Herr Privatdozent Dr. E. Bose-Göttingen:

ZUR KINETIK EXTREMER AGGREGATZUSTÄNDE.

(Vorläufige Mitteilung.)

Bisher hat die kinetische Theorie der Gase sich geflissentlich, um einfache Verhältnisse zu haben, darauf beschränkt, Vorgänge zu behandeln, bei denen die mittlere Weglänge klein ist gegenüber den Dimensionen des Gefässes. Unter dieser Annahme sind bekanntlich die mit der Erfahrung aufs beste im Einklang befindlichen Resultate gefunden worden, dass die innere Reibung und die Wärmeleitung in Gasen unabhängig sind vom Gasdruck. Bei sehr kleinen Drucken hört nun bekanntlich diese Konstanz auf, innere Reibung und Wärmeleitung nehmen ab und sind im hohen Vakuum schliesslich Null. Ich ging nun ursprünglich von der Fragestellung aus, welchen Verlauf wohl die Reibung und Wärmeleitung in Gasen bei kontinuierlich abnehmenden Drucken gegen Null hin nehmen würden, und wollte dazu die Bedingung fallen lassen, dass der Abstand der beiden Platten, zwischen denen Reibung oder Wärmeleitung stattfindet, sehr gross sein muss gegenüber der mittleren Weglänge. Es zeigte sich aber, dass dann die Durchführung der Rechnung auf unüberwindliche Hindernisse stösst und es erschien daher vorteilhaft, vorerst nur die Theorie für den extremen Grenzfall zu entwickeln, dass nämlich Reibung bzw. Wärmeleitung stattfindet zwischen nahe benachbarten Platten bei sehr hohen Vakuis, dergestalt, dass der Abstand der Platten erheblich kleiner ist als die mittlere Weglänge.

Bei der Betrachtung dieses Grenzfalles, der mithin dadurch charakterisiert ist, dass die Wirkung der Zusammenstösse der Moleküle unter sich völlig zu vernachlässigen ist gegenüber den Zusammenstössen zwischen Molekül und Wand, ergeben sich nun in der Tat wieder sehr einfache Verhältnisse. Die Tatsache, dass ein Gas sich in Berührung mit einer wärmeren Wand erwärmt, an einer kälteren dagegen sich abkühlt, ergibt im Sinne der Kinetik zweifellos, dass sich beim Abprall an einer wärmeren Wand die mittlere Molekulargeschwindigkeit vergrössern muss, und umgekehrt an einer kälteren Wand abnehmen.

Ich will hier mit Rücksicht auf die beschränkte Zeit Sie nicht mit dem Gange der Rechnung im einzelnen traktieren, sondern Ihnen nur kurz die Resultate der diesbezüglichen Ueberlegungen mitteilen. Es zeigt sich, dass die Begriffe der inneren Reibung und der inneren Wärmeleitung hier völlig ihre Bedeutung verlieren, dass nur mehr äussere Reibung und äussere Wärmeleitung stattfinden.

Für den Fall der Wärmeübertragung im hohen Vakuum ist die mittlere Molekularge-

schwindigkeit in allen Schichten des Gases die gleiche, d. h. im Innern des Gases haben wir überhaupt kein Temperaturgefälle, dagegen ändern sich die Temperaturen sprunghaft zwischen dem Gase und jeder der beiden Wände. Die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit übertragene Energiemenge ist proportional dem sehr kleinen Drucke des Gases, der Wurzel aus der Dichte ρ bei 760 mm, der Wurzel aus der absoluten Temperatur und unabhängig vom Abstände der beiden Platten, ausserdem proportional der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Platten, d. h. es ist:

$$E_w = f_w \cdot p \cdot (T_1 - T_2) \sqrt{T} \cdot \rho.$$

Ueber den Proportionalitätsfaktor f_w und seine eventuelle Abhängigkeit von dem Materiale der Wand u. s. w. lässt sich ohne Spezialisierung der Vorstellungen nichts aussagen.

Ähnlich verhält es sich mit der Reibung. Hier ist die der bewegten Platte pro Zeiteinheit und Flächeneinheit entzogene Energiemenge proportional dem sehr kleinen Drucke des Gases, angenähert proportional jedenfalls dem Quadrat der Geschwindigkeit der bewegten Platte, ferner der Quadratwurzel aus der Normaldichte und der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur. Es ist also annähernd:

$$E_r = f_r \cdot p \cdot v^2 \sqrt{T} \cdot \rho.$$

Was die Berechnung in beiden Fällen anbetrifft, so ist meine Betrachtungsweise in beiden Fällen die gleiche; äussere Wärmeleitung und äussere Reibung werden aus derselben Grundvorstellung heraus erklärt, während die Berechnung der äusseren Reibung beispielsweise nach O. E. Meyer nur für die Reibung sich durchführen lässt und nicht auf das Problem der Wärmeleitung anwendbar ist.

Die experimentelle Ausführung der Messungen von äusserer Reibung und Wärmeleitung in sehr hohen Vakuis dürfte wenigstens bei ersterer nicht ganz leicht sein, bei der Wärmeleitung dagegen dürfte eine von mir kürzlich bei anderer Gelegenheit vorgeschlagene Methode, die Bestimmung von Konvergenztemperaturen kleiner Radiummengen im Vakuum, ohne erhebliche Schwierigkeiten zum Ziele führen.

Heute ist es mir jedoch weniger um diesen Teil meiner Ausführungen zu tun, sondern um einen anderen, der bei Gelegenheit der soeben berichteten Ueberlegungen sich sogleich als Folgerung ergab, und der gestattet, von dem extremen Aggregatzustand des äusserst verdünnten Gases aus einen Schritt zu tun, nach dem anderen Extrem hinüber, nämlich in die Kinetik des festen Zustandes.

Fragen wir uns nach den speziellen Anschauungen, welche gestatten, uns eine augenfällige Vorstellung von dem Vorgange an einer festen Wand zu machen, so haben wir uns die Wand offenbar vorzustellen als bestehend aus Molekeln, welche im wesentlichen Schwingungen von gewisser Amplitude um ihnen zukommende Ruhelagen ausführen. Diese Schwingungen werden sich im Energieaustausch befinden mit dem benachbarten Gase, dergestalt, dass bei Temperaturgleichgewicht pro Zeiteinheit und Flächeneinheit ebenso viel Energie vom Gase an die Wand wie von der Wand an das Gas abgegeben wird. Ist die Temperatur des Gases höher als die der Wand, so wird der erste Betrag grösser sein als der zweite und umgekehrt.

Da nun zweifellos die Zahl der Stösse, bei welchen sich Wand und Gasmolekül gegeneinander bewegen, erheblich grösser sein muss als die Zahl der Stösse, bei denen Einholen stattfindet, so können wir uns den Gleichgewichtszustand derart denken, dass im Durchschnitt Moleküle des Gases auf ihnen entgegenkommende Moleküle der Wand stossen, und zwar unter solchen Umständen, dass beim Rückprall ihre Geschwindigkeit nicht geändert ist. Die Grösse dieser Geschwindigkeit ist leicht zu berechnen. Unter plausiblen Annahmen lassen sich alsdann ein oberer und unterer Grenzwert für die mittlere Geschwindigkeit eines Wandmoleküls berechnen, wenn man die Schwingungsbewegung als eine annähernde Sinusschwingung betrachtet.

Nun nehmen wir zu diesen Ueberlegungen hinzu ein Resultat, welches Drude in seiner grossen Arbeit über optische Eigenschaften und Elektronentheorie¹⁾ abgeleitet hat. Es ergibt sich nämlich aus den elektronentheoretischen Vorstellungen heraus als überaus wahrscheinlich, dass die ultraroten Eigenschwingungen, welche sich beispielsweise aus der Darstellung der Brechungsindices nach der Ketteler-Helmholtzschen Formel berechnen, herrühren von Schwingungen des ganzen Moleküles. Aus der Lichtwellenlänge, welche diesen Eigenschwingungen entspricht, haben wir also direkt die Zahl der von dem Molekül pro Zeiteinheit ausgeführten Schwingungen. Diese Schwingungszahl und der Mittelwert der Molekulargeschwindigkeit gestatten sofort, für die betreffenden Substanzen die Schwingungsamplituden der Moleküle zu berechnen. Nun ist leider die Zahl der Substanzen, deren Brechungsindices in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge genau genug untersucht sind, um die ultraroten Eigenwellenlängen nach der Ketteler-Helmholtzschen Theorie berechnen zu können, sehr klein, und die Prüfung der Verhältnisse daher nur bei sehr

wenigen Substanzen möglich. Glücklicherweise ist aber durch die Arbeit von Aschkinass: „Ueber Dispersion im ultraroten Spektralgebiet“¹⁾ die Messung der Eigenwellenlängen noch an einigen weiteren Substanzen gelungen, so dass wenigstens etwas mehr Beobachtungsmaterial verwertet werden kann.

Es ergibt sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial, dass die Amplituden der Moleküle in festem Zustande erheblich kleiner sind als der mittlere Molekularabstand, der sich aus dem Molekularvolum und der Loschmidtschen Zahl berechnet. Ich habe die Rechnung unter zwei extremen Annahmen für den Wert der Loschmidtschen Zahl und zwei extremen Annahmen für die Maximalgeschwindigkeit des Moleküles durchgeführt, und es ergeben sich dabei folgende Zahlenreihen. Das erste Tabellenpaar bezieht sich auf die aus der Ketteler-Helmholtzschen Theorie berechneten Eigenwellenlängen, das zweite Tabellenpaar auf die Beobachtungen von Aschkinass.

Da die gesamte lineare Ausdehnung einer Substanz vom absoluten Nullpunkt an bis zu Zimmertemperatur und damit der den Molekülen zur Verfügung stehende Spielraum für die Schwingungsamplituden um so grösser sein wird, je grösser der Ausdehnungskoeffizient der Substanz ist, so ist ein gewisser Parallelismus, wenn auch keine direkte Proportionalität zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den relativen Schwingungsamplituden zu erwarten. Man vergleiche in dieser Beziehung die in den Tabellen angegebenen Grössen $2a/b$ mit den daneben geschriebenen Ausdehnungskoeffizienten der betreffenden Substanz. Die Zahlenreihen für die obere und untere Grenze von $2a/b$ geben die äussersten Grenzen für diese Grösse und gehen deshalb ziemlich weit auseinander, weil die ganze Unsicherheit der Loschmidtschen Zahl und die Unsicherheit in der Annahme der Maximalgeschwindigkeit der Molekeln im festen Zustande sich hier summieren, doch sind die untereinander stehenden Zahlen streng miteinander vergleichbar und der Parallelismus, im Gange verglichen mit den Ausdehnungskoeffizienten, ist nicht zu verkennen.

Die Zahlenreihen, in denen die Differenz des mittleren Molekularabstandes b und der Durchschnittsamplitude $2a$ eingetragen ist, gibt die absolute Molekulargrösse im festen Zustande, die also ebenfalls in zwei Grenzen eingeschlossen erscheint.

Es erschien mir nicht ohne Interesse, zu zeigen, wie man durch die Behandlung von kinetischen Problemen in sehr verdünnten Gasen dazu kommt, einen kleinen Vorstoss in das

1) Drudes Annalen 14, 677 (1904).

1) Drudes Annalen 1, 42 (1900).

Tabelle 1.
Nach Eigenwellenlängen aus der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel.

Substanz	Molekulargewicht M	$\frac{30,3 \cdot 10^4}{\sqrt{M}}$ cm/sec	$\frac{9,55 \cdot 10^4}{\sqrt{M}}$ cm/sec	λ_r Ultrarote Eigenwellenlänge in Centimeter	$\frac{1}{\zeta} = \frac{\lambda_r}{3 \cdot 10^{10}}$ Reziproke Schwingungszahl pro Sekunde	Amplitude $2a = \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{\zeta}$ der Molekularschwingungen im festen Zustande	
		Oberer und unterer Grenzwert der mittleren Molekulargeschwindigkeit $\bar{v}$ im festem Zustande				obere Grenze	untere Grenze
Quarz . . .	60,4	$3,89 \cdot 10^4$ cm/sec	$1,23 \cdot 10^4$ cm/sec	$2,08 \cdot 10^{-3}$ cm	$0,693 \cdot 10^{-13}$	$2,70 \cdot 10^{-9}$ cm	$0,85 \cdot 10^{-9}$ cm
Flussspat . .	78	$3,43 \cdot 10^4$ "	$1,08 \cdot 10^4$ "	$3,55 \cdot 10^{-3}$ "	$1,18 \cdot 10^{-13}$	$4,05 \cdot 10^{-9}$ "	$1,28 \cdot 10^{-9}$ "
Sylvin . . .	74,6	$3,50 \cdot 10^4$ "	$1,15 \cdot 10^4$ "	$6,73 \cdot 10^{-3}$ "	$2,24 \cdot 10^{-13}$	$7,85 \cdot 10^{-9}$ "	$2,58 \cdot 10^{-9}$ "
Steinsalz . .	58,5	$3,96 \cdot 10^4$ "	$1,25 \cdot 10^4$ "	$5,62 \cdot 10^{-3}$ "	$1,87 \cdot 10^{-13}$	$7,40 \cdot 10^{-9}$ "	$2,31 \cdot 10^{-9}$ "

Tabelle 2.
Nach Eigenwellenlängen aus der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel.

Substanz	d Dichte der Substanz	b Mittlerer Abstand der Molekül-Mittelpunkte		$b - 2a$ Molekulardurchmesser		$2a/b$ relative Molekularzwischenräume		Ausdehnungskoeffizient (mittlerer linearer)
		obere Grenze $2,55 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{3}{\sqrt{M}}$ cm	untere Grenze $0,55 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{3}{\sqrt{M}}$ cm	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	
Quarz . . .	2,65	$7,23 \cdot 10^{-8}$ cm	$1,56 \cdot 10^{-8}$ cm	$7,14 \cdot 10^{-8}$ cm	$1,29 \cdot 10^{-8}$ cm	0,173	0,0118	0,0000 118
Flussspat . .	3,18	$7,40 \cdot 10^{-8}$ "	$1,60 \cdot 10^{-8}$ "	$7,27 \cdot 10^{-8}$ "	$1,19 \cdot 10^{-8}$ "	0,253	0,0173	0,0000 175
Sylvin . . .	1,95	$8,6 \cdot 10^{-8}$ "	$1,86 \cdot 10^{-8}$ "	$7,82 \cdot 10^{-8}$ "	$1,60 \cdot 10^{-8}$ "	0,422	0,0300	0,0000 387
Steinsalz . .	2,15	$7,7 \cdot 10^{-8}$ "	$1,66 \cdot 10^{-8}$ "	$6,96 \cdot 10^{-8}$ "	$1,43 \cdot 10^{-8}$ "	0,446	0,0304	0,0000 403

Tabelle 3.
Unter Benutzung von λ_r -Werten von Aschkinass (l. c.).

Substanz	Molekulargewicht M	$\frac{30,3 \cdot 10^4}{\sqrt{M}}$ cm/sec	$\frac{9,55 \cdot 10^4}{\sqrt{M}}$ cm/sec	λ_r Ultrarote Eigenwellenlänge in Centimeter	$\frac{1}{\zeta} = \frac{\lambda_r}{3 \cdot 10^{10}}$ Reziproke Schwingungszahl pro Sekunde	Amplitude $2a = \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{\zeta}$ der Molekularschwingungen im festen Zustande	
		Oberer und unterer Grenzwert der mittleren Molekulargeschwindigkeit $\bar{v}$ im festen Zustande				obere Grenze	untere Grenze
Quarz . . .	60,4	$3,89 \cdot 10^4$ cm/sec	$1,23 \cdot 10^4$ cm/sec	$2,075 \cdot 10^{-3}$ cm	$0,69 \cdot 10^{-13}$	$2,70 \cdot 10^{-9}$ cm	$0,85 \cdot 10^{-9}$ cm
Flussspat . .	78	$3,43 \cdot 10^4$ "	$1,08 \cdot 10^4$ "	$3,16 \cdot 10^{-3}$ "	$1,05 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$ "	$1,14 \cdot 10^{-9}$ "
Marmor } Kalkspat }	100	$3,03 \cdot 10^4$ "	$0,96 \cdot 10^4$ "	$2,94 \cdot 10^{-3}$ "	$0,98 \cdot 10^{-13}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$ "	$0,94 \cdot 10^{-9}$ "
Gips . . .	172	$2,3 \cdot 10^4$ "	$0,73 \cdot 10^4$ "	$3,5 \cdot 10^{-3}$ "	$1,17 \cdot 10^{-13}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$ "	$0,86 \cdot 10^{-9}$ "
Steinsalz . .	58,5	$3,96 \cdot 10^4$ "	$1,25 \cdot 10^4$ "	$5,12 \cdot 10^{-3}$ "	$1,71 \cdot 10^{-13}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$ "	$2,1 \cdot 10^{-9}$ "
Bromnatrium	103	$3,0 \cdot 10^4$ "	$0,94 \cdot 10^4$ "	$5,25 \cdot 10^{-3}$ "	$1,75 \cdot 10^{-13}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$ "	$1,6 \cdot 10^{-9}$ "
Sylvin . . .	74,6	$3,50 \cdot 10^4$ "	$1,15 \cdot 10^4$ "	$6,11 \cdot 10^{-3}$ "	$2,04 \cdot 10^{-13}$	$7,1 \cdot 10^{-9}$ "	$2,3 \cdot 10^{-9}$ "
Bromkalium .	119	$2,8 \cdot 10^4$ "	$0,88 \cdot 10^4$ "	$6,5 \cdot 10^{-3}$ "	$2,17 \cdot 10^{-13}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$ "	$1,9 \cdot 10^{-9}$ "

Tabelle 4.
Unter Benutzung von λ_r -Werten von Aschkinass (l. c.).

Substanz	d Dichte der Substanz	b Mittlerer Abstand der Molekül-Mittelpunkte		$b - 2a$ Molekulardurchmesser		$2a/b$ relative Molekularzwischenräume		Ausdehnungskoeffizient (mittlerer linearer)
		obere Grenze $2,55 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{3}{\sqrt{M}}$ cm	untere Grenze $0,55 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{3}{\sqrt{M}}$ cm	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	
Quarz . . .	2,65	$7,23 \cdot 10^{-8}$ cm	$1,56 \cdot 10^{-8}$ cm	$7,14 \cdot 10^{-8}$ cm	$1,29 \cdot 10^{-8}$ cm	0,173	0,0118	0,0000 118
Flussspat . .	3,18	$7,40 \cdot 10^{-8}$ "	$1,60 \cdot 10^{-8}$ "	$7,29 \cdot 10^{-8}$ "	$1,24 \cdot 10^{-8}$ "	0,225	0,0154	0,0000 175
Marmor } Kalkspat }	2,715	$8,5 \cdot 10^{-8}$ "	$1,83 \cdot 10^{-8}$ "	$8,4 \cdot 10^{-8}$ "	$1,53 \cdot 10^{-8}$ "	0,164	0,0111	0,0000 0482
Gips . . .	2,32	$10,7 \cdot 10^{-8}$ "	$2,31 \cdot 10^{-8}$ "	$10,6 \cdot 10^{-8}$ "	$2,04 \cdot 10^{-8}$ "	0,117	0,0079	—
Steinsalz . .	2,15	$7,7 \cdot 10^{-8}$ "	$1,66 \cdot 10^{-8}$ "	$7,5 \cdot 10^{-8}$ "	$0,98 \cdot 10^{-8}$ "	0,408	0,0258	0,0000 403
Bromnatrium	3,01	$8,3 \cdot 10^{-8}$ "	$1,78 \cdot 10^{-8}$ "	$8,1 \cdot 10^{-8}$ "	$1,25 \cdot 10^{-8}$ "	0,295	0,0198	—
Sylvin . . .	1,95	$8,6 \cdot 10^{-8}$ "	$1,86 \cdot 10^{-8}$ "	$8,4 \cdot 10^{-8}$ "	$1,14 \cdot 10^{-8}$ "	0,383	0,0273	0,0000 387
Bromkalium .	2,69	$9,0 \cdot 10^{-8}$ "	$1,94 \cdot 10^{-8}$ "	$8,8 \cdot 10^{-8}$ "	$1,63 \cdot 10^{-8}$ "	0,314	0,0212	0,0000 420

bisher noch wenig zugängliche Gebiet der Kinetik des festen Zustandes zu unternehmen, und wie Erfahrungen aus entlegenen Gebieten

der Optik und ihre elektronentheoretische Deutung fördernd hinzutreten, um einen zögernden ersten Schritt zu ermöglichen.