v^{-1}.$$

1) Hierin liegt insofern eine bemerkenswerte Ungenauigkeit, als sicherlich nicht die ganze Energie U_i als potentielle Energie im Sinne der Mechanik angesprochen werden darf; dies wäre nur dann zulässig, wenn die spezifische Wärme bei konstantem Volumen im flüssigen und im Gaszustand gleich groß wäre. Es wäre wohl richtiger, die auf den absoluten Nullpunkt extrapolierte Verdampfungswärme einzuführen.

Hierbei ist

$$K_1 = \int f(r) d\tau,$$

ausgedehnt über den ganzen Raum,

$$K_2 = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta,$$

wobei

$$\psi(\Delta) = \int_{\Delta}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(r) dy dz.$$

K_1 und K_2 sind also universelle Konstante, die nur von dem Elementargesetz der Molekularkräfte abhängen. Man erhält hieraus:

$$(2) \quad \frac{U_f}{U_i} = \frac{K_2}{K_1} v^{-1/3},$$

im Widerspruch mit der als Ausdruck der Erfahrung anzusehenden Gleichung (1c). Man sieht auch ohne alle Rechnung ein, daß sich abgesehen von universellen Faktoren U_f zu U_i verhalten muß wie der Radius der molekularen Wirkungssphäre zur Seite des Grammolekülwürfels ($v^{1/3}$). Wenn also der Radius der Wirkungssphäre universell ist, so kann man nicht zu Gleichung (1c) gelangen, sondern nur zu (2).

Man sieht leicht ein, daß es im Falle der Gültigkeit von Gleichung (2) unmöglich wäre, aus der Kapillaritätskonstante einen Rückschluß auf das Molekulargewicht einer Flüssigkeit zu ziehen.

Damit Gleichung (1c) herauskomme, muß man von der Annahme ausgehen, daß der Radius der molekularen Wirkungssphäre der Größe $v^{1/3}$, oder, was dasselbe bedeutet, dem Abstand benachbarter Moleküle der Flüssigkeit proportional sei. Diese Annahme erscheint zunächst recht ungereimt, denn was sollte der Radius der Wirkungssphäre eines Moleküls damit zu tun haben, in welcher Distanz sich die benachbarten Moleküle befinden? Vernünftig wird diese Supposition nur in dem Falle, daß sich *nur die benachbarten Moleküle*, nicht aber die weiter entfernten, im Wirkungsbereich eines Moleküls befinden. In diesem Falle muß nach dem Gesagten Gleichung (1a) herauskommen, und wir sind sogar in der Lage, die Größe der Kon-

stanten k' abzuschätzen. Die Betrachtung, die ich im folgenden hierfür gebe, ließe sich wohl durch eine exaktere ersetzen; ich wähle sie aber, weil sie mit einem Minimum formaler Elemente auskommt.

Ich denke mir die Moleküle regelmäßig verteilt in einem quadratischen Gitter. In diesem betrachte ich einen Elementar-kubus, dessen Kanten je drei Moleküle enthalten, so daß der ganze Kubus $3^3 = 27$ Moleküle enthält. Eines davon ist in der Mitte. Die übrigen 26, und nur diese, betrachte ich als dem in der Mitte befindlichen Molekül benachbart, und rechne so, wie wenn deren Abstände vom mittleren Molekül gleich groß wären. Bezeichnet man die negativ genommene potentielle Energie eines Moleküls gegenüber einem benachbarten mit φ , so ist dessen potentielle Energie gegenüber allen benachbarten Molekülen gleich 26φ , und deshalb

$$U_i = \frac{1}{2} N \cdot 26 \varphi.$$

Denken wir uns ferner, daß unser mittleres Molekül M unmittelbar unterhalb der Ebene S in der Figur liegt, und daß die Grenzebene des dort gezeichneten Grammolekülwürfels den Seitenflächen der Elementarwürfel des Molekülgitters parallel seien, so steht unser Molekül M mit 9 Molekülen der nächstoberen Schicht in Wechselwirkung. Da $N^{2/3}$ solcher Moleküle M unmittelbar unterhalb der Fläche S liegen, so ist die potentielle Energie, die wir oben mit $2 U_f$ bezeichnet haben, gegeben durch:

$$2 U_f = 9 \cdot N^{2/3} \cdot \varphi.$$

Es ergibt sich also:

$$\frac{U_f}{U_i} = \frac{9}{26} N^{-1/3},$$

oder, wenn man für N den Wert $7 \cdot 10^{23}$ einsetzt,

$$\frac{U_f}{U_i} = 3 \cdot 10^{-9}.$$

Ich habe andererseits mittels der Gleichung (1 b) aus der Erfahrung die Konstante k' , welche nach (1 c) der soeben berechneten Größe gleich sein soll, für Quecksilber und Benzol aus Versuchsdaten berechnet, und die Werte

$$5 \cdot 18 \times 10^{-9}$$

$$5 \cdot 31 \times 10^{-9}$$

erhalten. Diese Übereinstimmung bezüglich der Größenordnung mit der durch jene rohe theoretische Betrachtung ermittelten Größe ist eine sehr bemerkenswerte.

Angeregt durch eine mündliche Bemerkung meines Kollegen G. Bredig überlegte ich mir noch, von welcher Größenordnung der theoretische ermittelte Wert U_f/U_i wird, wenn man annimmt, daß das Molekül nicht nur mit den unmittelbar benachbarten, sondern auch noch mit weiter entfernten in Wechselwirkung steht. Der Würfel, der die Moleküle enthält, welche mit einem Molekül in Wechselwirkung stehen, hat dann nicht 3^3 , sondern n^3 Moleküle. Es ergibt sich dann, daß U_f/U_i nahe proportional n herauskommt. Es kommen also für $n = 5$ oder $n = 7$ auch noch Werte für U_f/U_i von der richtigen Größenordnung heraus. Trotzdem ist es höchst wahrscheinlich, daß ein Molekül nur mit dem nächstbenachbarten in Wechselwirkung steht, da es eben als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden muß, daß der Radius der molekularen Wirkungssphäre der dritten Wurzel aus dem Molekularvolumen proportional, sonst aber von keiner physikalischen Konstante des Moleküls abhängig sei.

Noch eine Bemerkung drängt sich bei dieser Betrachtung auf. Es ist bekannt, daß Stoffe mit sehr kleinem Molekül vom Gesetze der übereinstimmenden Zustände erheblich abweichen; sollte dies nicht damit im Zusammenhang stehen, daß bei solchen Stoffen der Radius der molekularen Wirkungssphäre größer ist als der dreifache Molekülradius?

(Eingegangen 30. November 1910.)
