

**22. Zur kinetischen Theorie der Transpiration
und Diffusion verdünnter Gase;
von M. v. Smoluchowski.**

(Bearbeitet nach einer am 4. Juli 1910 der Krakauer Akademie der
Wissenschaften vorgelegten Abhandlung.)

I.

Die Erscheinungen der Zähigkeit in verdünnten Gasen und der thermischen Transpiration, welche vor etwa 30 Jahren allgemeines Interesse erregten und welche bei der Entwicklung der kinetischen Gastheorie eine bemerkenswerte Rolle gespielt haben, sind seitdem vollständig unbeachtet geblieben; erst in der letzten Zeit ist auf diesem Gebiet ein erheblicher Fortschritt zu verzeichnen, indem Knudsen¹⁾ sie in dem bisher wenig bearbeiteten Bereich sehr niedriger Drucke genauer studierte.

Ohne in eine Diskussion des experimentellen Teiles dieser bemerkenswerten Arbeiten einzugehen, möchte ich einige theoretische Bemerkungen vorbringen, um gewisse Mängel der theoretischen Überlegungen Knudsens zu beheben.

Knudsen verwendet die alte, von Maxwell in seinen ersten Arbeiten benutzte, und ebenso auch von Clausius, O. E. Meyer u. a. angewendete Methode, welche auf der Annahme elastischer Kugelmoleküle und auf der Einführung des Begriffs der mittleren Weglänge basiert, sowie auf der Voraussetzung, daß das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz in seiner normalen Form bestehen bleibt.

Nun sind aber alle derartigen Berechnungen, soweit Zähigkeit, Wärmeleitung und Diffusion in Betracht kommen, unrichtig. Maxwell und Boltzmann haben bewiesen²⁾, daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz in diesen Fällen

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28. p. 75. 1909; 31. p. 205, 633. 1910.

2) J. Maxwell, Phil. Trans. 170. p. 231. 1879; L. Boltzmann, Wiener Ber. 81. p. 117. 1880; 84. p. 40, 1230. 1881.

modifiziert wird, und daß die Vernachlässigung dieses Umstandes Fehler von derselben Größenordnung involviert wie die zu berechnenden Größen. Da es aber bisher nicht gelungen ist, jene Berechnungen auf Grund der elastischen Kugeltheorie in halbwegs korrekter Weise durchzuführen¹⁾, müssen wir uns gegenwärtig bei derlei Betrachtungen der von Maxwell in dessen späteren Arbeiten angewendeten Methode bedienen, welche es unter Voraussetzung des bekannten Maxwell'schen Molekularkraftgesetzes ermöglicht, die Änderung des Verteilungsgesetzes in relativ einfacher Weise zu berücksichtigen. Experimentellen Untersuchungen zufolge scheint das wirkliche Verhalten der Moleküle weder der Kugeltheorie noch der Maxwell'schen Hypothese zu entsprechen, sondern in der Mitte zwischen beiden zu liegen, doch bietet letztere wenigstens den großen Vorteil, daß sie eine von inneren Widersprüchen freie Berechnungsmethode anzuwenden gestattet.

Allerdings sind auch solche Überlegungen, welche auf Benutzung der alten, fehlerhaften Methode beruhen, im allgemeinen nicht ganz wertlos, da sie als heuristisches Mittel zur Auffindung empirischer Formeln dienen können, nur muß man sich der Mangelhaftigkeit der Theorie bewußt bleiben. Gegen einige der Berechnungen Knudsens, welche sich auf thermische Transpiration beziehen, muß man jedoch um so ernstlichere Einwände erheben, da dieselben gerade auf jenen Überlegungen beruhen, in denen die inneren Widersprüche der alten Methode zutage treten.

Der Verfasser betrachtet ein in einer Röhre eingeschlossenes Gas, dessen Temperatur von einem Ende zum anderen in linearem Verhältnisse wächst. Er berechnet die Bewegungsgröße, welche auf die Wand der Röhre in tangentialer Richtung infolge der Stöße der Moleküle übertragen wird, und findet sie von Null verschieden, da die von den wärmeren Teilen kommenden Moleküle ein größeres Bewegungsmoment mit sich führen. Daraus wird der Schluß gezogen, daß das

1) Nur für Diffusion sind exakte Formeln von Langevin abgeleitet worden: *Compt. rend.* **140.** p. 35. 1905; *Ann. de chim. et phys.* **5.** p. 245. 1905. Bemerkenswert ist auch ein interessanter, aber unzureichender Versuch von Jeans, jene Schwierigkeiten zu überwinden: *Phil. Mag.* **8.** p. 670. 1904.

Gas einen Tangentialdruck auf die Wand ausüben oder aber von Anfang an eine Tangentialbewegung in umgekehrter Richtung besitzen müsse.

Nun würde aber eine ganz analoge Berechnung zeigen, daß auch die durch einen Querschnitt der Röhre in Richtung der Röhrenachse hindurchgeführte Bewegungsgröße von Null verschieden (und zwar in Knudsens Bezeichnungsweise dem Ausdruck $Nm\lambda\Omega(d\Omega/dl)$ proportional ist), was ebenso die Existenz eines vom Radius und von der Dichte des Gases ganz unabhängigen Druckgradienten längs der Achse der Röhre beweisen würde.

Hier tritt der innere Widerspruch jener Methode zutage. Es ist das derselbe Umstand, welcher in Kirchhoffs Vorlesungen über Wärme p. 210 und in Boltzmanns Gastheorie I. p. 93—97 auseinandergesetzt wird: Wenn man für ein Gas mit linearem Temperaturgefälle die Änderung des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unberücksichtigt läßt, so folgt aus der Rechnung notwendigerweise entweder ein Druckgefälle oder eine translatorische Bewegung. In Wirklichkeit beweist die korrekte, von Maxwell und Boltzmann angewendete Methode, daß an Stelle der normalen Geschwindigkeitsverteilungsformel in diesem Falle der Ausdruck tritt:

$$(1) \quad \begin{cases} f(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta \\ = A e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} [1 + \alpha\xi + b\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)] d\xi d\eta d\zeta, \end{cases}$$

wo der Koeffizient α so gewählt werden kann, daß die Bewegung in Richtung der X -Achse verschwindet, während der Koeffizient b mit dem Temperaturgradienten, und folglich auch mit der Wärmeleitung des Gases zusammenhängt. Berechnet man hier den Normaldruck, das ist die durch eine Ebene hindurchgeführte Bewegungsgröße:

$$p = m \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 f d\xi d\eta d\zeta = m \int \eta^2 f d\xi d\eta d\zeta = m \int \zeta^2 f d\xi d\eta d\zeta,$$

so erhält man einen konstanten, mit dem Gasdruck identischen Wert.

Nach Maxwell bestehen Druckspannungen im Innern des Gases nur im Falle ungleichförmiger Temperaturgradienten.

Außerdem muß auch im oben betrachteten Falle eine tangentielle Strömung längs der Röhrenwand stattfinden, aber dies rührt nur davon her, daß die Wand so wirkt wie ein unvollständig reflektierender Spiegel. Maxwell drückt dies so aus, daß der Bruchteil $(1 - f)$ der einfallenden Moleküle mit unveränderter Geschwindigkeit (bloß verkehrter Normalkomponente) reflektiert wird, während der Bruchteil f von der Wand absorbiert und wieder nach Maßgabe des normalen Verteilungsgesetzes ausgestrahlt wird. So entsteht jene Tangentialströmung gerade infolge der teilweisen Wiederherstellung des normalen Verteilungsgesetzes an Stelle von (1).

Knudsen scheint bei der Verfassung der ersten zwei Abhandlungen die betreffenden Arbeiten Maxwells und Reynolds nicht gekannt zu haben, doch ist seine Annahme betreffs der Wirkungsweise der festen Wand ganz analog jener Maxwells, nur daß er von vornherein $f = 1$ setzt, was der Wahrheit nahe zu kommen scheint, aber jedenfalls eine unnötige Beschränkung der Allgemeinheit bildet. Das von ihm abgeleitete Resultat, betreffs des durch die thermische Oberflächenströmung in Kapillarröhren hervorgerufenen Druckgradienten, stimmt in bezug auf Größenordnung mit Maxwells Formel und mit den experimentellen Resultaten überein, aber die theoretische Ableitung kann, wie gesagt, nicht als stichhaltig gelten.

Bisher kann man einzig Maxwells Formel (77) l. c., welche die Erscheinungen des Gleitens der Gase und der thermischen Transpiration umfaßt, als rationell abgeleitet anerkennen, und selbst diese ist nicht ganz exakt, da sie auf vereinfachenden Annahmen betreffs der Wirkungsweise der oberflächlichen Gasschichten beruht, insbesondere auch auf der Voraussetzung, daß der Zustand des Gases in Entfernungen von der Größe der mittleren Weglänge nur wenig veränderlich ist. Infolge des letzteren Umstandes ist sie nicht auf große Verdünnungen anwendbar, wo die mittlere Weglänge mit den Gefäßdimensionen vergleichbar ist. Um auch diesen Fall zu umfassen, müßte man in Maxwells Rechnungen umständliche Änderungen anbringen, auf welche wir hier nicht näher eingehen werden. Auch Knudsen bereitet dieser Fall Schwierigkeiten, abgesehen von den erwähnten prinzipiellen Einwänden

gegen dessen Methode, und erfordert die Einführung grober Annäherungen und empirischer Annahmen.

II.

Die Verhältnisse werden jedoch wieder sehr einfach und übersichtlich, sobald die Verdünnung so weit getrieben ist, daß der Röhrendurchmesser mit der mittleren Weglänge vergleichbar wird. Denn in diesem Falle ist der Einfluß der gegenseitigen Zusammenstöße der Moleküle im Vergleich mit den Stößen gegen die Gefäßwände vollständig zu vernachlässigen, und es wird sich ein einfaches Verteilungsgesetz einstellen, indem der Zustand des Gases der Strahlung in einem geschlossenen Gefäße analog wird. Diesen Fall, welcher zum ersten Male von Reynolds theoretisch behandelt worden ist, hat Knudsen ausführlich untersucht; es ist dies die von ihm „Molekularströmung“, im Gegensatz zu der bei höherem Druck vor sich gehenden „inneren Reibungsströmung“, genannte Erscheinung. Er soll im folgenden, bei Benutzung einer einfacheren und strengeren Berechnungsmethode, analysiert werden, wobei sich ähnliche aber einigermaßen modifizierte Resultate ergeben werden.

Betrachten wir zuerst den Fall der gewöhnlichen Transpiration durch eine Röhre von beliebigem Querschnitt, bei gleichförmiger Temperatur, und nehmen wir vorderhand mit Knudsen an, daß $f = 1$, oder daß die Röhrenwände als vollständig diffuse Reflektoren wirken. Dann wird ein Oberflächenelement dS' derselben eine Anzahl $\nu dS'$ von einfallenden Molekülen in solcher Weise ausstrahlen, als ob dieselben aus einem äußeren Raume, der mit Gas im Zustande der Ruhe und des thermischen Gleichgewichtes gefüllt ist, durch eine Öffnung dS' eintreten würden.

Somit wird, wie Knudsen richtig bemerkt, in genauer Analogie mit dem Lambertschen Kosinusetz, die Anzahl

$$\frac{\nu}{\pi} \cos(nr) dS' d\omega$$

in den körperlichen Winkel $d\omega$ entsendet werden. Die Stoßzahl ν ist mit der Anzahl der Moleküle des fingierten Gases pro Volumeinheit n durch die bekannte Gleichung

$$(2) \quad \nu = \int_0^{\infty} \xi d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} f d\eta d\zeta = \frac{nc}{\sqrt{6\pi}}$$

verknüpft, in welcher f die Maxwell'sche Wahrscheinlichkeitsfunktion:

$$f = n \left(\frac{h}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$$

bedeutet und c die Quadratwurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate ist.

Wenn die Gasdichte längs der Röhrenachse zunimmt (welche wir von nun an als X -Achse annehmen wollen), so ist die Anzahl ν veränderlich, und wir erhalten die Anzahl der durch ein Flächenelement dS von rechts nach links übergehenden Moleküle, indem wir das Integral bilden:

$$(3) \quad J = \frac{1}{\pi} dS \int \frac{\nu(x') \cos(n'r) \cos(nr)}{r^2} dS',$$

wo r den Radiusvektor zwischen den Elementen dS und dS' , x' dessen Projektion auf die X -Achse, (nr) und $(n'r)$ die Winkel zwischen diesem Radiusvektor und den Normalen zu diesen Elementen bedeuten.

Nun ist $\cos(n'r)/r^2 dS'$ gleich dem Körperwinkel $d\omega$, unter welchem dS' vom Punkt dS aus gesehen wird, und dies kann gleich $\sin\varphi d\varphi d\varepsilon$ gesetzt werden, wenn φ den vorher als (nr) bezeichneten Winkel und ε den Winkel zwischen zwei durch die Normale zu dS gelegten Ebenen, einer festen und einer veränderlichen, den Radiusvektor r enthaltenden, bedeutet. Somit erhalten wir durch Entwicklung von $\nu(x')$:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= \frac{dS}{\pi} \int \sin\varphi \cos\varphi \left[\nu(x) + x' \left(\frac{\partial \nu}{\partial x} \right) + \frac{x'^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} \right) + \dots \right] d\varphi d\varepsilon \\ &= \nu(x) dS + \frac{\partial \nu}{\partial x} \int x' \sin\varphi \cos\varphi d\varphi d\varepsilon + \dots \end{aligned} \right.$$

Dieser Ausdruck dient vor allem zur Ableitung der Bedingung für einen stationären Zustand. Dann muß nämlich die Anzahl der auf ein Element der Wand auftreffenden Moleküle gleich sein der Anzahl der von demselben ausgesendeten Moleküle. Wenn somit als dS ein Element der Wand angenommen wird, so müssen wir haben: $J = \nu(x) dS$, und dies muß für beliebige x gelten, was offenbar erfüllt sein wird,

wenn v eine lineare Funktion von x ist, da dann das zu $\partial v / \partial x$ gehörende, gleiche positive und negative Werte von x' enthaltende Integral verschwinden muß. Hieraus folgt, daß Dichte und Druck im Falle stationären Strömungszustandes lineare Funktionen von x sein werden.

Nun wollen wir mittels (4) die Anzahl der durch ein Querschnittselement von rechts nach links übergehenden Moleküle berechnen. Dann ist φ der von r und X eingeschlossene Winkel und wir haben $x' = R \operatorname{ctg} \varphi$, wenn R die Projektion von r auf die Querschnittsebene bedeutet. Somit reduziert sich (4) auf

$$J = dS \left[v(x) + \frac{1}{\pi} \frac{\partial v}{\partial x} \iint R \cos^2 \varphi d\varphi d\varepsilon \right],$$

wo die Integration von $\cos^2 \varphi d\varphi$ [zwischen den Grenzen 0 und $\pi/2$] ausgeführt werden kann.

Eine entsprechende Anzahl mit negativem Zeichen von $\partial v / \partial x$ gilt für die von links nach rechts übergehenden Moleküle, so daß der resultierende (von rechts nach links gerichtete) Überschuß betragen wird:

$$(5) \quad q = \frac{1}{2} dS \frac{\partial v}{\partial x} \int_0^{2\pi} R d\varepsilon.$$

Die durch den ganzen Querschnitt hindurchströmende Gasmenge wird also infolge von (2) betragen:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} Q &= \frac{m}{2} \frac{\partial v}{\partial x} \iint dS \iint R d\varepsilon = \frac{c}{2\sqrt{6}\pi} \frac{\partial q}{\partial x} A \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \sqrt{\frac{q_0}{p_0}} \frac{p_2 - p_1}{L} A, \end{aligned} \right.$$

wo A eine Abkürzung für das dreifache Integral und p_1, p_2 die Drucke an den Enden der Röhre bezeichnet.

Um nun A zu berechnen, setzen wir zuerst eine Röhre mit kreisförmigem Querschnitt vom Radius a voraus. Dann kann man A , welches den 2π fachen mittleren Abstand der Peripherie vom Punkt dS bedeutet, leicht umformen in:

$$A = a \iint dS \int_0^{2\pi} \frac{a + b \cos \theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos \theta}} d\theta,$$

worin b der Abstand des Punktes dS vom Mittelpunkt und θ der zum Winkel ε gehörende Zentriwinkel ist.

Wir sehen also, daß im Gegensatz zu Knudsens Meinung die Molekularströmung in verschiedenen Punkten des Querschnittes verschiedene Intensität besitzt. Der Maximalwert $q = a\pi(\partial v/\partial x)$ entspricht dem Mittelpunkt (für $b=0$), der Minimalwert $q = 2a(\partial v/\partial x)$ der Röhrenoberfläche (für $b=a$). Der Ausdruck A könnte auf elliptische Integrale reduziert werden, aber wenn wir nur die Gesamtströmung Q zu wissen wünschen, tun wir besser, ihn durch Einführung der für einen beliebigen Querschnitt geltenden Relation $R d\varepsilon = ds \cos(nR)$, wo ds ein Element der Peripherie bedeutet, zu transformieren. Dann zerteilen wir den Querschnitt durch Veränderung des Winkels (nR), den wir der Kürze wegen α nennen wollen, in Sektoren, deren Fläche $dS = \frac{1}{2}R^2 d\alpha$ beträgt (wenn nun R die Gesamtlänge der zum Winkel α gehörenden Sehne bezeichnet). So erhalten wir allgemein:

$$(7) \quad A = \frac{1}{2} \int ds \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} R^2 \cos \alpha d\alpha$$

und durch Anwendung dieses Ausdruckes auf den Kreis:

$$(8) \quad A = a\pi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} 4a^2 \cos^3 \alpha d\alpha = \frac{16a^3\pi}{3}.$$

Somit wird die gesamte, durch eine zylindrische Röhre fließende Masse:

$$(9) \quad Q = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} a^3 \sqrt{\frac{p_0}{p_0}} \frac{p_2 - p_1}{L}.$$

Im allgemeinen Fall, wenn das Oberflächenelement dS' zum Teil „reflektierend“, zum Teil „absorbierend“ und „strahlend“ wirkt, wird es nur $f\nu dS'$ Moleküle in der oben beschriebenen Weise aussenden; der Rest, $(1-f)\nu dS'$, sind solche Moleküle, welche im Punkte dS' eine Reflexion erlitten haben, aber in Wirklichkeit aus größerer Entfernung stammen.

Der Bruchteil f derselben ist vom Punkte ausgestrahlt worden, wo die Röhrenwand von der reflektierten Richtung

des Strahles r durchschnitten wird, der Rest stammt aus noch größerer Entfernung. Wenn wir dieselben mit den entsprechenden, gegen dS von der anderen Seite zufliegenden Molekülen kombinieren, sehen wir leicht, daß Moleküle, welche eine Reflexion erlitten haben, zur Strömung Q dreimal soviel beitragen als solche Moleküle, welche gar keine Reflexion erlitten haben, denn die Entfernung (in x) der entsprechenden Ausstrahlungspunkte ist dreimal so groß. Moleküle, welche zweimal reflektiert werden, sind mit fünffachem Gewicht in Rechnung zu stellen. Wenn wir alles addieren, erhalten wir, falls Q_0 die vorher berechnete Masse bezeichnet:

$$Q = f[1 + 3(1 - f) + 5(1 - f)^2 + \dots] Q_0 = \frac{2 - f}{f} Q_0$$

und so folgt schließlich die für eine zylindrische Röhre gültige Endformel:

$$(10) \quad Q = \frac{2 - f}{f} \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \alpha^3 \sqrt{\frac{Q_0}{p_0} \frac{p_2 - p_1}{L}}.$$

Es ist gewiß befriedigend, daß wir in (9) ein mit der von Knudsen abgeleiteten und experimentell bestätigten Formel identisches Resultat erhalten haben, doch scheinen mir beide Beweisverfahren dieses Verfassers recht mangelhaft zu sein.¹⁾

Der Unterschied zwischen der allgemeinen Formel (6) und (7) und Knudsens Resultat tritt erst zutage, wenn wir Q für Röhren von anderer Querschnittsform berechnen. So erhalten wir für ein Rechteck (mit Seitenlängen α und β):

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} A = 2 \left[\alpha^2 \beta \log \left(\frac{\beta}{\alpha} + \sqrt{1 + \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^2} \right) \right. \\ \quad \left. + \alpha \beta^2 \log \left(\frac{\alpha}{\beta} + \sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2} \right) \right. \\ \quad \left. - \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^{3/2}}{3} + \frac{\alpha^3 + \beta^3}{3} \right], \end{aligned} \right.$$

1) So z. B. ist das durch die XZ -Ebene hindurchgeführte der X -Achse parallele Bewegungsmoment in einem mit der Geschwindigkeit v strömenden Gase nicht mit der vom Verfasser S. 106 berechneten Größe B identisch, sondern sollte $nmv\Omega/4$ betragen; auch ist die Strömungsgeschwindigkeit v nicht in allen Punkten des Querschnittes gleich und Maxwells Gesetz ist für die einfallenden Moleküle nicht genau gültig.

was für einen quadratischen Querschnitt die einfachere Form annimmt:

$$(12) \quad A = 4 \alpha^3 \left[\log(1 + \sqrt{2}) + \frac{1 - \sqrt{2}}{3} \right] = 2,973 \alpha^3,$$

während wir gemäß Knudsen haben sollten:

$$Q = \frac{\alpha^3}{3} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{q_0}{p_0} \frac{p_2 - p_1}{L}},$$

was einem Werte $A = \frac{8}{3} \alpha^3$ entsprechen würde.

Knudsens Resultat, welches umgekehrte Proportionalität von Q mit dem Umfang des Querschnittes für gegebenen Inhalt desselben erfordert, erscheint von vornherein unwahrscheinlich, da man in diesem Falle Q dadurch unbegrenzt verkleinern könnte, daß man eine unbegrenzte Anzahl von engen Spalten in die Röhrenwände einschneidet.

Es sei noch bemerkt, daß die Geschwindigkeiten der in einem gewissen Volumelemente befindlichen Moleküle nicht gemäß des Maxwell'schen Gesetzes verteilt sind. Denn die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit ξ , η , ζ im Punkte x , y , z ist durch den Wert der Dichtigkeitsfunktion $v(x')$ bestimmt, wo x' den längs der Röhrenachse gerechneten Abstand vom Durchschnittspunkte der Bewegungsrichtung $-\xi$, $-\eta$, $-\zeta$ mit der Röhrenwand bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion ist somit im Falle einer zylindrischen Röhre

$$(13) \quad \left\{ e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \left\{ v(x) - \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\eta y + \zeta z}{\eta^2 + \zeta^2} \xi \right. \right. \\ \left. \left. + \left[(\alpha^2 - y^2 - z^2) \frac{\xi^2}{\eta^2 + \zeta^2} + \left(\frac{\eta y + \zeta z}{\eta^2 + \zeta^2} \xi \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \right\},$$

wobei $\partial v / \partial x$ konstant ist.

Tatsächlich überzeugen wir uns auch leicht, daß dies die bekannte Maxwell-Boltzmann'sche Bedingung für Existenz eines stationären Zustandes befriedigt, da diese in unserem Falle, wo der Einfluß der wechselseitigen Molekularstöße vernachlässigt wird, die Gestalt annimmt:

$$\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} = 0.$$

Das durch Formel (6) ausgedrückte Gesetz kann leicht für ein Gefäß von ganz beliebiger Gestalt verallgemeinert werden, falls dessen Dimensionen klein sind im Vergleich zur

mittleren Weglänge. Handelt es sich nämlich um verschiedene Gase, so kommt dann nur die verschiedene Masse der Moleküle derselben in Betracht und es läßt sich die Methode der dynamischen Ähnlichkeit in einfacher Weise anwenden. Es folgt, daß das bei gewissem Druckgefälle übergehende Gasvolumen proportional ist der Wurzel aus der Temperatur, geteilt durch die Wurzel aus dem Molekulargewicht. Somit ist die exakte Analogie dieser Erscheinung mit der Effusion durch eine Öffnung in dünner Wand nachgewiesen, und dies erklärt die Resultate der bekannten Versuche von Graham und Reynolds über Diffusion von Gasen durch poröse feinkörnige Materialien.

Überdies folgt, daß in Gasgemischen ein jeder Bestandteil sich unabhängig von den übrigen bewegen muß, da ja die gegenseitigen Zusammenstöße der Moleküle zu vernachlässigen sind; dies gibt sich in den als „Atmolyse“ bekannten Erscheinungen kund (Graham, Christiansen).

So sehen wir, daß die Erscheinungen der gewöhnlichen Diffusion von Gasen sich vollständig ändern, wenn die Bedingungen dieses Falles verwirklicht sind. Auch bei höheren Drucken muß die gegenseitige Diffusion von Gasen in der Nähe der Gefäßwände modifiziert werden, und zwar infolge der Reibung gegen dieselben, und es muß ein dem Temperatursprung in verdünnten Gasen analoger Oberflächeneffekt bestehen, doch ist die Theorie desselben komplizierter und der experimentelle Nachweis wird auf größere Schwierigkeiten stoßen.

Betrachten wir nun den Fall, wo die Temperatur der Röhrenwände mit x variiert. Mittels derselben Überlegungen wie vorher erhalten wir dann dasselbe Resultat (6):

$$Q = \frac{m}{2} \frac{\partial v}{\partial x} A.$$

Wenn nun die Röhre beiderseitig geschlossen ist, müssen wir haben $Q = 0$, also $v = \text{const.}$, was gemäß Formel (2) erfordert, daß der Druck gegen das wärmere Ende zu im Verhältnis der Wurzel der Temperatur anwachse. Das ist die für thermische Transpiration verdünnter Gase in engen Kanälen charakteristische Relation, während im entgegengesetzten Falle,

wenn die Weite des Kanales groß ist, im Vergleich zur mittleren Weglänge, Maxwells Formel (77) oder eine analoge Relation anzuwenden ist.

Somit erhalten wir für diesen Fall dasselbe Resultat, welches in anderer Weise auch Knudsen abgeleitet (S. 222 bis 223) und mit einer gewissen Annäherung auch experimentell bestätigt hat; eine Verifikation in größerem Maßstabe bilden Reynolds' Untersuchungen über thermische Transpiration durch Meerschaumplatten und dergleichen vom Jahre 1879.

Die Kanäle in solch porösen Materialien können natürlich nicht als zylindrische Röhren angesehen werden; aber wenn man die oben dargelegte Analogie eines verdünnten Gases mit den Erscheinungen der Strahlung berücksichtigt, kann man jenen Satz leicht für Gefäße beliebiger Gestalt verallgemeinern. Denn bekanntlich ist die Strahlung in einem geschlossenen Gefäße im Gleichgewicht, wenn die Dichte der einfallenden (oder ausgesendeten) Strahlung überall gleich ist. In unserem Falle entspricht die Menge der einfallenden Strahlung der Anzahl der einfallenden Moleküle, ausgesendete Strahlung den ausgesendeten Molekülen, welche beide mit der als ν bezeichneten Größe identisch sind. Die Bedingung für Existenz eines stationären Zustandes erfordert somit, daß überall $\nu = \text{const.}$ sei, was mit Hilfe von (2) den obigen Satz beweist; und zwar gilt dies nicht nur unter der Voraussetzung, daß $f' = 1$ sei, sondern auch für ein beliebiges „Reflexionsvermögen“ der Wand.

(Eingegangen 28. Oktober 1910.)
