

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium I der Siemenswerke.)

Bemerkungen zur Berechnung des MolekÜlradius aus Molvolumen und Schallgeschwindigkeit.

Von **Werner Schaaffs** in Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen am 18. November 1939.)

Adiabatische und isotherme Schallgeschwindigkeit. — MolekÜlradius und adiabatische Korrektur. — Der Differentialquotient des v an der Waalsschen b nach der Dichte. — Verbesserte Formel für den MolekÜlradius.

Schallgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der in einem Stoffe ein Impuls von MolekÜl zu MolekÜl weitergegeben wird. Aus dieser Definition geht hervor, daß für die Größe der Schallgeschwindigkeit gewisse Eigenschaften der Moleküle mitbestimmend sein müssen; insbesondere ist ein Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und MolekÜlvolumen zu erwarten. Ich habe kürzlich gezeigt, wie die MolekÜlradien vorzugsweise organischer Verbindungen sich aus Molekulargewicht, Schallgeschwindigkeit und Dichte ermitteln lassen, und habe sie mit den aus der Molekularrefraktion und aus den kritischen Daten berechneten verglichen¹⁾. Die Übertragung von Schall ist ein adiabatischer Vorgang. Die mitgeteilte Rechnung zur Bestimmung des MolekÜlradius aus Schallgeschwindigkeit und Dichte behandelte dagegen formell den Schall als isothermen Vorgang. Daß dies in der Tat zulässig ist soll näher begründet werden. Wir setzen wieder voraus, daß bei genügender Berücksichtigung der Temperatur- und Volumenabhängigkeit ihrer „Konstanten“ a und b die van der Waalssche Zustandsgleichung auch für Flüssigkeiten, auf die sich unsere Überlegungen allein beziehen, Gültigkeit besitzt²⁾.

¹⁾ ZS. f. Phys. **114**, 110–115, 1939. — ²⁾ Die benutzten Zeichen haben folgende Bedeutung: u_S = adiabatische, u_T = isotherme Schallgeschwindigkeit; c_p = spez. Wärme bei konstantem Druck, c_v bei konstantem Volumen; α = Ausdehnungskoeffizient, β_T = isotherme Kompressibilität, κ = Verhältnis der spez. Wärmen, ρ = Dichte, T = abs. Temperatur, N_L = Loschmidtsche Zahl, R = Gaskonstante, r = MolekÜlradius, a, b Größen der Zustandsgleichung, V = Molvolumen, p = Druck.

Nach einer bekannten Formel der Thermodynamik gilt für die Differenz der spezifischen Wärmen einer Flüssigkeit

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2}{\beta_T} \cdot \frac{T}{\varrho} \quad (1)$$

Führen wir das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\kappa = c_p/c_v$ ein, beachten, daß es auch als das Verhältnis von isothermer zu adiabatischer Kompressibilität definiert ist, und damit die Quadrate von adiabatischer zu isothermer Schallgeschwindigkeit sich wie κ verhalten, so folgt:

$$\frac{u_S^2}{u_T^2} = \kappa = 1 + \frac{\alpha^2}{\beta_T} \cdot \frac{T}{\varrho c_v}.$$

Für isotherme und adiabatische Schallgeschwindigkeiten gelten die Beziehungen

$$u_T^2 = \frac{1}{\varrho \beta_T} \quad \text{und} \quad u_S^2 = \frac{\kappa}{\varrho \beta_T}. \quad (2)$$

Kombinieren wir sie mit der vorstehenden Gleichung, so erhalten wir für die isotherme Schallgeschwindigkeit u_T die Gleichung

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad u_T^2 &= u_S^2 - \left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right)^2 \frac{T}{\varrho^2 c_v} \quad \text{oder} \\ \text{(b)} \quad u_T^2 &= u_S^2 \left(1 - \frac{\alpha^2 T}{\beta_T \varrho c_p}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Die unter Vernachlässigung von $\left(\frac{\partial a}{\partial \varrho}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$ in der schon erwähnten Arbeit abgeleitete Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit und Molekülradius lautete

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16 \pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{R T}{M u_S^2} \left(\sqrt{1 + \frac{M u_S^2}{R T}} - 1\right)\right)}. \quad (4)$$

Zur Auswertung waren in dieser Formel an Stelle isothermer Schallgeschwindigkeiten u_T adiabatische u_S benutzt worden. Da κ zumeist nicht bekannt ist, wird man u_T^2 nicht durch u_S^2/κ , sondern nach Formel (3a) oder noch besser (3b) ersetzen und erhält so bei Berücksichtigung der Tatsache, daß der Schall ein adiabatischer Vorgang ist, für den Molekülradius die Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16 \pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{R T}{M u_S^2} \left(1 - \frac{\alpha^2 T}{\beta_T \varrho c_p}\right) \left(\sqrt{1 + \frac{M u_S^2}{R T} \left(1 - \frac{\alpha^2 T}{\beta_T \varrho c_p}\right)} - 1\right)\right)}. \quad (5)$$

In der Tabelle finden sich für einige ausgewählte Stoffe neben der adiabatischen (stets gemessenen) Schallgeschwindigkeit u_s die nach Formel (3b) berechneten isothermen Schallgeschwindigkeiten u_T . u_T ist im allgemeinen bis zu 20% kleiner als u_s , doch macht sich der Unterschied im Molekularradius weniger bemerkbar. In der Formel (5) kompensiert sich nämlich die an (4) angebrachte adiabatische Korrektur zum größten Teil selbst. Spalte 5 der Tabelle enthält die nach (4) berechneten, Spalte 6 die nach (5) berechneten Molekularradien. Beachtung, daß der Schall ein adiabatischer Vorgang ist, bedeutet also eine Verkleinerung des nach (4) sich berechnenden Molekularradius. Zur Bestimmung nach (4) ist nur die Kenntnis von Schallgeschwindigkeit u_s und Dichte ρ notwendig, zur Berechnung nach (5) dagegen die Kenntnis von Schallgeschwindigkeit, Dichte, Ausdehnungskoeffizient, isothermer Kompressibilität und spezifischer Wärme c_p . Der Gewinn an Genauigkeit steht aber in keinem Verhältnis zum Aufwand, zumal er durch eine andere Korrektur, die wir bei der Ableitung der Formel (4) vorgenommen hatten, nämlich die Vernachlässigung des partiellen Differentialquotienten $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$, mehr als aufgewogen wird.

Bei Berücksichtigung dieses Differentialquotienten tritt an Stelle von (4)

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \frac{M}{\rho} \left(1 - \frac{RT}{M u_T^2} \left(\sqrt{1 + \frac{M u_T^2}{RT} + \frac{\rho^2 u_T^2}{RT} \left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T} - 1\right)\right)}. \quad (6)$$

$\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ ist unter normalen Umständen (Zimmertemperatur, Atmosphärendruck) negativ. Der unter Kenntnis dieses Differentialquotienten nach (6) berechnete Radius ist also größer als der, den (4) angibt. Leider besitzen wir keine Formel, die aus bekannten und der Messung bei Zimmertemperatur leicht zugänglichen Größen $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ zu ermitteln gestattet. Wir sind daher auf die Auswertung experimentellen Materials über die Zustandsgleichung bei Flüssigkeiten mit Hilfe der van Laarschen Formel

$$b = \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - b_0}{V}},$$

die wir nach ρ differenzieren

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T = -\frac{M}{\rho^2} \cdot \frac{b_g (b_g - b_0)}{\left(\frac{M}{\rho} + (b_g - b_0)\right)^2}, \quad (7)$$

angewiesen. Bei der gegebenen Temperatur stellt b_g den b -Wert für $V = \infty$ und b_0 den Wert von b bei $T = 0$ und $p = 0$ dar. b_g und b_0 werden aus den kritischen Daten und dem Richtungskoeffizienten der Cailletet-Mathiaschen Regel ermittelt¹⁾.

Die nach (6) mit Hilfe von (7) berechneten Molekularadien verzeichnet Spalte 7 der Tabelle. Während die adiabatische Korrektur allein eine Verminderung des Molekularadius ergibt, gibt dazu die Berücksichtigung von $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ eine Vermehrung, und zwar überwiegt die zweite Korrektur bei weitem die erste. Wir sehen also, wie die Molekularadien nach (4) zwischen den Werten der 6. und 7. Spalte liegen, und daß für den Fehler, den wir bei der Berechnung nach (4) machten, nicht die adiabatischen Eigenschaften des Schalles, sondern die Größe $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$, worauf wir seinerzeit schon hingewiesen haben, ausschlaggebend ist. Die Größe $\left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_T$, die wir in unseren Rechnungen stets vernachlässigt haben, wirkt übrigens im gleichen Sinne wie die adiabatische Korrektur, doch wird ihr Einfluß höchstens zwei Einheiten der dritten Dezimale betragen können.

Vergleichen wir die Werte der 7. Spalte mit denen der 5., so fällt auf, daß letztere sämtlich etwa 2% größer sind als erstere. Wir können daher vermuten, daß dieser Unterschied ein gesetzmäßiger ist. Wir führen die Untersuchung nur für organische Verbindungen durch: Formel (7) können wir schreiben

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T = - \frac{M}{\rho^2} \frac{b_0^2 \cdot \frac{1}{\delta} \left(\frac{1}{\delta} - 1\right)}{\left(b_0 \left(\frac{1}{\delta} - 1\right) + \frac{M}{\rho}\right)^2}$$

$1/\delta$ ist eine Funktion des Richtungskoeffizienten der Cailletet-Mathiaschen Regel und des Verhältnisses von a zum kritischen a_k . Ersterer liegt für organische Substanzen zwischen 0,9 und 1 und zweites hat ungefähr den Wert $-1,45$; damit ist auch $1/\delta$ für organische Substanzen praktisch als konstant anzusehen. b_0 , der Quotient aus kritischem b_k und doppeltem Richtungskoeffizienten, überwiegt im Nenner das Molvolumen M/ρ um ein Vielfaches, so daß zusammen mit dem Faktor $1/\delta$ des Zählers der mit M/ρ^2 verbundene Faktor des Ausdrucks für $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ in großer Annäherung als

¹⁾ Über Einzelheiten siehe van Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Leipzig 1924.

konstant anzusehen ist; und zwar ergibt sich

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T \approx -\frac{M}{\varrho^2} \cdot \frac{2}{3}.$$

Führen wir diesen Ausdruck in (6) ein, so erhalten wir

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{RT}{M u_T^2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{3} \frac{M u_T^2}{RT}} - 1\right)\right)}. \quad (8)$$

In dieser Formel können wir u_T^2 ohne Bedenken durch u_S^2 ersetzen, da der Einfluß der adiabatischen Korrektur — ausgedrückt z. B. durch κ — hier gering geworden ist. So ergibt sich beispielsweise für $M = 80$, $u_S = 1200$ m/sec, $\varrho = 1$ und ein $\kappa = 1$ für die große Klammer unter der Wurzel der Wert 0,9345 anstatt 0,9258 für $\kappa = 1,4$ und damit $r = 1,945 \cdot 10^{-8}$ cm an Stelle von $r = 1,940 \cdot 10^{-8}$ cm. Der Unterschied von 30/100, den somit die Berücksichtigung der adiabatischen Korrektur gibt, ist belanglos. Er wird überdies noch geringer sein, da wir ja $\left(\frac{\partial a}{\partial \varrho}\right)_T$ vernachlässigt haben. Wir erhalten demnach infolge der starken Volumenabhängigkeit des van der Waalsschen b für (4) die verbesserte Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \frac{M}{\varrho} \left(1 - \frac{RT}{M u_S^2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{3} \frac{M u_S^2}{RT}} - 1\right)\right)}. \quad (9)$$

Wie schon in der ersten Arbeit des Verfassers bemerkt wurde, bedeutete die Vernachlässigung von $\left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T$, daß sämtliche nach (4) berechneten Molekylradien etwas zu klein sind. Beachtung dieses Differentialquotienten erhöht nach Formel (8) die Radien um 2% und gibt eine weitere Annäherung an die zu großen Molekylradien der Molrefraktion. Mit den Radien ändern sich natürlich auch die zugehörigen b -Werte. Bei ihren in der zweiten Arbeit¹⁾ behandelten additiven Eigenschaften verschieben sich infolgedessen die Zahlenwerte der Grundelemente b_g wie die von b ein wenig. Da in (8) der große Klammerausdruck sich nicht viel von 1 unterscheidet, stellt die Additivitätsforderung

$$b = \sum_1^i b_g$$

¹⁾ ZS. f. Phys. 114, 251—256, 1939.

im Grunde genommen die schon lange bekannte Additivität der Molvolumina dar, jedoch verbessert durch aus Schallgeschwindigkeit und Dichte sich zusammensetzende Korrekturglieder.

Zu Vergleichszwecken und für den Fall, daß die Schallgeschwindigkeit nicht bekannt oder nicht gut meßbar, wie z. B. bei undurchsichtigen Flüssigkeiten ist, wohl aber Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität, sei noch folgende überschlagsweise Berechnung des Molekülradius gegeben. Definitionsgemäß ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho = \frac{\alpha}{\beta_T}.$$

Berechnen wir die linke Seite aus der Zustandsgleichung, vernachlässigen

$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_\rho$ und $\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_\rho$ und lösen nach b bzw. r auf, so ist

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi N_L} \left(\frac{M}{\rho} - R \frac{\beta_T}{\alpha}\right)}. \quad (10)$$

Die Werte dieser Formel verzeichnet Spalte 8 der Tabelle. Da sich in der Zustandsgleichung a und b hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit weitgehend kompensieren, stimmen die nach (10) berechneten Molekülradien mit denen nach (8) bzw. (9) im allgemeinen gut überein. Dennoch ist die Formel mit Vorsicht zu gebrauchen, da unter Umständen Vernachlässigungen von $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_\rho$ und $\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_\rho$ sich doch so stark bemerkbar machen können, daß wie im Falle des Wassers der Molekülradius imaginär wird.

Eingangs war gesagt worden, daß sich unsere Überlegungen nur auf Flüssigkeiten beziehen, für Gase also keine Gültigkeit besitzen. Die Ursache liegt darin, daß sich die den Molekülradien zugrunde liegenden Werte von b in Gestalt von Differenzen

$$b = \frac{M}{\rho} - f(u, \rho, T)$$

schreiben. Während bei Flüssigkeiten das erste Glied dieser Differenzen das zweite um ein oder zwei Größenordnungen überwiegt, sind bei Gasen beide Glieder nicht nur von gleicher Größenordnung, sondern auch jedes für sich etwa 1000mal größer als bei Flüssigkeiten. Es ist daher unmöglich, das zweite Glied so genau berechnen zu können, daß es mit dem ersten zusammen auch nur einigermaßen den richtigen b -Wert ergibt.

In der Tabelle sind für zehn verschiedene Substanzen, darunter sieben organische, die nach den verschiedenen Formeln berechneten Molekül-

Tabelle über Molekularradien (bei 20° C).

Stoff	Chem. Formel	v_S	v_T	r nach (4)	r nach (5)	r nach (8)	r nach (10)	r aus (P_D)	r aus (b_k)
Heptan . . .	n-C ₇ H ₁₆	1154	1020	2,332	2,319	2,381	2,381	2,380	2,480
Methyl- alkohol . . .	C ₂ H ₅ OH	1125	1018	1,476	1,466	1,539	1,469	1,477	1,870
Kohlenstoff- tetrachlorid	CCl ₄	943	775	2,033	2,015	2,065	2,065	2,183	2,325
Benzol	C ₆ H ₆	1331	1090	1,990	1,916	2,010	2,012	2,165	2,288
Chlorbenzol .	C ₆ H ₅ Cl	1287	1135	2,080	2,074	2,117	2,118	2,301	2,430
Aceton	CO (C ₂ H ₅) ₂	1190	1020	1,835	1,818	1,878	1,867	1,847	2,138
Äthyläther . .	(C ₂ H ₅) ₂ O	1012	875	2,055	2,039	2,106	2,128	2,084	2,368
Schwefel- kohlenstoff .	CS ₂	1158	915	1,728	1,706	1,776	1,744	2,023	1,969
Wasser	H ₂ O	1477	1472	1,127	1,127		i	1,100	1,470
Quecksilber .	Hg	1451	1350	1,105	1,103	1,117	1,087	—	1,325

radien zusammengestellt worden. Spalte 5 enthält die nach der ursprünglichen Formel aus Schallgeschwindigkeit und Dichte unter Vernachlässigung von $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ und der adiabatischen Korrektur berechneten Werte für r .

Spalte 6 zeigt, wie sich in (4) bei Vernachlässigung von $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ die Berücksichtigung der adiabatischen Eigenschaften des Schalles in einer Verminderung von r bemerkbar machen würde. Spalte 7 berücksichtigt neben der adiabatischen auch die Korrektur $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$. Die Werte dieser nach (8) berechneten Spalte sind mit denen unserer verbesserten neuen Formel (9) praktisch identisch¹⁾. Es zeigt sich dabei, wieviel ausschlaggebender $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ gegenüber $\sqrt{\kappa}$ für die genauere Berechnung ist. Die 8. Spalte enthält die Werte nach Formel (10), die 9. die aus der Molekularrefraktion P_D für die D -Linie und die 10. die aus den kritischen Daten berechneten Zahlen. Für das offengebliebene Feld bei H₂O lag kein Material zur Berechnung vor.

Zusammenfassung. In einer früheren Arbeit wurde eine Beziehung zwischen Molekularradius und Schallgeschwindigkeit unter Zugrundelegung der van der Waalsschen Zustandsgleichung abgeleitet. Dabei war vorläufig der Differentialquotient $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ als Korrekturgröße vernachlässigt

¹⁾ Man wird sich meistens darauf beschränken, den Molekularradius auf die 2. Dezimale abgerundet anzugeben.

worden. Die nähere Untersuchung zeigt, wie schon vermutet wurde, daß die Molekülradien dadurch zu klein ausfallen, und zwar um etwa 2% gegenüber ihren wahren Werten. Beachtung dieser Größe ergibt für den Molekülradius die verbesserte Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16 \pi N_L} \frac{M}{\rho} \left(1 - \frac{R T}{M u_s^2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{3} \frac{M u_s^2}{R T}} - 1 \right) \right)}.$$

In dieser Formel ist die isotherme Schallgeschwindigkeit u_T durch die adiabatische u_s ersetzt worden, da die an sich notwendige adiabatische Korrektur zahlenmäßig gegen $\left(\frac{\partial b}{\partial \rho}\right)_T$ nicht ins Gewicht fällt und nur mit höchstens 30/1000 eingeht. Es konnten deswegen die frühere und die vorstehende Formel so abgeleitet werden, als ob der Schall ein isothermer Vorgang wäre.

Die Umkehrung der behandelten Probleme, nämlich die Berechnung von Schallgeschwindigkeiten aus b -Werten, die weit komplizierter ist, bleibt späteren Arbeiten vorbehalten.