

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 61.

1. *Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger. III: Wanderungsgeschwindigkeit kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien; von P. Lenard,*

mit Beiträgen von W. Weick u. Hans Ferd. Mayer.¹⁾

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Fortsetzung von Band 60, S. 380.)

Das Vorliegende behandelt zunächst in Abschnitt 6 die Wanderungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Fällen des Verhaltens der Mediumsmoleküle an der Partikeloberfläche, welche außer dem Falle der elastischen Reflexion noch eine Rolle spielen können — nämlich bei diffuser Reflexion und bei Aufnahme der Mediumsmoleküle in die Oberflächenschicht des Partikels und nachherigem Wiederabdampfen aus derselben —, nachdem die Möglichkeiten des Vorkommens dieser Fälle und ihre Eigentümlichkeiten bereits im Abschnitt 5 eingehend betrachtet worden sind.

Abschnitt 7 gibt eine Zusammenfassung der Gesamtkennntnis über die gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln sowohl mit Rücksicht auf die historische Entwicklung, als auch auf die Anwendungen.

Abschnitt 8 untersucht die Gültigkeitsbereiche der gaskinetischen und der hydrodynamischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln und ihren gegenseitigen Anschluß.

Abschnitt 9 betrifft flüssige Medien und zeigt, in welcher Weise die gaskinetische Behandlung auf dieselben anwendbar ist und wo ihre Grenzen sowohl als die der hydrodynamischen Behandlung liegen. Dazu gehören auch Betrachtungen über den Reibungsvorgang in Flüssigkeiten und Versuche über die Reibung im elektrischen Felde. Die Resultate werden zu eingehender Untersuchung der elektrolytischen Ionen benutzt, was zur Ermittlung von deren Radien und Wassergehalt führt.

1) Die Beiträge betreffen die vorhergegangenen Abschnitte; vgl. diese.

Ionenkern und Wassermoleküle werden zum Teil nicht aneinander-, sondern ineinander gelagert gefunden unter Umständen (bei den kleinsten Ionen, z. B. H) mit starker Raumzusammenziehung des Ganzen.

Abschnitt 10 gibt eine übersichtliche Zusammenstellung von Wanderungsgeschwindigkeitsformeln aus den Teilen I—III dieser Untersuchungen.

Abschnitt 6. Wanderungsgeschwindigkeitsberechnung für die Stoßfälle B , C und D .

131. In derselben Weise wie a. a. O. 1900 für den Fall A der elastischen Stöße vollkommen glatter Kugeln geschehen, kann die Wanderungsgeschwindigkeit nach den Prinzipien der kinetischen Gastheorie auch für die anderen, im vorhergehenden Abschnitt betrachteten Fälle berechnet werden, und auch die in den Abschnitten 1 und 2 behandelten Verfeinerungen können angebracht werden. Es kommt nur darauf an, den in Kraft-richtung genommenen mittleren *Geschwindigkeitsverlust des wandernden Partikels beim Zusammenstoße mit einem ruhenden Mediumsmolekül* für die Fälle B , C und D zu berechnen, woraus dann alles Weitere folgt. Der Übersichtlichkeit halber führen wir auch das Endresultat des Falles A hier mit auf.

Fall A: Elastische Reflexion bei vollkommen glatter Kugeloberfläche des Partikels.

132. Es ist [Gl. (21)]:

$$(52) \quad \omega_A = \frac{3}{3 + \mu} \Omega_\mu [\omega]_A = \frac{3(1 + \mu)}{2\sqrt{\mu}(3 + \mu)} \Omega_\mu \frac{K}{D\pi s^2 W}$$

Fall B: Diffuse Reflexion.

133. Es sei u der augenblickliche Wert der Wanderungsgeschwindigkeit des Partikels unmittelbar vor einem Zusammenstoß mit einem ruhenden Mediumsmolekül.¹⁾ Um die nach dem Stoße übrigbleibende Geschwindigkeitskomponente des Partikels in Richtung von u , d. i. in Richtung der treibenden Kraft im Mittel über alle vorkommenden Arten des Zusammenstoßes zu berechnen, nehmen wir — was im Resultate dasselbe, aber in der Durchführung bequemer ist — das Partikel als ruhend und die Mediumsmoleküle mit der Geschwindigkeit u der Kraft-richtung entgegen bewegt an.

1) Vgl. die Durchführung der analogen Überlegung für den Fall A : 1900, S. 312.

134. Da der Fall *B* nicht zentrale Kräfte zwischen Partikeln und Mediumsmolekülen beim Zusammenstoß voraussetzt, so werden auch Rotationen des Partikels auftreten; da aber aus Symmetriegründen zu jedem Stoß auch ein in bezug auf die Rotation entgegengesetzt gleich wirkender Stoß vorkommt, wird die Rotationsenergie des Partikels nicht dauernd steigen, sondern nur um einen konstanten Mittelwert schwanken, so daß im Mittel über genügend viele Zusammenstöße ein Übergang von lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung in Rotationsenergie nicht stattfindet. Man darf daher so rechnen, als griffen alle Stoßkräfte im Schwerpunkt des Partikels an.

135. Wir nennen *Auftreffpunkt* (A , bzw. A_1 in Fig. 2) denjenigen Punkt an der Oberfläche des im groben — aber nicht im einzelnen — kugelförmigen Partikels, an welchem die Berührung mit dem Molekül beim Zusammenstoß erfolgt, und *Auftreffwinkel* α den Winkel zwischen dem durch den Auftreffpunkt gezogenen Kugelradius und der Richtung von u . Infolge der im vorliegenden Falle *B* vorausgesetzten Rauigkeit der Kugeloberfläche fällt der Kugelradius des Auftreff-

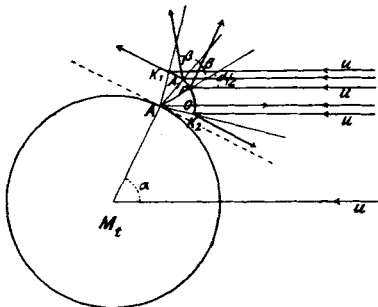


Fig. 2.

punktes im allgemeinen nicht mit der Oberflächennormale dortselbst zusammen, und es ist daher der *Einfallswinkel* β des stoßenden Moleküls im allgemeinen verschieden vom Auftreffwinkel α ¹⁾; es gehören zu sehr nahe demselben Auftreffwinkel α sehr verschiedene Einfallswinkel β .

Zur Berechnung der mittleren Geschwindigkeitsänderung beim Stoße (131) ist zuerst das Mittel zu nehmen über alle zu einem gegebenen Auftreffwinkel α gehörigen Einfallswinkel β und dann das Mittel über alle vorkommenden Auftreffwinkel α .

136. Bei einem Stoß mit dem Einfallswinkel β findet Umsetzung der normalen Komponente der Geschwindigkeit,

1) Im Falle *A* fallen β und α zusammen.

$u \cos \beta$, statt unter Gültigkeit des Prinzips des Schwerpunktes und der lebendigen Kraft, während die tangentielle Komponente unbeteiligt bleibt. Man hat daher (vgl. 134), wenn man das Partikel vor dem Stoße ruhend annimmt und das Molekül bewegt (vgl. 133), für die in Richtung der Normalen liegenden Geschwindigkeitskomponenten V des Partikels und v des Moleküls nach dem Stoß nach den genannten beiden Prinzipien die Gleichungen:

$$Mu \cos \beta = M_t V + M v$$

und

$$Mu^2 \cos^2 \beta = M_t V^2 + M v^2.$$

Danach ist mit Elimination von v :

$$(53) \quad V = \frac{2M}{M + M_t} u \cos \beta$$

und die in Richtung von u liegende Komponente davon:

$$V \cos \beta = \frac{2M}{M + M_t} u \cos^2 \beta.$$

War das Partikel mit der Geschwindigkeit u bewegt, das Molekül aber ruhend, so stellt $-V \cos \beta$ die Änderung von u durch den Stoß dar, soweit diese in Richtung von u fällt. Die gesuchte, in Richtung von u nach dem Stoß übrigbleibende Geschwindigkeit ist daher:

$$(54) \quad u' = u - V \cos \beta = \frac{u}{M + M_t} (M_t - M + 2M \sin^2 \beta).$$

137. Zu jedem Auftreffwinkel α gehören, dem Fall B entsprechend, Abgangsrichtungen der reflektierten Moleküle, die gleichförmig über eine Halbkugel mit dem Auftreffpunkt A als Mittelpunkt verteilt sind. Man erhält diese Verteilung unter Beibehaltung der Annahme der Gleichheit von Einfall- und Reflexionswinkel, wenn man den Punkt A bzw. das ihm zugehörige Oberflächenelement des Partikels mit seinen molekularen oder auch größeren Rauigkeiten in seiner Wirkung ersetzt durch die vollkommen glatte Fläche $K_1 K_2$ (Fig. 2), welche Teil einer Kugel mit dem Mittelpunkt A ist und ihrer Begrenzung nach nahezu als Kalotte vom Öffnungswinkel $\pi/2$ beschrieben werden kann.¹⁾ Der Winkelabstand des Ober-

1) Einfache geometrische Überlegung zeigt, daß die Fläche $K_1 K_2$ im allgemeinen nur angenähert die kreisförmige Begrenzung einer Kalotte hat; genau nur bei $\alpha = 0$; bei $\alpha = \pi/2$ geht die Begrenzung in zwei aufeinander senkrechte größte Kreise über. Die Durchstoßpunkte

flächenmittelpunktes P dieser Kalotte von dem der Richtung von u entgegengewandten Punkt O beträgt $\alpha/2$ und der Abstand des letzteren Punktes vom Rande K_2 der Kalotte beträgt $\pi/4 - \alpha/2$. Der jeweilige Einfallswinkel β ist durch den Winkelabstand des auf die Kalotte übertragenen Auftreffpunktes A' von O gegeben.

Zur Berechnung des Mittelwertes der nach einem Stoße übrigbleibenden Geschwindigkeitskomponente u' des Partikels kommt es nur auf den Mittelwert von $\sin^2 \beta$ an, da alle übrigen Größen in Gl. (54) konstant sind, und es ist (nach 135) bei konstantem α über alle durch die Kalotte gegebenen Winkel β zu integrieren, dann über alle durch die in Bewegungsrichtung vorangehende Halbkugel gegebenen Winkel α , wobei die Gewichte der einzelnen Winkelwerte durch die Größen der Projektionen der betreffenden Oberflächenelemente der Kalotte bzw. Halbkugel auf eine zur Richtung von u senkrechte Ebene gegeben sind, entsprechend gleichförmiger räumlicher Dichte der getroffenen Moleküle. Die Integrationen sind in Näherungen ausführbar, und man findet als Mittelwert von $\sin^2 \beta$ nahe $1/3$.¹⁾

138. Die nach dem Stoß im Mittel übrigbleibende Komponente in Richtung der Kraft ist damit:

$$(55) \quad u' = \frac{u}{M + M_t} (M_t - M + \frac{2}{3} M) = u \frac{M_t - \frac{1}{3} M}{M_t + M},$$

der Begrenzung mit der durch den Mittelpunkt des Partikels gehenden Zeichnungsebene sind stets durch die beiden um $\pi/2$ voneinander abstehende Punkte K_1 K_2 gegeben. Wir nennen die Fläche K_1 K_2 im übrigen stets kurz Kalotte, nehmen aber bei den im folgenden auszuführenden Integrationen ihre Begrenzung tatsächlich nicht genau kreisförmig an, sondern lassen Abweichungen hiervon eintreten, welche den soeben beschriebenen in Annäherung gleichkommen, was allerdings auch zur Vereinfachung der Rechnung geschieht. Daß hierbei die Annahme B für die größeren α nicht genau, sondern nur angenähert gewahrt bleibt, ist nicht als wesentlicher Mangel unserer Rechnung zu betrachten, da die Annahme B der allseitig gleichmäßig verteilten diffusen Reflexion an sich schwerlich jemals exakt erfüllt zu denken ist, sondern vielmehr nur als Extremfall einer Abweichung von elastischer Reflexion an vollkommen glatter Kugel Interesse hat.

1) Dieselbe Mittelnahme durch Integration, jedoch nur über die Halbkugel allein, war für die Annahme A a. a. O. 1900 auszuführen gewesen (vgl. S. 312 dort); es ergab sich dort $1/2$ als Mittelwert von $\sin^2 \beta$. Der Unterschied zwischen den Annahmen A und B ist also im Resultate nicht groß.

und der Faktor, welcher bei jedem Zusammenstoß des wandernden Partikels mit einem ruhenden Mediumsmolekül im Mittel über alle vorkommenden Stoßarten zum augenblicklichen Wert u der Wanderungsgeschwindigkeit hinzutritt, ist also:

$$(56) \quad \mu' = \frac{M_i - \frac{1}{3}M}{M_i + M} = \frac{4\mu - 1}{3}. \quad 1)$$

139. Hiermit leiten wir zunächst die Wanderungsgeschwindigkeit in derselben Weise ab wie a. a. O. 1900, nämlich unter Annahme einheitlicher Molekulargeschwindigkeit und Weglänge und ohne Berücksichtigung des Einflusses der Bewegung der Mediumsmoleküle auf die Stoßwirkung.

Es ist die Verminderung der augenblicklichen Wanderungsgeschwindigkeit u durch einen Zusammenstoß im Mittel $u - u\mu' = u(1 - \mu')$. Im Falle des stationären Zustandes, der bei fortdauernder Wirkung des Kraftfeldes statthat, wird diese Verminderung ausgeglichen durch die zwischen je zwei Zusammenstößen eintretende Beschleunigung b durch das Kraftfeld. Es ist daher:

$$(57) \quad b \cdot [\tau] = u(1 - \mu'),$$

wo $b = K/M_i$ und $[\tau] = L_i/W_i$. Die gesuchte beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit $[\omega]$ ist die mittlere Geschwindigkeit der gleichförmig beschleunigten Bewegung des Partikels zwischen zwei Zusammenstößen:

$$(58) \quad [\omega] = u\mu' + \frac{1}{2}b[\tau],$$

oder mit dem aus Gl. (57) folgenden Wert von u :

$$(59) \quad [\omega] = b[\tau] \frac{1 + \mu'}{2(1 - \mu')}.$$

Da (mit Benutzung der Gleichung für L_i , Teil II, S. 401):

$$(60) \quad \left\{ \begin{aligned} b \cdot [\tau] &= \frac{K}{M_i} \cdot \frac{L_i}{W_i} = \frac{K}{M_i} \cdot \frac{1}{N\pi s^2 \sqrt{W^2 + W_i^2}} \\ &= \frac{K}{M} \cdot \frac{1 - \mu}{\mu} \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{N\pi s^2 W} = \frac{K}{D\pi s^2 W} \cdot \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}}, \end{aligned} \right.$$

so wird:

$$(61) \quad [\omega] = \frac{K}{D\pi s^2 W} \cdot \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}} \cdot \frac{1 + \mu'}{2(1 - \mu')}.$$

1) Im Falle A war dieser Faktor $\mu = \frac{M_i}{M_i + M}$ [Gl. (8a)].

Die Gl. (58) bis (61) sind ohne weiteres allgemein für alle Stoßfälle gültig, da wir bei der Ableitung die Größen μ und μ' gesondert gehalten haben. Man sieht auch, wie

$$\mu = M_i / (M_i + M)$$

nur durch Gl. (60) in Gl. (61) eintritt, wobei es nur die Rolle eines abkürzenden, für alle Fälle geltenden Umrechnungsfaktors von M_i auf M spielt, während μ' die bei Gl. (8a) und (56) definierte Bedeutung hat und daher je nach dem vorliegenden Stoßfalle verschiedene Werte annehmen muß. Für den Fall *A* (elastische Stöße bei glatt kugelförmigem Partikel) ist $\mu' = \mu$ [Gl. (8a)], und es geht dann Gl. (61) in Gl. (1) über. Für den hier zu behandelnden Fall *B* gilt für μ' die Gl. (56). Es wird damit:

$$(62) \quad [\omega]_B = \frac{1}{2} \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1 + 2\mu}{2\sqrt{\mu}} \cdot 1)$$

Für große Partikel ($\mu = 1$) wird dies:

$$(62a) \quad [\omega]_{B(\mu=1)} = \frac{3}{4} \frac{K}{D \pi s^2 W} \cdot$$

140. Zur Berücksichtigung der Ungleichheiten der molekularen Geschwindigkeiten und Weglängen und des Einflusses der Bewegung der Mediumsmoleküle auf die Stoßwirkung, welche in $[\omega]$ fehlt, ist die auf die Grundlagen zurückgehende Gl. (20) vorhanden, worin im Bruche $\mu/(1-\mu)$ im Fall *B* μ durch μ' zu ersetzen ist [Gl. (56)]. Der vollständige Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit in diesem Falle *B* wird so:

$$(63) \quad \omega_B = \frac{3}{3+\mu} b \left[\frac{1}{2} \frac{\bar{t}^2}{\bar{t}} + \frac{4\mu-1}{4(1-\mu)} \bar{t} \right],$$

oder mit Gl. (60):

$$(64) \quad \omega_B = \frac{3}{3+\mu} \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1}{2\sqrt{\mu}} \left[(1-\mu) \frac{\bar{t}^2}{\bar{t}} + \frac{4\mu-1}{2} \bar{t} \right].$$

1) Wählt man zur Einsetzung in Gl. (28) für $b[x]$ und μ' die ersten in den Gl. (60) bzw. (56) gegebenen Formen, so erhält man:

$$(62b) \quad [\omega]_B = \frac{3}{4} K \frac{L_i}{W_i} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{3M_i} \right).$$

Man sieht hier die beiden Massen M und M_i wieder unsymmetrisch auftreten, wie im Falle *A* [vgl. Gl. (1)], nur in anderer Weise. Vgl. dazu die Note zu 86.

Diese Form ist unmittelbar zur numerischen Berechnung brauchbar, da \bar{t} und \bar{t}^2 bekannt sind; es ist $\bar{t} = \bar{\tau}_b/[\tau] = 1$, $\bar{t}^2 = \bar{\tau}_b^2/[\tau]^2 = 8/\pi$ [Gl. (51)].

Man kann — analog Gl. (52) — auch setzen:

$$(65) \quad \omega_B = \frac{3}{3 + \mu} \Omega'_\mu [\omega]_B,$$

worin demnach:

$$(66) \quad \Omega'_\mu = \frac{2(1 - \mu)}{2\mu + 1} \frac{8}{\pi} + \frac{4\mu - 1}{2\mu + 1} \quad 1)$$

analog Ω_μ im Falle *A* die Berücksichtigung der molekularen Ungleichheiten besorgt, während der Faktor $3/(3 + \mu)$ wieder den Einfluß der ungeordneten Bewegung auf die Stoßverluste darstellt.

141. Da der Fall *B* hauptsächlich für große Partikel in Betracht kommt, so ist vor allem der Sonderfall $\mu = 1$ wichtig, welcher die einfache Form liefert²⁾:

$$(67) \quad \omega_B (\mu = 1) = \frac{9}{16} \frac{K}{D \pi s^2 W}.$$

Im Vergleich zum Falle *A* ist also bei $\mu = 1$, und angenähert überhaupt bei nicht sehr kleinen Partikeln³⁾:

$$(68) \quad \omega_B = \frac{3}{4} \omega_A.$$

Fall C: Aufnahme der auftreffenden Mediumsmoleküle in die Partikeloberfläche und späterer Wiederaustritt bei rotierendem oder gut wärmedurchlässigem Partikel.

142. Es kommt hier wieder nur auf die Neuberechnung der nach einem Zusammenstoß des Partikels mit einem ruhenden Mediumsmolekül im Mittel übrigbleibenden Geschwindigkeitskomponente an. Dabei dürfen alle Stoßkräfte durch den Schwerpunkt des Partikels gerichtet angenommen werden, da — wie bereits beim Falle *B* auseinandergesetzt — kein dauernd einseitig gerichteter Übergang von lebendiger Kraft der fort-

1) Man kann Ω'_μ auch aus der Gleichung für Ω_μ erhalten [Gl. (8)], wenn man dort μ durch μ' ersetzt.

2) Es ist $\Omega'_1 = 1$; $\Omega'_{0,9} = 1,11$.

3) Es ist für den Fall *B* immer zu berücksichtigen, daß die Herleitung des für ihn charakteristischen Faktors $8/\pi$ nur durch angenäherte (wohl nur die erste Zahlenstelle verbürgende) Integrationen erfolgte, andererseits aber auch, daß genaue Verwirklichung dieses Falles der ganz gleichförmig diffusen Reflexion wohl niemals zu erwarten ist.

schreitenden Bewegung in die der Rotation bei den nicht zentralen Stößen stattfindet

Ist daher — mit derselben Bezeichnung wie oben im Fall *B* — u der augenblickliche Wert der Wanderungsgeschwindigkeit unmittelbar vor dem Stoße, u' derselbe nach dem Stoße, so gilt nach dem Schwerpunktsprinzip:

$$u M_t = u' M_t + u' M,$$

da Partikel und Molekül nach dem Stoße gemeinsame Geschwindigkeit haben, woraus:

$$u' = u \frac{M_t}{M_t + M}.$$

Da dies Resultat unabhängig ist vom Auftreffwinkel, so gilt es auch bereits als Mittelwert über alle vorkommenden Arten des Zusammenstoßes, und da dieser Mittelwert identisch ist mit dem für den Fall *A* geltenden entsprechenden Wert, $u' = u \mu$ [Gl. (8a)], so fällt auch der Wert der Wanderungsgeschwindigkeit identisch aus. Es ist also:

$$(69) \quad \omega_C = \omega_A.$$

Fall D: Senkrecht Abgehen der Moleküle bei nichtrotierendem Partikel.

143. Die bei der Aufnahme des Mediumsmoleküls in das Partikel auftretende Geschwindigkeitsänderung des letzteren ist hier dieselbe wie im vorigen Falle, nämlich von u auf $u' = \mu u$; jedoch kommt nun außerdem — wie im vorigen Abschnitt unter *D* überlegt — auch beim Wiederabgehen des Moleküls vom Partikel noch eine wirksame Geschwindigkeitsänderung hinzu, wobei wir annehmen, daß die bei der Aufnahme verlorene lebendige Kraft beim Abgehen vollständig wieder ersetzt wird (vgl. 127). Es sind die lebendigen Kräfte:

Des Partikels vor der Aufnahme des Moleküls $\frac{M_t u^2}{2}$,

nachher $\frac{M_t \mu^2 u^2}{2}$,

des Moleküls vor der Aufnahme ins Partikel 0,

nachher $\frac{M \mu^2 u^2}{2}$,

insgesamt also vor der Aufnahme $\frac{M_t u^2}{2}$,

nachher $\frac{(M_t + M) \mu^2 u^2}{2} = \frac{M_t \mu u^2}{2}$.

Der Verlust an lebendiger Kraft bei der Aufnahme ist also:

$$\frac{M_t u^2}{2} (1 - \mu),$$

und diesem Verlust soll die Zunahme beim Abgehen gleich sein. Um letztere zu berechnen, brauchen nur Geschwindigkeiten relativ zum Schwerpunkt der Gesamtmasse $M_t + M$ betrachtet zu werden. Diese Geschwindigkeiten sind vor dem Abgehen Null, nachher seien sie V beim Partikel und v beim Molekül, beide zentral und vom Gesamtschwerpunkt weg gerichtet. Die Zunahme der lebendigen Kraft ist also:

$$\frac{M_t V^2}{2} + \frac{M v^2}{2},$$

wonach die gestellte Bedingung für V und v ist:

$$(70) \quad M_t V^2 + M v^2 = M_t u^2 (1 - \mu).$$

Außerdem muß für das Abgehen des Moleküls das Schwerpunktsprinzip gelten:

$$(71) \quad M_t V + M v = 0.$$

Aus (70) und (71) findet man:

$$V = u(1 - \mu) \text{ und } v = u\mu.$$

Es erhält also das Partikel beim Abgehen des Moleküls den Geschwindigkeitszuwachs $u(1 - \mu)$ in Richtung seines Radius, wovon beim Auftreffwinkel α die Komponente in Richtung von u , d. i. in Wanderungsrichtung, $u(1 - \mu)\cos\alpha$ ist. Dieser Zuwachs ist der ursprünglichen Geschwindigkeit u , welche zur Aufnahme des ruhenden Moleküls geführt hat, entgegen gerichtet. Es wird also die in Wanderungsrichtung genommene Geschwindigkeit, welche nach der Aufnahme des Moleküls μu ist, nach dem Wiederabgehen des Moleküls $\mu u - u(1 - \mu)\cos\alpha$ sein.

144. Hiervon ist noch das Mittel über alle vorkommenden Auftreffwinkel α , je nach ihrer Häufigkeit, zu nehmen. Dabei kommt es, wie man sieht, nur auf den Mittelwert von $\cos\alpha$ an, und dieser ergibt sich als Resultat einer einfachen Integration zu $\frac{2}{3}$. Es ist also die gesamte Geschwindigkeitsänderung des Partikels in Kraftrichtung im Mittel über alle vorkommenden Arten des Zusammenstoßes mit einem ruhenden Molekül — dessen Wiederabgehen einbegriffen — im Falle D

$$\text{von } u \text{ auf } \mu u - \frac{2}{3}(1 - \mu)u = u \cdot \frac{5\mu - 2}{3},$$

und der für diesen Fall charakteristische, diese Änderung bestimmende Faktor ist also:

$$(72) \quad \mu'' = \frac{5\mu - 2}{3}.$$

145. Mittels dieses Faktors erhält man zunächst die Wanderungsgeschwindigkeit ohne Berücksichtigung der molekularen Ungleichheiten und des Einflusses der molekularen Bewegung auf die Stoßverluste, indem man ihn in Gl. (61) an Stelle des für den dortigen Fall geltenden Faktors μ' setzt:

$$(73) \quad [\omega]_D = \frac{1}{2} \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1 + 5\mu}{5\sqrt{\mu}}.$$

146. Ebenso ergibt sich mittels μ'' der vollständige Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit analog Gl. (63) und (64):

$$(74) \quad \left\{ \begin{aligned} \omega_D &= \frac{3}{3 + \mu} b \left[\frac{1}{2} \frac{\bar{\tau}^2}{\bar{\tau}} + \frac{\mu''}{1 - \mu''} \bar{\tau} \right] \\ &= \frac{3}{3 + \mu} \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1}{2\sqrt{\mu}} \left[(1 - \mu) \frac{\bar{\tau}^2}{\bar{\tau}} + \frac{10\mu - 4}{5} \bar{\tau} \right], \end{aligned} \right.$$

was auch geschrieben werden kann:

$$(75) \quad \omega_D = \frac{3}{3 + \mu} \Omega'' \mu [\omega]_D,$$

wenn man — mit Einführung der Werte $\bar{\tau} = \bar{\tau}_b / [\tau] = 1$ und $\bar{\tau}^2 = \bar{\tau}_b^2 / [\tau]^2 = 8/\pi$ [Gl. (51)] — setzt:

$$(76) \quad \Omega''_{\mu} = \frac{5(1 - \mu)}{5\mu + 1} \frac{8}{\pi} + \frac{10\mu - 4}{5\mu + 1} \cdot 1)$$

147. Insofern der Fall D nur für große Partikel in Betracht kommt (vgl. Abschn. 5), für welche μ sehr nahe 1 ist, ist Hauptresultat in diesem Falle die Sondergleichung²⁾

$$(77) \quad \omega_{D (\mu=1)} = \frac{9}{20} \frac{K}{D \pi s^2 W},$$

oder auch

$$(78) \quad \omega_D = \frac{3}{5} \omega_A.$$

Abschnitt 7. Zusammenfassendes aus den Abschnitten 1–6 über die gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln.

148. Wir haben im 5. Abschnitt unter A, B, C, D vier verschiedene Fälle für die Wechselwirkung zwischen wandern-

1) Ω''_{μ} folgt auch aus der Gleichung für Ω_{μ} [Gl. (8)], wenn man μ durch μ'' ersetzt.

2) Es ist $\Omega_1'' = 1$, $\Omega_{0.9}'' = 1,14$.

dem Partikel und Mediummolekülen betrachtet und haben im 6. Abschnitt die zugehörigen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln sowohl unter vereinfachenden Bedingungen (Werte $[\omega]$) als auch mit Berücksichtigung sämtlicher ersichtlich mitwirkenden Umstände entwickelt (Werte ω). Dabei haben sich keine sehr großen Unterschiede in den Resultaten ergeben; dieselben stehen äußerstenfalls nur im Verhältnis 3:5 voneinander ab. Der am extremsten liegende Fall *D* betrifft aber nur sehr große Partikel und liegt schon deshalb fast außerhalb des Gültigkeitsbereichs der gaskinetischen Formeln. Im übrigen stimmen die Fälle *A* und *C* vollkommen miteinander überein und *B* weicht nur im Verhältnis 4:3 davon ab. Da die betrachteten Fälle alle bisher durch die Erfahrung angezeigten Möglichkeiten der genannten Wechselwirkung zwischen sich nehmen, so kann hiernach behauptet werden, daß unsere gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln für alle Fälle innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches (vgl. Abschn. 8) ausreichen, um die Wanderungsgeschwindigkeit in genügend brauchbarer Annäherung auch dann zu berechnen, wenn die Oberflächenbeschaffenheit des Partikels nicht genau bekannt ist. Ebenso wird man auch umgekehrt aus beobachteten Wanderungsgeschwindigkeiten bei bekannter Kraft mit genügender Sicherheit den Partikelradius ($R = s - r$) berechnen können.

Dabei ist zu beachten, daß die Masse des Partikels keine wesentliche Rolle spielt, daß sie also auch nicht genau bekannt zu sein braucht, sobald es nur sicher steht, daß sie nicht etwa kleiner als Mediumsmolekülmasse ist, daß also nicht z. B. freie Elektronen vorliegen. Ist letzteres erst ausgeschlossen¹⁾, so kann in sukzessiver Annäherung aus vorläufig (mit roh geschätzter Masse) berechnetem Partikelradius bei genügender Kenntnis der materiellen Beschaffenheit des Partikels die Masse

1) Die Unterscheidung zwischen freien Elektronen und materiellen Partikeln irgendwelcher Größe ist durch probeweise Berechnung des Partikelradius mittels angenommener Werte von μ immer leicht zu treffen, sobald nur etwa intermittierend freie Elektronen ausgeschlossen sind. Liegt der letztere Fall vor, so muß die Natur der mitwirkenden Elektrizitätsträger bekannt sein, um dann die in Teil I und II entwickelten Formeln zu benutzen, welche mit besonderer Berücksichtigung der wechselnden Zustände entwickelt sind. (Vgl. auch die Zusammenstellung, Abschn. 10.)

desselben so weit genau ermittelt werden, daß damit der richtige Wert des Radius berechenbar wird.¹⁾

149. Die angenäherte Unabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Partikelmasse — falls diese nur nicht viel kleiner ist als die Molekülmasse des Mediums — war übrigens schon aus meiner ersten Veröffentlichung über den Gegenstand klar hervorgegangen (a. a. O. 1900; vgl. die Fälle ω_a , ω_b , ω_c dort, S. 313, 314), und dieses Resultat ist dann auch öfter hervorgehoben worden als im Gegensatz stehend zu den Resultaten anderer Autoren, die später Wanderungsgeschwindigkeitsformeln von nur so grober Annäherung in Gebrauch gesetzt haben — Langevin, J. J. Thomson²⁾ —, daß nicht einmal dieser Hauptumstand der genannten Massenabhängigkeit erkennbar wurde, sondern im Gegenteil die Wanderungsgeschwindigkeit ebensosehr von der Masse als vom Radius des Partikels abhängig erschien. Beispiele der Fehlschlüsse und Widersprüche, zu welchen die Anwendung dieser — in solcher Beziehung am treffendsten als falsch zu bezeichnenden — Formeln geführt haben, habe ich bereits angegeben.³⁾

1) Das Resultat wird in diesem Falle unbekannter Partikelmasse um so genauer, je größer das Partikel nach Masse und Radius ist. Bei Partikeln, die nur ebenso groß sind als die Mediumsmoleküle oder kleiner, wird die Genauigkeit um so mangelhafter, je weniger ein Zusammenhang zwischen Masse und Radius des Partikels sichersteht.

2) Es sind hier die ursprünglich von diesen Autoren (1903 bis 1906) angegebenen Formeln gemeint, die große Verbreitung gefunden haben und noch heute in Lehr- und Handbüchern eine Rolle spielen. Erst noch später haben auch diese Autoren ihre Gleichungen auf bessere Massenberücksichtigung eingerichtet (J. J. Thomson 1909, Langevin 1905; siehe die Zitate in den Noten zu Gl. [80] und [81]). Daß die dabei von Herrn Langevin gleichzeitig vorgenommene Einführung von Fernkräften nicht als Fortschritt erscheinen kann, wurde bereits oben auseinandergesetzt (Abschn. 5).

3) Vgl. Teil I, S. 395, Fußnote 2 u. S. 402, Fußnote 2, auch bereits A. Becker, Ann. d. Phys. **36**, S. 218, Fußnote. Vom Gebrauch dieser Formeln kommt auch offenbar der heute noch sehr übliche, unter Umständen irreführende Ausdruck „schwere“ Träger („Ionen“), wo man langsam wandernde, also *große* Träger meint und in Wirklichkeit auch nur über die Größe, nicht über die Masse direkt orientiert ist. Wirklich schwere Träger, die kleinen Radius haben, wie z. B. Cs- oder RaA-Atome, würden nach dieser Namengebung als „leicht“ zu bezeichnen sein, da sie schnell wandern, eine Bezeichnung, die so zutreffend ist, wie jene Formeln.

150. Alle unsere Resultate sind — mittels ausdrücklich angegebener mechanischer Prinzipien — *aus den Grundvorstellungen* der kinetischen Gastheorie hergeleitet; sie sind deshalb — wenn nicht Fehler in der Herleitung gefunden werden — ohne weiteres als ebenso zutreffend anzusehen, als diese Grundvorstellungen und Prinzipien zutreffend sind. Ein anderer, neuerdings bevorzugter Weg der Herleitung gaskinetischer Wanderungsgeschwindigkeitsformeln beruht auf der *Anknüpfung an die bereits vorhandenen Diffusionsformeln* der kinetischen Gastheorie. Die Möglichkeit dieser Anknüpfung lag bereits bei C. Maxwells Behandlungsweise der Diffusion unmittelbar vor¹⁾, und es ist auch ohne weiteres leicht einzusehen, daß ein Zusammenhang bestehen muß zwischen der Geschwindigkeit der Ausbreitung einer fremden Molekülsorte in einem Gase vermöge ihres Partialdruckgefälles einerseits (Diffusion) und vermöge einer äußeren Kraft andererseits (Wanderung). Die Herstellung des Zusammenhangs ist aber, wenn man exakte Durchführung verlangt, nicht so einfach, als angenommen worden ist. Es wird bei Anwendung der Gleichung

$$(79) \quad \omega = \Delta N \frac{K}{P},$$

auf welche man sich dabei stützt (Δ = Diffusionskoeffizient der Partikel im Medium, P = Druck des gasförmigen Mediums), übersehen, daß beim Wanderungsgeschwindigkeitsproblem beschleunigte Bewegung des Partikels längs seiner freien Wege vorliegt, während beim Diffusionsproblem die Bewegung gleichförmig ist.²⁾

Unter den neueren Autoren, die diesen Weg über die Diffusion verfolgt haben, findet man Herrn Townsend³⁾ hervorgehoben mit dem Anschein besonders exakter Gültigkeit seiner

1) C. Maxwell, Phil. Mag. (4) 19. S. 19. 1860; Coll. Papers 1. S. 392. — Selbstverständlich lag das Wanderungsgeschwindigkeitsproblem an sich zur damaligen Zeit noch außer Gesichtsfeld; es wird daher auch bei Maxwell nicht behandelt, sondern es werden nur die Kräfte betrachtet, die durcheinander diffundierende Gasmassen aufeinander ausüben.

2) Vgl. hierüber Herrn H. F. Mayers in diesen Annalen nachfolgende Arbeit, betreffend Herrn Langevins ebenfalls von der Diffusionstheorie ausgehende Behandlung des Wanderungsgeschwindigkeitproblems.

3) S. P. Townsend, Proc. Roy. Soc. 86. S. 197. 1912.

Resultate.¹⁾ Es ist hierzu — ganz abgesehen von der soeben hervorgehobenen feineren Schwierigkeit — das Folgende zu bemerken: 1. Herr Townsend leitet die Wanderungsgeschwindigkeit zuerst ohne Berücksichtigung der aufhäufenden Wirkung der Trägheit des Partikels ab und sucht diese Vernachlässigung dann durch Hinzufügung eines Zusatzgliedes zur freien Weglänge des Partikels auszugleichen. Sein Resultat ohne Berücksichtigung der Trägheit ist identisch mit der älteren Formel von Herrn Langevin (1903), ist also für $\mu = 1$ (größere Partikel) ebenso grundfalsch als diese Formel²⁾; für andere Werte von μ ist sie aber ebenfalls nicht voll zutreffend, z. B. für $\mu = 0$ (freie Elektronen) im Verhältnis 1,273:1 zu klein, da nur die Ungleichheiten der Weglängen, nicht die der Geschwindigkeiten berücksichtigt werden. 2. Durch Berücksichtigung der Trägheit in der angegebenen Weise gelangt Herr Townsend zu einer Formel, welche zwar nicht für $\mu = 1$, jedoch für $\mu = 0$ (freie Elektronen) grundfalsche Resultate gibt (im Verhältnis 1:0 zu klein). Angenähert richtig sind die Resultate für $\mu = \frac{1}{2}$ und $\mu = 1$ (molekulare und größere Partikel), jedoch die Annäherung ist nicht besser als die meiner 12 Jahre älteren Formel (a. a. O. 1900), die aber außerdem auch bei $\mu = 0$ brauchbar ist (vgl. die folgende Zusammenstellung). Ein Fortschritt gegenüber bereits Vorhandenem ist auch sonst in Herrn Townsends Arbeit nicht zu erkennen; auch sein Ergebnis, daß die Berücksichtigung der Weglängengleichheiten einen Faktor 2 zur Wanderungsgeschwindigkeit liefere, findet sich bereits in Herrn Langevins soeben erwähnter Arbeit von 1903, ist aber keineswegs allgemein gültig, sondern darf nur auf freie Elektronen ($\mu = 0$) bezogen werden.³⁾

151. Die folgende Zusammenstellung (Tab. III) gibt eine Vergleichung der Wanderungsgeschwindigkeitsformeln verschiedener Autoren und zeigt, in welchem Maße die im vorliegenden kenntlich gemachten Mängel der betreffenden Ableitungen⁴⁾

1) Vgl. E. Marx, „Handbuch der Radiologie“ Bd. IV, S. 719. 1917.

2) Vgl. die Fußnote zur Gl. (81).

3) Denn es ist der von uns entwickelte Faktor Ω_μ , welcher hierüber Auskunft gibt, von μ abhängig (vgl. Abschn. 1). Für $\mu = 0$ ist $\Omega_\mu = 8/\pi = 2.546$ (nicht 2, weil in Ω_μ auch die Berücksichtigung der Geschwindigkeitsungleichheiten einbegriffen ist; für $\mu = 1$ ist $\Omega_\mu = 1$).

4) Zu Langevin vgl. auch besonders Herr H. F. Meyers in diesen Annalen nachfolgende Arbeit.

Tabelle III.

Faktoren zur Richtigstellung der Wanderungsgeschwindigkeitsformeln.

Formel von:		Faktoren			
		Allgemein: ($\mu = \frac{M_i}{M_i + M}$ beliebig)	$\mu = 0$ (Elektronen)	$\mu = 1/2$ (Moleküle)	$\mu = 1$ (große Partikel)
Lenard 1900	$\frac{\omega}{[\omega]} =$	$\frac{3 \Omega_\mu}{3 + \mu}$	2,546	1,30	$\frac{3}{4}$
J. J. Thomson 1906 (= Drude 1900)	$\frac{\omega}{\omega_{Th}} =$	$\frac{3 \Omega_\mu}{3 + \mu} \frac{1 + \mu}{1 - \mu}$	2,546	3,9	∞
Langevin 1905 (mit Fortlassung der Fernkräfte)	$\frac{\omega}{\omega_{Lv}} =$	$\frac{2 \Omega_\mu}{3 + \mu} (1 + \mu)$	1,69	1,3	1
Townsend 1912	$\frac{\omega}{\omega_{Td}} =$	$\frac{3 \Omega_\mu}{3 + \mu} \frac{1 + \mu}{2 \mu}$	∞	1,67	$\frac{3}{4}$

in den Endresultaten zum Vorschein kommen. Es wird in allen verglichenen Formeln der Fall vollkommen elastischen Stoßes glatt kugelförmiger Massen (Fall A) vorausgesetzt. Besonders berücksichtigt sind in unserer Zusammenstellung: die Formel von Herrn J. J. Thomson (ω_{Th}), weil sie die meist bekannt gewordene und benützte ist, die neuere Formel von Herrn Langevin (1905) (ω_{Lv}), weil sie — wohl wegen der weitausholenden Ableitung, an welche sie geknüpft ist — als besonders vollkommen hingestellt worden ist, die Formel von Herrn Townsend (ω_{Td}), weil die Behandlung des Problems durch diesen Autor neuerdings in einem umfassenden Handbuch in den Vordergrund gestellt wird, endlich meine Formel von 1900 ($[\omega]$), weil sie die älteste von brauchbarer Annäherung ist. Es sind dies auch gleichzeitig die am meisten voneinander verschiedenen Formeln; andere bekannt gewordene Formeln — Langevin 1903¹⁾, J. J. Thomson 1909²⁾, Wellisch 1909³⁾

1) Vgl. Fußnote zur Gl. ω_{Lv} .

2) J. J. Thomson, Cambr. Phil. Soc. 15. S. 375. 1909. Es ist dies eine Verbesserung der gewöhnlich unter dem Namen von J. J. Thomson verbreiteten Formel ω_{Th} (vgl. die Fußnote zu dieser).

3) Wellisch, Phil. Trans. 209. S. 249. 1909. Siehe über diese Formel die Fußnote zur Gl. ω_{Lv} .

Reinganum 1910 und 1912¹⁾ — bieten nichts wesentlich Abweichendes und ändern nichts an den am Schlusse dieses Abschnittes zu machenden allgemeinen Bemerkungen; wir betrachten sie in den Fußnoten.

Es ist:

$$(80) \text{ (J.J. Thomson 1906) } \omega_{Th} = \frac{1}{2} \frac{K L_t}{M_t W_t} = \frac{1}{2} \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}},$$

übrigens nur eine Wiederholung der älteren, historisch schätzbaren Formel von Drude (1900²⁾);

$$(81) \text{ (Langevin 1905) } \omega_{Lv} = \frac{3}{4} \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1}{\sqrt{\mu}} \text{ 3);}$$

1) M. Reinganum, Dtsch. Phys. Ges. 12. S. 1034. 1910; Phys. Zeitschr. 12. S. 575 u. 666. 1911; Ann. d. Phys. 38. S. 649. 1912. Vgl. dazu die Fußnote zur Gl. ω_{Lv} .

2) Vgl. die Fußnote zur Einleitung des Vorliegenden. Obiges ist die gewöhnlich zitierte und benutzte „Formel von J. J. Thomson“. Ein Eingehen auf ihren Ursprung habe ich nirgends vorgefunden; sie wird in der englischen und in der deutschen Literatur meist als „wohlbekannt“ angegeben, was an sich schon anzeigt, daß man versäumt hat, ihre Ableitung oder das Datum ihrer ersten Veröffentlichung einzusehen (man würde sonst auch bemerkt haben, auf wie schlechten Füßen die Formel sachlich wie historisch steht). Im „Handbuch der Radiologie“ (Bd. IV, S. 718) wird J. J. Thomson, „Cond. of El. thr. Gases“, 1. Aufl. als Quelle zitiert (Cambr. 1903); ich habe aber nicht finden können, daß das zutrefte. Vielmehr findet sich die Formel erst in der zweiten Auflage dieses Werkes (Cambr. 1906, S. 74), und da sie dort ohne weitere Zitate erscheint, muß wohl 1906 als das Ursprungsjahr dieser „Formel von J. J. Thomson“ angesehen werden, wie es oben geschehen ist. Die Formel vernachlässigt nicht nur die molekularen Ungleichheiten und anderes, sondern auch vollständig die aufhäufende Wirkung der Trägheit; letzteres ist ihr größter Mangel (vgl. Teil I, Fußnote 2, S. 402). Daß Herr J. J. Thomson nachträglich (Cambr. Phil. Soc. 15. S. 375. 1909) eine verbesserte Formel abgeleitet hat, wurde bereits oben erwähnt; dieselbe leistet jedoch immer noch weniger als meine Formel von 1900, und sie ist daher, da sie dabei so viel später erschien, im obigen nicht weiter berücksichtigt.

3) Die Formel folgt aus den auf S. 272. 250. 266 oder S. 281 des Originals (Ann. de Chim. et de Phys. [7] 5. 1905) angegebenen Gleichungen, wenn man die Fernkräfte wegläßt. Letzteres ist jedenfalls notwendig, um die Vergleichung mit den anderen Formeln treffend zu machen, außerdem aber auch deshalb, weil die Fernkräfte nicht der Wirklichkeit entsprechen (vgl. Abschn. 5, Fall E). Die obige Gleichung stimmt übrigens auch überein mit dem, was im „Handb. der Radiologie“, Bd. IV.

$$(82) \text{ (Townsend 1912)} \quad \omega_{Td} = \frac{K L_t}{M W_t} = \frac{K}{D \pi s^2 W} \sqrt{\mu}^{-1},$$

was übrigens für $\mu = 1$ identisch ist mit meiner für diesen Fall geltenden Spezialformel ω_c (a. a. O. 1900, S. 314);

$$(\text{Lenard 1900}) \quad [\omega] = \frac{1}{2} \frac{K L_t}{M_t W_t} \frac{1+\mu}{1-\mu} = \frac{1}{2} \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1+\mu}{\sqrt{\mu}}$$

[vgl. Gl. (1)].

Durch Quotientenbildung mit dem durch Gl. (21) oder (52) gegebenen Ausdruck für ω erhält man die in Tab. III (vv. S.) angegebenen Faktoren, die zu den Wanderungsgeschwindigkeitsangaben der verschiedenen Autoren zu setzen sind, damit sie mit unserer, alle Verfeinerungen enthaltenden Angabe (ω) zur Übereinstimmung kommen.

152. Man sieht hieraus, daß keine der bisherigen Formeln nach den Ergebnissen unserer Untersuchung als ganz richtig gelten kann, daß aber in bezug auf die erreichte Annäherung sehr große Unterschiede zwischen den verschiedenen Formeln vorhanden sind. In Sonderfällen richtige Resultate (Faktor = 1) geben meine Formel von 1900 (für einen μ -Wert

S. 718 (unten) 1917, als Resultat der „am vollkommensten von Langevin durchgeführten Rechnung“ angegeben wird. Über die Mängel von Herrn Langevins Ableitung siehe besonders H. F. Mayer (in diesen Annalen folgend). Formeln von Reinganum (1910 und 1912, oben bereits erwähnt) bieten nur wieder dasselbe wie ω_{Lv} ; nur die — doch wegzulassenden — Fernkräfte sind teilweise in mathematisch veränderter Form behandelt.

Eine ältere Formel von Herrn Langevin (Ann. de Chim. et de Phys. 28. S. 317. 1903) ergibt $2\omega_{Th}$. Sie berücksichtigt nur die Weglängenungleichheiten, nicht die Geschwindigkeitsungleichheiten (vgl. das oben Vorhergehende) und besonders auch nicht die Aufhäufung durch Trägheit; sie ist daher für $\mu = 1$ (größere Partikel) ebenso grundfalsch wie ω_{Th} (für andere Werte von μ ebenfalls nicht voll zutreffend) und daher hier nicht weiter berücksichtigt.

Identisch mit dieser älteren Formel von Herrn Langevin, also ebenfalls nur $= 2\omega_{Th}$ ist auch der von Hrn. Wellisch abgeleitete Ausdruck (a. a. O. 1909), wenn man die in ihm enthaltenen, willkürlich angenommenen Fernkräfte wegläßt (die Dielektrizitätskonstante $K = 1$ setzt).

1) S. P. Townsend, Proc. Roy. Soc. 86. S. 197. 1912. Es ist dies die mit Berücksichtigung der aufhäufenden Wirkung der Trägheit abgeleitete Formel. Herrn Townsends Resultat ohne diese Berücksichtigung ist identisch mit der älteren Formel von Herrn Langevin (1903, vgl. vorige Fußnote) $= 2\omega_{Th}$ und ist daher hier nicht weiter berücksichtigt.

zwischen $\frac{1}{2}$ und 1), die Langevinsche von 1905 (für $\mu = 1$) und die Townsendsche von 1912 (für einen μ -Wert zwischen $\frac{1}{2}$ und 1). Vollkommen, auch der Größenordnung nach falsche Resultate (Faktor $= \infty$) gibt die Formel von J. J. Thomson für μ nahe 1 und die von Townsend für μ nahe 0. Für alle Fälle in praktisch guter Annäherung richtig ist meine Formel von 1900 und die Langevinsche von 1905, letztere bei Fortlassung der Fernkräfte.

Verfolgt man die zeitliche Entwicklung des Gegenstandes, so sieht man, daß im allgemeinen die neueren Formeln keine wesentlich bessere Annäherung bedeuten als meine alte von 1900 — teilweise ganz das Gegenteil —; als ein Fortschritt, für gewisse Fälle wenigstens, kann überhaupt nur die Formel von Langevin (1905) bezeichnet werden, aber auch nur dann, wenn man die Fernkräfte aus ihr wegläßt. Es erscheint unter diesen Umständen — mit Rücksicht auf den gegenwärtigen Stand der Literatur — nützlich, vor den geschehenen, sowie vor künftigen Anwendungen derjenigen zahlreichen hier genügend bezeichneten Wanderungsgeschwindigkeitsformeln, welche ganz unzutreffende Resultate geben können, aber doch große Verbreitung gefunden haben, schließlich noch ausdrücklich zu warnen.

Die wesentlichste bisherige Anwendung der Formeln ist die zu Schlüssen auf die Größe von Elektrizitätsträgern in Gasen und auf das Verhalten von freien Elektronen in Flammen sowie in kalten Gasen. Man findet hierauf bezügliche, mittels genügend richtiger Formeln aus einwandfreien experimentellen Daten hergeleitete Resultate in Teil II des Vorliegenden¹⁾ und in der Abhandlung „Über Elektronen und Metallatome in Flammen“²⁾ zusammengestellt. Die im vor-

1) Ann. d. Phys. 41. S. 87—96 (Elektrizitätsträger in gewöhnlichen Gasen) und S. 60—67 (freie Elektronen in N_2 , A), 1913.

2) Heidelb. Akad. 1914, Abschnitt 17. Es ist dort nur der Zahlenwert der Rekombinationskonstante als unsicher zu betrachten. Daß die dort angenommenen Werte dieser Konstante auch einen Rechenfehler enthalten (wie bereits ebendort 1917, Abschnitt 5. S. 12. Note 16 anerkannt), ist von wenig Belang, da die experimentellen Daten zur richtigen Ermittlung der Konstante bisher doch noch zu unsicher sind. Stark beeinflußt von der Unkenntnis der Rekombinationskonstante können be-

liegenden hinzugefügten Verfeinerungen ändern nichts an den dort bereits mitgeteilten Schlüssen. Die Zahlenresultate im einzelnen betreffend würden, nach Gl. (52) berechnet, die Radien der gewöhnlichen Elektrizitätsträger in nebelkernfreier Luft bei der Wanderungsgeschwindigkeit von 1 bis 2 cm sec⁻¹/Volt cm⁻¹ 7 bis 5·10⁻⁸ cm sein (statt 11 bis 7 in Teil II. S. 91), entsprechend 5- bis 3fachem Luftmolekülradius; monomolekulare Träger je eines Elementarquants in Luft würden die Wanderungsgeschwindigkeit 14,8 cm sec⁻¹/Volt cm⁻¹ haben¹⁾; freie, dauernd reflektierte, gas theoretisch bewegte Elektronen in der Bunsenflamme 47000 cm sec⁻¹/Volt cm⁻¹ [statt 74000 a. a. O. 1914, S. 19²⁾]

Abschnitt 8. Über die Gültigkeitsbereiche der Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen und über ihren gegenseitigen Anschluß.

153. Wir untersuchen hier außer den in den vorhergehenden Abschnitten betrachteten gaskinetischen Lösungen des Wanderungsgeschwindigkeitsproblems auch die hydrodynamischen Lösungen, besonders in der Absicht, den bisher vermißten gegenseitigen Anschluß dieser Lösungen verschiedenen Ursprungs nachzuweisen.

Es bedeuten K wieder die treibende Kraft, η die Konstante der inneren Reibung des Mediums, R den Partikelradius. Die Wanderungsgeschwindigkeit ω verstehen wir mit Indexen g, h, A, B, C, D , um gaskinetische, hydrodynamische, bzw. für die verschiedenen Stoßfälle $A-D$ (vgl. Abschnitt 5) geltende Lösungen zu unterscheiden.

sonders die Zahlenresultate über die Größen der Kerne der Bunsenflamme sein (Tab. VI a. a. O.); alle allgemeinen Schlüsse bleiben aber davon unberührt. Vgl. hierzu auch den Artikel über Elektrizitätsleitung in Flammen von A. Becker in Grätz' Handbuch, Bd. III (z. Zt. im Druck).

1) Die in der Tab. VI, Teil II, S. 92 angegebenen kleinsten, bisher mit Sicherheit beobachteten Träger in gewöhnlichen Gasen sind demnach — wie dort bereits geschlossen und näher ausgeführt — nicht monomolekular, sondern bereits in Anlagerung begriffen.

2) Es war dort nach erster Berechnung $\Omega_\mu = 4$ gesetzt, während, wie im vorliegenden eingehend gezeigt, für freie Elektronen $\Omega_\mu = 2,546$ ist.

Gültigkeitsbereich der Stokes-Kirchhoffschen Gleichung.

154. Diese Gleichung¹⁾:

$$(83) \quad \omega = \frac{K}{6\pi\eta R},$$

ist nach der Seite der kleinen²⁾ Kugelradien R beschränkt durch ihre Herleitung aus den hydrodynamischen Grundgleichungen, welche das Medium bis zu beliebig kleinen Volumenelementen als homogen behandeln, während es in Wirklichkeit molekulare Struktur hat. Letzteres hat die Folge, daß die in den Gleichungen vorkommenden, stetig verlaufenden Geschwindigkeitsgefälle nur so lange der Wirklichkeit entsprechen können, als merkliche Geschwindigkeitsänderungen längs Strecken von der Größenordnung der freien Weglängen der Mediumsmoleküle nicht vorkommen. Denn diese freien Weglängen sind Strecken, welche von den Molekülen ohne jede Geschwindig-

1) G. Stokes, Cambr. Phil. Trans. 9. S. 8. 1850. G. Kirchhoff, „Vorlesungen über Mechanik“ (1. Aufl. 1876). Die Gleichung wird wohl mit Recht nach diesen beiden Autoren benannt, da Stokes ihr Urheber ist und Kirchhoff wohl zuerst bei uns eingehend mit ihr sich beschäftigt hat. Sie wird manchmal neuerdings auch als Einsteinsche Gleichung bezeichnet, was aber doch nicht leicht einfach begründbar erscheint.

2) Nach der Seite der *großen* Radien ist die Gültigkeit der Gleichung durch die Bedingung $R \ll \eta/\omega D$ begrenzt (Rayleigh, Phil. Mag. 26. S. 365. 1893). Bei größeren Radien, das ist nicht verschwindendem Werte von $R \omega D/\eta$, treten Wirbelbewegungen auf, und der Widerstand K wird proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit v und dem Quadrat des Radius R . Der Übergang zu diesem Fall — welcher außerhalb des Rahmens unserer gegenwärtigen Betrachtungen liegt — ist in einer Arbeit von A. Becker, „Über den Luftwiderstand“ behandelt (Ann. d. Phys. 24. S. 823 u. 863. 1907), woselbst auch zugehörige Literatur angegeben ist. Von neueren Arbeiten hierüber sei genannt H. D. Arnold (Phil. Mag. 22. S. 755. 1911), worin gezeigt wird, daß bei Medien, wie Wasser und Ölen, $R < 0,6 \eta/v D$ für die Gültigkeit von Gl. (83) genügt.

Die Bewegung *flüssiger Massen* verschiedener Größe (Nebel- und Regentropfen) in Gasen, wobei der Übergang von wirbelfreier zu wirbelnder Bewegung des Mediums ebenfalls eine Rolle spielt, aber auch noch Besonderheiten des flüssigen Aggregatzustandes auftreten, habe ich früher experimentell und theoretisch behandelt (Ann. d. Physik 30. S. 224 bis 231. 1887 und „Über Regen“, Metereol. Zeitschr. 1904. S. 249); die Resultate sind von anderen Autoren bestätigt worden (Mache 1908, Reinganum 1910).

keitsänderung durchlaufen werden, die also überhaupt nicht Sitz von stetig verlaufenden Geschwindigkeitsgefällen sein können. Da nun die Geschwindigkeitsgefälle in der Umgebung einer im reibenden Medium bewegten Kugel nach den Angaben der Hydrodynamik selbst, sowie auch nach direkter Erfahrung, auf Strecken von der Größenordnung des Kugelradius R sich verteilen, so daß auf eine Strecke von dieser Größenordnung sehr große Geschwindigkeitsunterschiede kommen, so sieht man, daß die *Gültigkeit der auf das Kugelproblem angewandten hydrodynamischen Gleichungen, also auch der Gl. (83) an die Bedingung gebunden ist, daß der Kugelradius R sehr groß sein müsse gegenüber der freien Weglänge L der Mediumsmoleküle, oder also an die Bedingung $R \gg L$ oder $L/R \ll 1$.¹⁾*

Gültigkeitsbereich der Erweiterung von Cunningham und Mac Keehan.

155. Ist die vorstehende Bedingung nicht erfüllt, was bei sehr kleinen Kugeln eintritt, so muß die Bewegung der Mediumsmoleküle an der Kugeloberfläche, wo die größten Geschwindigkeitsgefälle vorkommen, besonders betrachtet werden. Dies ist von Herrn Cunningham durchgeführt worden²⁾ mit dem Resultat des Hinzutretens eines Faktors zum Stokes-Kirchhoffschen Ausdruck, so daß

$$(84) \quad \omega_h = \frac{K}{6\pi\eta R} \left(1 + A \frac{L}{R}\right) \text{ wird,}$$

worin A ein zwischen 1 und 2 gelegener Zahlenkoeffizient ist.

Man sieht, daß man bei $L/R \ll 1$ wieder zur Stokes-Kirchhoffschen Gleichung zurückkommt, wie es dem Vorhergehenden nach sein muß. Bei sehr kleinen Kugelradien dagegen gewinnt der Zusatzfaktor steigenden Einfluß, und zwar

1) In flüssigen Medien ist $L < \lambda$ (s. 170), es reicht demnach hier die gefundene Gültigkeitsgrenze sehr weit nach der Seite der kleinen Partikelradien hin, weshalb die oben nächst zu besprechende Erweiterung [Gl. (84)] in Flüssigkeiten auch nicht wesentlich in Betracht kommt. Vgl. übrigens Abschnitt 9.

2) Cunningham, Proc. Roy. Soc. 83. S. 357. 1910. Die Rechnung verläuft dort nach ähnlichen Prinzipien wie in meiner gaskinetischen Ableitung der Wanderungsgeschwindigkeiten a. a. O. 1900; vgl. übrigens die Note 4 zur vierten Seite der Einleitung (diese Annalen 60. S. 332. 1919).

ist dies — wie die bereits in der Einleitung erwähnten Versuche der Herren Mac Keehan und Silvey an Wachs- bzw. Quecksilberkügelchen gezeigt haben — im richtigen, der Wirklichkeit entsprechenden Maße der Fall, wenn man dem Koeffizienten A den Wert 1,00 oder 1,03 erteilt.¹⁾ Dabei entspricht nach Herrn Cunninghams Rechnungsweise ein solcher Wert von A — genau sollte das $A = 1,05$ sein — der Annahme, daß die Mediumsmoleküle, welche die Kugeloberfläche getroffen haben, sie in Richtung der Oberflächennormale wieder verlassen, also dem in Abschnitt 5 eingehend erläuterten Fall $D^2)$, wogegen bei Gleichheit von Einfall- und Reflexionswinkel der Moleküle (Fall A) $A = 1,5$ sein sollte³⁾ und bei gleicher Wahrscheinlichkeit jeder Richtung für die weggehenden Mediumsmoleküle (diffuse Reflexion, Fall B) $A = 1,2$.

Da die genannten Versuche bis zu Kugelradien $R = 0,0001$ cm herab und bis zu $L/R = 200$ hinaufgehen, und da durch Druckvariation der Luft auch L ausgiebig variiert worden ist⁴⁾, erscheint die Gültigkeit von Gl. (84) gut verbürgt bis zu Radienwerten, die jedenfalls weit unter dem Gültigkeitsbereich der Stokes-Kirchhoffschen Gleichung liegen.

Im selben Sinne fielen auch Messungen der Herren Knudsen und S. Weber aus⁵⁾, die zwar nur relativ sehr große Kugeln ($R = 0,39$ cm), jedoch auch sehr verdünnte Luft benutzt haben, so daß L/R bis nahe zu 2 hinaufgeht. Es zeigte sich, rein empirisch, daß die Beobachtungen gut durch Gl. (84) dargestellt werden, wenn man

1) Der erstere Wert entspricht den Versuchen von Herrn Mac Keehan, der zweite denen von Silvey; beide stimmen so gut wie vollkommen überein, da ersterer Autor $1,00 \pm 0,03$ angibt.

2) Fall C kommt bei so großen Partikeln nicht in Betracht.

3) Vgl. Mac Keehan (a. a. O.), wo einige numerische Verbesserungen an Herrn Cunninghams Rechnung als nötig angegeben werden (vgl. die betreffende Note zur Einleitung).

4) Es gilt dies, sowie überhaupt die ausgiebige Variation und die Erreichung von $L/R = 200$ für die Versuche von Mac Keehan, die von Silvey besitzen in der Hauptsache den Wert der Kontrolle nach gänzlich verschiedener Methode und mit verändertem Material. Weitere, weniger gut verwertbare Versuche anderer Autoren findet man in Herrn F. Walters bereits in der Einleitung erwähnter Dissertation zitiert.

5) Knudsen u. S. Weber, Ann. d. Phys. 36. S. 981. 1911.

$$84a) \quad A = 0,68 + 0,35 e^{-1,85 R/L}$$

setzt, und man sieht, daß dies mit den Resultaten der vorgenannten Beobachter übereinstimmt, indem bei sehr kleinem R auch hier $A = 1,03$ wird.¹⁾

156. Trotz dieser guten Bestätigung der Gl. (84) in sehr erweiterten Grenzen kann aber nicht erwartet werden, daß sie bis zu beliebig kleinen R herab gelte; denn es liegt hierbei eine Beschränkung vor durch die Ableitungsweise der Gleichung. Es ist nämlich bei der Ableitung angenommen, daß der Partikelradius R groß sei gegenüber der Dicke derjenigen an die Kugeloberfläche grenzenden Mediumsschicht, innerhalb welcher die an diese Oberfläche stoßenden Moleküle sich bewegen.²⁾ Die Dicke dieser Schicht ist aber mindestens gleich zu setzen dem mittleren Molekülabstand λ , gemessen von Zentrum zu Zentrum; denn dieser Abstand ist das Maß für die Dicke irgendeiner einzelnen Molekülschicht, während jede geringere Dicke überhaupt keine ganze Molekülschicht umfassen würde.³⁾ Ist die Diffusion im Medium stark — was bei hohem Werte von L , also in Gasen (außerdem auch bei hoher Temperatur) der Fall ist —, so wäre für die Dicke jener Schicht sogar ein hohes Vielfaches von λ zu setzen, nämlich mindestens die volle freie Weglänge L der Moleküle, da dieselben inner-

1) Die Herren Knudsen u. S. Weber vergleichen selbst ihre Resultate ganz eingehend mit den kurz vorher veröffentlichten von Mac Keehan (a. a. O. 1911, S. 993).

2) Vgl. die folgende Note.

3) Herr Cunningham gibt — ohne besondere Begründung — (a. a. O., S. 360) an, daß R in der Ableitung seiner Gleichung groß angenommen werde gegenüber dem *Moleküldurchmesser*, was aber mit dem Sinn der Ableitung nicht stimmt und nach obiger Überlegung zu kleine Radien zulassen würde, mindestens bei Gasen von nicht hohem Druck. Auch bei Knudsen u. S. Weber findet sich die Angabe, daß für Gl. (84) mit A nach Gl. (84a) Gültigkeit bis zu Kugeln von molekularer Größe herab anzunehmen sei (a. a. O., S. 992). Die Angabe ist aber dort ebenfalls nicht begründet; daß sie sich auf die rein empirische Feststellung von A ebensowenig stützen kann als — nach obigem — auf eingehende theoretische Überlegung geht daraus hervor, daß der Vergleich mit unserer, tatsächlich für Kugeln vom Molekülradius passenden Gl. (85) zeigt, daß für so kleine Radien nur mehr ziemlich rohe Gültigkeit der Gl. (84) besteht, indem sie mehr als doppelt zu große Werte der Wanderungsgeschwindigkeit ergibt.

halb dieser Strecke frei sich bewegen. Es ist also *die unzweifelhafte Gültigkeit der Gl. (84) ihrer Herleitung nach jedenfalls beschränkt anzunehmen auf $R \gg \lambda$* ; in Flüssigkeiten, wo L klein ist, genügt wohl $R > \lambda$ (vgl. Abschnitt 9).

Gültigkeitsbereich der gaskinetischen Gleichung.

157. Diese zuerst von mir (a. a. O. 1900) abgeleitete Gleichung, welche mit den in Teil II und in den Abschnitten 1 bis 4 des Vorliegenden hinzugefügten Verfeinerungen geschrieben werden kann [Gl. (21)]:

$$(85) \quad \omega_g = \frac{3}{3 + \mu} \Omega_\mu [\omega],$$

worin Ω_μ und $[\omega]$ je nach den Stoßfällen A, B, C, D die zum Teil verschiedenen, durch die Gl. (8), (1), (66), (62), (76), (73) gegebenen Werte annehmen, beruht auf den Prinzipien der kinetischen Gastheorie, wobei die kraftgetriebene Kugel als ein fremdes Molekül zwischen den Mediumsmolekülen betrachtet wird. Die Gleichung ist daher besonders für ganz kleine Kugeln geeignet, also gerade dort, wo die hydrodynamischen Gl. (83) und (84) versagen. Nach der Seite der kleinen Radien hin ist der Gültigkeit der Gl. (85) in der Tat keine Grenze gesetzt.¹⁾ Für die Frage, bis zu wie großen Radien hinauf die Gleichung noch gültig ist, kommen zwei bei ihrer Herleitung²⁾ gemachte Annahmen in Betracht: Erstens die Annahme, daß die Zeit, innerhalb welcher das wandernde Partikel jeweils unter dem Einflusse eines Zusammenstoßes mit einem Mediumsmolekül sich befindet — die eigentliche Stoßzeit — verschwindend kurz sei gegenüber der Zwischenzeit von einem Zusammenstoß bis zum nächsten, während welcher ungestörte Beschleunigung durch alleinige Wirkung der Kraft K statthat. Zweitens die Annahme, daß das wandernde Partikel die Bewegung der

1) Die Anwendung der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung auf freie Elektronen ist bereits a. a. O. 1900 kurz und dann ausführlich in Teil I und II begründet und entwickelt worden.

2) Vgl. die Herleitung a. a. O. 1900, S. 312 u. 313. Der dabei befolgte sehr einfache Weg ist dort in Werten auseinander gesetzt; er schließt die Mittelwertbildung durch Integration ein, welche im vorliegenden für verwandte Fälle im Abschnitt 6 etwas ausführlicher entwickelt worden ist.

Mediumsmoleküle nur unmittelbar, nämlich beim Zusammenstoß beeinflußt, während im übrigen die Bewegung der Mediumsmoleküle vollkommen unbeeinflußt bleibt, so daß alle Moleküle, welche mit dem Partikel zum Zusammenstoß kommen, vor dem Stoße diese unbeeinflußte Bewegung haben.

158. Die erste Annahme ist offenbar mit Sicherheit erfüllt, wenn das Partikel so klein ist, daß es die Zwischenräume der Mediumsmoleküle nicht ausfüllt, wenn also $2R < \lambda_0$ wo $\lambda_0 = \lambda - 2r$ der mittlere Abstand von Molekülgrenze zu Molekülgrenze ist (im Gegensatz zu dem von Zentrum zu Zentrum gemessenen Abstand λ .¹⁾ Im gegenteiligen Falle, wenn $2R > \lambda_0$, wenn also fast immer mehr als ein Mediumsmolekül dicht bei der Partikeloberfläche sich befindet, ist es von vornherein nicht sicher, ob die dann dicht aufeinanderfolgenden Zusammenstöße noch die angenommenen relativ großen Zwischenzeiten freilassen, oder ob die Stoßzeiten schon ineinander übergreifen, was die Gl. (85) ungültig machen müßte. Es hängt dies offenbar von der schlecht bekannten Länge der Stoßzeiten ab. Bedenkt man jedoch, daß die kinetische Gastheorie, welche die gleiche Annahme überwiegend kräftefreier Bewegung der Moleküle, unterbrochen von verschwindend kurzen Stoßzeiten macht, auch auf den flüssigen Aggregatzustand als anwendbar sich gezeigt hat (van der Waals), obgleich hier der Moleküldurchmesser größer ist als die freie Weglänge und also um so mehr größer als der mittlere Molekülabstand λ_0 , so ist klar, daß auch unsere Ableitung der Gl. (85) und also diese Gleichung selbst noch weit über die unzweifelhafte Grenze $2R \leq \lambda_0$ hinaus und wohl ebenfalls bis in den flüssigen Aggregatzustand hinein mindestens angenähert Gültigkeit behalten kann.

159. Für die Frage, wo bei wachsendem Partikelradius schließlich das Versagen der Gl. (85) eintreten müsse, erscheint demnach nur die zweite bei der Ableitung gemachte Annahme entscheidend, welche verlangt, daß die mit dem Partikel zum Zusammenstoß kommenden Moleküle unbeeinflußt seien von der Wanderungsbewegung. Da diese Moleküle aus Abständen von der Größe der freien Weglänge L gegen die Partikelober-

1) Der Unterschied zwischen λ und λ_0 ist in gewöhnlichen Gasen unwesentlich; nur unfern der Verflüssigung und im flüssigen Zustande ist er von Belang.

fläche kommen, so wird die Bedingung offenbar nicht mehr erfüllt sein, wenn $R > L$; denn die Wanderungsbewegung des Partikels setzt unzweifelhaft seine Umgebung stets bis auf Abstände von der Größenordnung des Partikelradius R über seine Oberfläche hinaus in Mitbewegung. Letzteres ist durch die hydrodynamische Untersuchung bewiesen, welche die Geschwindigkeiten aller Volumelemente des Mediums als Funktion der Wanderungsgeschwindigkeit des Partikels darstellt und welche gerade dann volle Gültigkeit behält, wenn der Partikelradius R groß ist im Vergleich zu den angenommenen Volumelementen, die ihrerseits groß sein müssen im Vergleich zu der durch die freie Weglänge L bemessenen Struktur des Mediums, wenn also $R > L$, welches aber eben der in Betracht gezogene Fall ist.¹⁾

Es wird also Gl. (85) nicht mehr gültig sein können, wenn $R > L$. Im anderen Falle, wenn $R \geq L$, gilt das Folgende:

Ist $R = L$, so befindet man sich nur wenig außerhalb des Gültigkeitsbereiches der rein hydrodynamischen Gleichung (siehe 151). Man kann daher annehmen, daß die Bewegungsverteilung in der Umgebung des wandernden Partikels noch ungefähr dieselbe sei, wie innerhalb des Gültigkeitsbereiches, daß also das Medium nicht wesentlich weiter als bis auf Abstände von der Größe R , d. i. also hier L , über die Partikeloberfläche hinaus von der Wanderungsbewegung des Partikels beeinflußt sei. Es sind also bei $R = L$ nur die unmittelbar an das Partikel gestoßenen Moleküle als wesentlich beeinflußt anzunehmen, nicht die ferner abliegenden, welche die Beeinflussung nur durch Zusammenstoß mit den eben gedachten, innerhalb L befindlichen, unmittelbar beeinflußten Molekülen erhalten, und dieses Resultat muß um so mehr gelten, wenn $R < L$. Denn mit abnehmendem R nimmt die Zahl der sekundlich an das Partikel stoßenden Moleküle, also auch die Übertragung der Be-

1) Ist $R < L$, so gilt das Resultat der hydrodynamischen Untersuchung nicht mehr; es greift dann die Bewegung des Partikels weiter als bis auf Abstände R um sich, nämlich mindestens bis auf Abstände L , welches letztere als unter allen Umständen geltend unmittelbar einzusehen ist, da die mit dem Partikel zusammen gestoßenen Moleküle ihre vom Partikel beeinflußten Geschwindigkeiten unmittelbar um die Strecke L weitertragen (vgl. das oben Folgende).

einflussung an die ferner abstehenden Moleküle ab. Es erfüllen daher bei $R \geq L$ die weiter als L von der Partikeloberfläche abstehenden Moleküle genügend die Bedingung der Gültigkeit der Gl. (85). Was die anderen, innerhalb des Abstandes L von der Partikeloberfläche sich bewegenden Moleküle anlangt, so müssen jedenfalls diejenigen von ihnen von der Wanderungsbewegung beeinflusst sein, welche soeben von einem Zusammenstoß mit dem Partikel kommen, und es ist nur die Frage, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein solches Molekül zu nochmaligem Zusammenstoß mit dem Partikel kommt, ehe es seine Beeinflussung durch anderweitige Zusammenstöße genügend verloren hat. Man findet die Wahrscheinlichkeit für den Zusammenstoß eines von einem Punkte im Abstande L von der Partikeloberfläche in beliebiger Richtung ausgehenden Moleküls¹⁾ mit dem Partikel als Resultat einer einfachen geometrischen Rechnung klein genug, nämlich bei $R = L$ zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{12}$ ²⁾ und bei $R < L$ noch kleiner. Da außerdem die Beeinflussung bei jedem Zusammenstoß mit einem unbeeinflussten Molekül auf $\frac{1}{2}$ zurückgeht³⁾, so ist zu sehen, daß die Zahl der wesentlich beeinflussten Moleküle, welche zum Zusammenstoß mit dem Partikel kommen, bei $R \geq L$ stets sehr gering sein muß, wonach also $R \geq L$ als *Bedingung für die Gültigkeit der Gl. (85)* anzusehen ist, derart, daß an der Grenze, bei $R = L$, noch gute Annäherung, bei abnehmendem R/L aber schnell wachsende Genauigkeit der Gleichung zu erwarten ist.⁴⁾

Zu bemerken ist, daß diese Überlegungen (159) unmittelbar auf *gasförmige Medien* sich bezogen haben, bei welchen $L < \lambda$ ist. Sie gelten in entsprechender Durchführung aber auch für

1) Es entspricht dies den Reflexionsfällen *A*, sowie *C*; bei *B* und *D* wäre das Resultat nicht wesentlich anders.

2) Die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ ergibt sich bei $r = \infty$, $\frac{1}{12}$ bei $r = 0$; $r = R$ würde die Wahrscheinlichkeit $\frac{4}{15}$ geben.

3) Vgl. die Gl. (43) in Teil I.

4) Die Anwendung der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsformel auf flüssige Medien ist bereits von Herrn G. Hevesy erörtert worden (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 13. S. 291. 1916), wobei jedoch die hier erläuterte Erweiterung des Gültigkeitsbereiches übersehen wurde. Die Erweiterung genügt zur Anwendung der Gleichung auf die elektrolitischen Ionen (vgl. Abschnitt 9).

flüssige Medien. Es besteht bei demselben nur der Unterschied, daß — da hier $L < \lambda$ — als Abstand von der Partikeloberfläche, bis zu welchem die Beeinflussung der Umgebung jedenfalls merklich sein muß, nicht die freie Weglänge allein zu gelten hat, sondern offenbar dieselbe vermehrt um den Moleküldurchmesser $2r$ (Amplitude + Dicke der bewegten Molekülschicht), wofür in genügender Annäherung auch der Molekülabstand λ (von Zentrum zu Zentrum) gesetzt werden kann. Es tritt demnach λ an die Stelle von L in der Gültigkeitsbedingung, und dieselbe wird daher für *flüssige Medien* $R \cong \lambda$, was gegenüber $R \cong L$ keinen Widerspruch, aber — da $L < \lambda$ — eine nennenswerte Erweiterung des Gültigkeitsbereiches bedeutet.¹⁾

160. In *Zusammenfassung* haben wir über die Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Gleichungen das Resultat, daß einerseits von beliebig kleinen Partikelradien R hinauf bis zu $R = L$, bzw. in Flüssigkeiten bis zu $R = \lambda$, die gaskinetische Gl. (85) gut anwendbar ist, während andererseits bei $R > \lambda$ die Gültigkeit der für die großen Partikel geeigneten, hydrodynamischen Gl. (84) beginnt. Man sieht, daß beide Bereiche aneinandergrenzen, ja, daß sie sogar ineinander übergreifen können.

Letzteres muß stattfinden, wenn $L \gg \lambda$, also bei Gasen von nicht allzu hohem Druck. So ist beispielsweise selbst in Luft von 1 Atm. Druck rund $\lambda = 20r$ und $L = 600r = 30\lambda$, also die Bedingung des Übereinandergreifens genügend erfüllt. Man hat daher im Falle der Gase im allgemeinen für jede beliebige Partikelgröße eine Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung mit mindestens sehr angenäherter Gültigkeit zur Verfügung, nämlich Gl. (85) bei $R < L$ und Gl. (84) bei $R > \lambda$ (wirbelfreie Bewegung vorausgesetzt). In der Gegend von $\lambda < R < L$ wäre es zweifelhaft, welche der beiden Gleichungen vorzuziehen sei; doch treffen sie in dieser Gegend in Gasen in der Tat mit identischem Resultat zusammen, wie das Folgende zeigt (161).

In Flüssigkeiten berühren sich die Gültigkeitsbereiche nahezu, indem zwischen $R \leq \lambda$, wo Gl. (85) gilt, und $R < \lambda$,

1) Auf diese, schon aus der Ableitung von 1900 sich ergebende Gültigkeitsgrenze der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung ist schon früher aufmerksam gemacht worden: Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 31. S 122. 1910; Lenard u. Ramsauer, Heidelb. Akad. A 32. S. 12. 1910; Teil I. S. 403. 404.

wo Gl. (84) gilt, keine erhebliche Lücke übrig bleibt. Man hat also auch hier für jeden Fall eine Gleichung mit mindestens angenäherter Gültigkeit zur Verfügung. Nur bei Radienwerten, die λ nur wenig überschreiten, ist einige Unsicherheit zu erwarten. Wir gehen hierauf im Abschnitt 9 bei Behandlung der flüssigen Medien besonders ein.

Vergleichung der gaskinetischen Lösung mit der hydrodynamischen.

161. Die im vorhergehenden gezeigte Berührung der Gültigkeitsbereiche der beiden, ganz verschiedenen Theorien entnommenen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen (84) und (85) gibt unmittelbaren Anlaß, dieselben miteinander zu vergleichen — was merkwürdigerweise bisher meines Wissens noch niemals in genügender Allgemeinheit ausgeführt worden ist — und die dabei zu erwartende Übereinstimmung an der gefundenen gemeinsamen Gültigkeitsgrenze nicht für zufällig zu halten.

Die Vergleichung kann unmittelbar dadurch ausgeführt werden, daß man Gl. (85) auf größte Radien, Gl. (84) auf kleinste Radien jeweils innerhalb des Gültigkeitsbereiches anwendet, und zusieht, ob im Falle der Gase, wo die Gültigkeitsbereiche ineinander greifen, übereinstimmende Ausdrücke sich ergeben. Wir führen die Vergleichung gesondert für die vier Fälle *A*, *B*, *C*, *D* durch.

162. *Fall A.* (Elastische Reflexion.) — Man hat in der gaskinetischen Gleichung, die hier die Form der Gl. (52) annimmt, $R \gg r$, daher $s = R$ und $\mu = 1$, daher $\Omega_\mu = 1$ zu setzen, wodurch gaskinetisch

$$(87) \quad \omega_{gA} = \frac{3}{4} \frac{K}{D \pi R^2 W} \quad (R \text{ groß})$$

wird, wobei indessen noch immer $R \leq L$ sein muß, um im Gültigkeitsbereich zu bleiben. In der hydrodynamischen Gl. (84) ist $R \ll L$ zu setzen, wodurch hydrodynamisch

$$(88) \quad \omega_{hA} = A \frac{K L}{6 \pi \eta R^2} \quad (R \text{ klein})$$

wird, mit der Voraussetzung, daß immer noch $R \gg \lambda$ sei, um im Gültigkeitsbereich zu bleiben. Alle genannten Bedingungen für R sind gleichzeitig genügend nahe erfüllbar, wobei $L \gg R \gg \lambda$ ausschlaggebend ist. So ist beispielsweise in Luft von 1 Atm.

Druck bei $R = 200 \cdot 10^{-8}$ cm rund $R = \frac{1}{10} L = 10 \lambda = 140 r$, oder in Luft von $\frac{1}{100}$ Atm. Druck bei $R = 1000 \cdot 10^{-8}$ cm rund $R = \frac{1}{100} L = 100 \lambda = 700 r$. Es muß also entsprechend angenäherte Gültigkeit sowohl von Gl. (87), als auch von Gl. (88) und also auch angenäherte Übereinstimmung beider erwartet werden. In der Tat setzt man in Gl. (88) den nach der kinetischen Gastheorie geltenden Wert:

$$\eta = 0,310 D W L$$

ein¹⁾ und $A = 1,5$ nach Mac Keehan²⁾, so wird:

$$(88a) \quad \omega_{hA} = 0,81 \frac{K}{D \pi R^2 W} \quad (R \text{ klein}),$$

und man sieht vollkommene Übereinstimmung mit Gl. (87) in bezug auf die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von den maßgebenden Größen D , R und W und genügend nahe Übereinstimmung in bezug auf die Zahlenkoeffizienten. Es würde sogar auch letztere Übereinstimmung vollkommen, wenn man im Ausdruck für η den Koeffizienten 0,310 durch $\frac{1}{3}$ ersetzte, was gilt, wenn man η ohne Rücksicht auf die Ungleichheiten der molekularen Geschwindigkeiten und Weglängen berechnet; doch ist dies in unserem Falle unberechtigt, da in Gl. (87) diese Ungleichheiten voll berücksichtigt sind. Vielmehr kann es berechtigt erscheinen, den Koeffizienten A in Gl. (88) so abzuändern, daß vollkommene Übereinstimmung mit Gl. (87) resultiert. Es ergäbe dies $A = 1,4$, statt 1,5 nach Mac Keehan oder 1,63 nach Cunningham.³⁾ Bei der Unsicherheit in den letztgenannten Werten von A , welche aus der Nichtübereinstimmung der Berechnungen der beiden Autoren gefolgert werden könnte⁴⁾, erscheint es in der Tat nicht unangebracht,

1) Vgl. O. E. Mayer: „Kinetische Theorie der Gase“, 2. Aufl., 1899, Mathematische Zusätze, S. 111.

2) Vgl. oben.

3) Vgl. oben.

4) Herr Mac Keehan, der spätere Autor, gibt — soviel ich finden konnte — (a. a. O.) nur an, daß Herrn Cunninghams Annäherungsverfahren nicht genügend gewesen sei, ohne aber den Grad der von ihm selbst erreichten Annäherung in der Auswertung der betreffenden theoretischen Ausdrücke zu präzisieren (vgl. die betreffende Note zur Einleitung).

dem Wert $A = 1,4$ für den Fall A der elastischen Reflexion bis auf weiteres den Vorzug zu geben.¹⁾

163. *Fall B.* (Diffuse Reflexion.) — Die Vergleichung geht hier ebenso vor sich und sie fällt ähnlich aus wie im Falle A . Man hat unter denselben Bedingungen für R , wie dort:

$$(89) \left\{ \begin{array}{l} \text{gaskinetisch} \quad \omega_{gB} = \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} \frac{K}{D \pi R^2 W} \\ \quad \quad \quad = 0,56 \frac{K}{D \pi R^2 W} \quad (R \text{ groß}) \quad \text{und} \end{array} \right.$$

$$(90) \text{ hydrodynamisch} \quad \omega_{hB} = 0,65 \frac{K}{D \pi R^2 W} \quad (R \text{ klein}),$$

wobei in letzterer Gleichung $A = 1,2$ gesetzt ist, was nach Mac Keehan dem Falle B entspräche.²⁾ Man sieht auch hier wieder die gute Übereinstimmung der beiden Ausdrücke bis auf einen kleinen Unterschied in den Zahlenkoeffizienten. Da auch hier einige Unsicherheit in bezug auf den Wert von A vorhanden zu sein scheint³⁾, ist es — wie im Falle A — nicht unberechtigt, diesen Wert so einzurichten, daß der Zahlenkoeffizient der hydrodynamischen Lösung dem der gaskinetischen genau gleich wird; man erhält so $A = 1,1$ für den Fall B .

164. *Fälle C und D.* (Senkrechtcs Abgehen der Moleküle). — Findet genügend schnelle Rotation des Partikels statt (Fall C), so führt die gaskinetische Untersuchung auf die Gleichungen des Falles A zurück (vgl. 142). Die hydrodynamische Lösung ist für diese Annahme nicht entwickelt; sie würde aber auch kaum Anwendung finden können, da die verhältnismäßig großen Partikel ihres Gültigkeitsbereiches kaum die genügend schnelle Rotation (bzw. den genügend guten inneren Wärmeaustausch) erwarten lassen.

Es kommt daher hier nur der Fall D in Betracht, daß das Partikel nicht schnell rotiert, so daß zwischen Auftreffen und Wiederabfliegen jedes Moleküls keine wesentliche Ver-

1) Andererseits ist hervorzuheben, daß die Gl. (52) und Gl. (84), aus welchen wir diesen Wert von A gefolgert haben, nahe der Grenze ihrer Gültigkeitsbereiche benutzt worden sind, so daß strenge Gültigkeit nicht erwartet werden kann (vgl. auch die dritte Note zu 169).

2) Zit. in der Einleitung.

3) Es gilt hier ähnliches wie oben im Falle A .

drehung des Partikels stattfindet. Es gelten dann — unter denselben Bedingungen für R wie in A — die Lösungen:

$$91) \left\{ \begin{array}{l} \text{gaskinetisch} \quad \omega_{gD} = \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{5} \frac{K}{D \pi R^2 W} \\ \quad \quad \quad = 0,45 \frac{K}{D \pi R^2 W} \quad (R \text{ groß}) \quad \text{und} \end{array} \right.$$

$$(92) \quad \text{hydrodynamisch} \quad \omega_{hD} = 0,57 \frac{K}{D \pi R^2 W} \quad (R \text{ klein}),$$

wobei in letzterer Gleichung nach Herrn Mac Keehans Berechnung $A = 1,05$ gesetzt ist. Man sieht wieder die genügende Übereinstimmung. Vollkommen würde dieselbe, wenn man $A = 0,84$ setzte, welcher letzterer Wert wieder, mit derselben Begründung (und demselben Vorbehalt) wie bei Fall A und B , als verbesserter Ersatz für die Mac Keehansche Angabe für den Fall D angesehen werden kann.

165. Die bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen scheinen die von uns geschlossenen Werte A gut zu bestätigen. Man hat, wie bereits in der Einleitung angegeben, hauptsächlich Fälle untersucht, wo Aufnahme der Mediumsmoleküle in eine verdichtete Oberflächenschicht des Partikels und nachheriges Abdampfen in vorzugsweise senkrechter Richtung zu erwarten ist. Dabei war zu guter Darstellung der Beobachtungen anzunehmen $A = 1,03$ (Knudsen und Weber an Glaskugeln für die hier in Betracht kommenden Werte von R , ebenso Silvey an Quecksilbertröpfchen) bzw. 1,00 (Mac Keehan an Wachskügelchen) und diese Werte stimmen gut mit den von uns geschlossenen Werten überein. Denn es ist zu bedenken, daß das Abgehen der Moleküle beim Abdampfen aus der Oberflächenschicht keineswegs ausschließlich in der Richtung der Oberflächennormale stattfindet, sondern nur mit Bevorzugung größerer Normalkomponenten der Geschwindigkeit, so daß es sich in Wirklichkeit nicht genau um den Fall D , sondern um einen zwischen B und D gelegenen Fall (diffuse Reflexion mit Bevorzugung der Normalrichtung) handelt, was nach unserem Resultate Werte von A zwischen 0,84 und 1,1 erwarten läßt, ganz wie es die genannten Beobachtungen ergeben. Eine exakte Verwirklichung des Falles D , d. i. ausschließlich senkrechten Abgehens der auftreffenden Moleküle, ist bei jeder Art von Oberflächen-

beschaffenheit sehr unwahrscheinlich, und es können daher die beobachteten Werte von A in Wirklichkeit nicht als Bestätigungen des von Mac Keehan für diesen Fall D berechneten Wertes $A = 1,05$ angesehen werden; sie bestätigen vielmehr, wie angegeben, die von uns berechneten Werte. Versuche mit Partikeln bekannter Größe, die eine exakte Verwirklichung des Falles A bedeuteten, sind bisher ebenfalls nicht bekannt geworden.

Übergang von der gaskinetischen zur hydrodynamischen Gleichung bei wachsendem Partikelradius.

166. Um zu zeigen, daß dieser Übergang stetig, ohne jeden Sprung auch im Differentialquotienten $d\omega/dR$ stattfindet, wählen wir beispielsweise atmosphärische Luft von gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur (20°C) als Medium und setzen den Fall A (elastische Reflexion) voraus. Es gilt dann bis zu $R \leq L$ die gaskinetische Gleichung [Gl. (21)]:

$$(93) \quad m_{gA} = \frac{3}{3 + \mu} \frac{1 + \mu}{2 \sqrt{\mu}} \Omega_\mu \frac{K}{D \pi (r + R)^2 W}$$

und für $R \gg \lambda$ die hydrodynamische Gleichung [Gl. (84) mit A nach 162]:

$$(94) \quad \omega_{hA} = \frac{K}{6 \pi \eta R} \left(1 + 1,4 \frac{L}{R} \right),$$

wobei zu setzen ist $D = 0,0012 \text{ g/cm}^3$, $W = 47800 \text{ cm/sec}$, $\eta = 0,00019 \text{ cm}^{-1} \text{ g sec}^{-1}$, $L = 1030 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $r = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. $\mu = M_t / (M_t + M)$ ist für alle $R \geq 10 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ $1,00^1$; für $R = r$ wird $\mu = \frac{1}{2}$; für verschwindende R ist der Fall freier Elektronen in N_2 gesetzt, wobei $\mu = 2,02 \cdot 10^{-5}$ wird.

1) Gerechnet nach $M_t : M = R^3 : r^3$, was annimmt, daß das Partikel aus Mediumsmolekülen aufgebaut sei. Diese Rechnungsweise reicht wegen des geringen Einflusses von μ auf ω , solange μ nahe 1 ist, vollkommen aus. Es ist übrigens zu bemerken, daß auch bei ganz beliebiger Wahl der materiellen Beschaffenheit des Partikels stets bei $R \geq 10 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ μ nahe 1 bleibt, möge das Partikel noch so leicht gebaut sein (z. B. hohl bei leichtest möglichem Wandmaterial). Es gelten daher die Zahlen der Tabelle bei $R \geq 10 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ für Luft als Medium überhaupt, unabhängig von der Partikelmasse, und nur in den ersten beiden Zeilen der Tabelle (oberhalb der horizontalen Trennungslinie) ist ω_g in den angegebenen Zahlenstellen von der Partikelmasse beeinflusst.

Tabelle IV.

Gaskinetisch und hydrodynamisch berechnete Wanderungsgeschwindigkeiten in Luft (1 Atm., 20° C).

Partikelradius R		Wanderungsgeschwindigkeit	
10^{-8} cm	in Vielfachen von λ und L (rund)	$\omega_g A / K^{\frac{1}{2}}$ cm sec ⁻¹ dyn ⁻¹	$\omega_h A / K^{\frac{1}{2}}$ cm sec ⁻¹ dyn ⁻¹
0	(freies Elektron in N_2)	6,7 · 10 ¹⁵	∞
1,5	= r (Luftmolekül)	840 · 10 ¹⁰	1800 · 10 ¹⁰
10	$= \frac{1}{3} \lambda = \frac{1}{100} L$ (EL-Träger in kern-freien Gas.)	31 · 10 ¹⁰	39 · 10 ¹⁰
20		8,9 · 10 ¹⁰	9,9 · 10 ¹⁰
30	$= \lambda = \frac{1}{30} L$	4,2 · 10 ¹⁰	4,4 · 10 ¹⁰
40		2,4 · 10 ¹⁰	2,5 · 10 ¹⁰
50		1,6 · 10 ¹⁰	1,6 · 10 ¹⁰
100	$= 3 \lambda = \frac{1}{10} L$	0,40 · 10 ¹⁰	0,42 · 10 ¹⁰
200		0,10 · 10 ¹⁰	0,11 · 10 ¹⁰
300	$= 10 \lambda = \frac{1}{3} L$	450 · 10 ⁶	530 · 10 ⁶
400		250 · 10 ⁶	310 · 10 ⁶
500	$= 20 \lambda = \frac{1}{2} L$	170 · 10 ⁶	210 · 10 ⁶
600		114 · 10 ⁶	160 · 10 ⁶
800		64 · 10 ⁶	96 · 10 ⁶
1 000	$= 30 \lambda = L$	42 · 10 ⁶	67 · 10 ⁶
2 000		10 · 10 ⁶	25 · 10 ⁶
3 000	$= 100 \lambda = 3 L$	4,6 · 10 ⁶	14 · 10 ⁶
4 000		2,6 · 10 ⁶	9,4 · 10 ⁶
5 000	$= 200 \lambda = 5 L$	1,65 · 10 ⁶	7,1 · 10 ⁶
6 000		1,15 · 10 ⁶	5,7 · 10 ⁶
8 000		0,64 · 10 ⁶	4,1 · 10 ⁶
10 000	$= 300 \lambda = 10 L$	0,42 · 10 ⁶	3,2 · 10 ⁶

Die Tabelle IV zeigt die Resultate. Man sieht, daß $\omega_g A / K$ und $\omega_h A / K$ im mittleren Teile der Tabelle zusammenfallen. Trägt man die beiden Größen als Funktionen von R graphisch auf, so bilden sie zwei Kurven, die in dieser mittleren Radiengegend zusammentreffen, und zwar durch *Berührung*, nicht durch *Schnitt*, so daß der Übergang von der einen zur anderen Kurve dort ohne Sprung im Differentialquotienten $d\omega / dR$ vor

1) Im Gültigkeitsbereich der betreffenden Gleichung befindliche Zahlen sind fett gedruckt. Die horizontale Linie gibt die Grenze des Einflusses der Masse an (vgl. die 1. Fußnote zu 166).

sich geht.¹⁾ Man sieht aus der Tabelle auch, daß die Berührung sehr flach ist, so daß ω_g und ω_h längs einer großen Strecke — von etwa $R = 30 \cdot 10^{-8}$ cm bis $R = 500 \cdot 10^{-8}$ cm in der Tabelle — sehr nahe gemeinsamen Lauf haben. Dies muß also die Gegend sein, in welcher die Gültigkeitsbereiche der beiden Gleichungen aneinander grenzen, und man sieht aus der 2. Spalte der Tabelle, worin Radianwerte in Vielfachen von λ und L ausgedrückt sind, daß es sich in der Tat um die nach unseren Überlegungen zu erwartende Gegend $\lambda < R < L$ handelt (vgl. 160). ω_{gA}/K ist dabei sowohl bei größeren als bei kleineren R unterhalb ω_{hA}/K gelegen, was wir im einzelnen weiter unten erklären (169).

167. Will man bei gegebener Kraft K die Wanderungsgeschwindigkeit als Funktion des Partikelradius R aus der Tabelle entnehmen, so hat man — ausgehend von kleinsten Radian — zunächst der Zahlenreihe ω_{gA}/K zu folgen, bis beim Passieren der Gegend der Übereinstimmung der Übergang in die Zahlenreihe der ω_{hA}/K erfolgt, welche dann bis zu den größten Radian maßgebend bleibt. Die hiernach jeweils der Wirklichkeit entsprechenden Zahlen sind in der Tabelle fett gedruckt.

168. Der vortreffliche Aneinanderschluß der gaskinetischen und der hydrodynamischen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen, welche im gewählten Beispielsfalle verdeutlicht ist, gilt aber nicht nur für diesen Fall der gewöhnlichen Luft von Zimmertemperatur, sondern für alle gasförmigen Medien, in-

1) Die graphische Darstellung ist wegen des weit verschiedene Größenordnungen umfassenden Bereiches sowohl von R als von ω in kleinem Maßstab nicht befriedigend ausführbar, weshalb auf dieselbe hier verzichtet worden ist. Eine graphische Darstellung des Laufes der Cunninghamschen Gleichung zusammen mit dem meiner Gleichung von 1900 [Gl. (1)] findet man bei F. Walter, Diss., Heidelberg, Mai 1918. Man sieht dort die beiden Kurven unter spitzem Winkel sich schneiden, und ein zweiter Schnittpunkt liegt außerhalb des dortigen Zeichnungsfeldes. Erst die in den Abschnitten 1 und 2 der vorliegenden zu Gl. (1) hinzugefügten Verfeinerungen und die etwas veränderte Annahme des Koeffizienten A in der Cunninghamschen Gleichung [vgl. 162 und Gl. (94)] haben den zweifachen Schnitt in die oben erläuterte, den ganzen Abstand der beiden Schnittpunkte umfassende flache Berührung verwandelt.

sofern in diesen stets L und also auch R so viel größer ist als r , daß der spezielle Wert dieser letzteren Größe nahezu einflußlos bleibt und insofern in ihnen für η die oben angegebene Gleichung der kinetischen Gastheorie gilt, welche zeigt, daß die speziellen Werte von D und W ebenfalls aus den Quotienten der beiden Wanderungsgeschwindigkeitsausdrücke herausfallen.

169. Im einzelnen ist zur Vergleichung des Laufes von ω_g und ω_h noch das Folgende zu bemerken (geltend für alle Stoßfälle $A - D$): Für die gaskinetische Gleichung ω_g ist einzusehen, daß sie jenseits ihrer Gültigkeitsgrenze, d. i. bei $R \geq L$ — wenn wir Gase betrachten —, zu kleine Werte der Wanderungsgeschwindigkeit geben muß. Denn sie verlegt den Geschwindigkeitsabfall an der Partikeloberfläche stets auf die Strecke L (vgl. 159), und dies ist jenseits der Gültigkeitsgrenze zu wenig, da dort dieser Geschwindigkeitsabfall unzweifelhaft (nach den dort geltenden hydrodynamischen Gleichungen) stets auf Strecken von der Größenordnung $R (> L)$ verteilt ist; wenn aber das Geschwindigkeitsgefälle auf zu kleine Strecken konzentriert angenommen ist, muß der Reibungswiderstand zu groß, die Wanderungsgeschwindigkeit also zu klein gefunden werden¹⁾, wie es die Zahlen im unteren Teil der Tabelle auch deutlich zeigen, wo ω_h bereits in allen angegebenen Zahlenstellen als richtig zu erwarten ist.²⁾

Für die hydrodynamische Geschwindigkeitsgleichung ω_h kann beim Überschreiten der Grenze von deren Gültigkeitsbereich, wenn also $R \geq \lambda$ wird, wieder derselbe Schluß gezogen werden, daß sie zu kleine Werte der Wanderungsgeschwindigkeit ergeben müsse. Denn betrachten wir wieder Gase, so ist $L > \lambda$, also an und jenseits der Gültigkeitsgrenze auch $L > R$, und es ist also die

1) Man kommt zu demselben Resultat, wenn man — statt das Geschwindigkeitsgefälle zu beachten — berücksichtigt, daß jenseits der Gültigkeitsgrenze die mit dem Partikel zum Zusammenstoß kommenden Mediumsmoleküle bereits eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Wanderung besitzen, was bei der Ableitung von ω_g nicht berücksichtigt ist (vgl. 159).

2) Auch für Flüssigkeiten gilt dieselbe Überlegung, wonach die gaskinetische Gleichung außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches zu kleine Wanderungsgeschwindigkeit erwarten läßt, nur daß hier λ an Stelle von L tritt.

für das Geschwindigkeitsgefälle in der hydrodynamischen Lösung angenommene Strecke von der Ordnung R hier wieder zu klein, da dies Gefälle (nach stets treffender Vorstellung der kinetischen Theorie) jedenfalls mindestens bis zum Abstände L von der Partikeloberfläche sich erstrecken muß; man wird also wieder zu kleine Werte der Wanderungsgeschwindigkeit erhalten.¹⁾

Überschreitet man die Gültigkeitsgrenze von ω_h genügend weit, so muß schließlich allerdings stets die entgegengesetzte Abweichung eintreten — es muß *bei sehr kleinen Partikelradien* ω_h *stets zu groß* ausfallen —, wovon der Grund die dann in zunehmendem Maße zu grobe Struktur des Mediums ist, was wieder für Gase und Flüssigkeiten gemeinsam gilt.²⁾ Wenig außer-

1). Es lassen demnach in der Umgebung der — ungefähr gemeinsamen — Gültigkeitsgrenze der gaskinetischen und der hydrodynamischen Gleichung *beide zu kleine* Werte der Wanderungsgeschwindigkeit erwarten, und da die Gültigkeitsgrenzen beider Gleichungen einen verwaschenen Übergang durch angenäherte Gültigkeit zu Ungültigkeit bedeuten, so könnte es sein, daß für diese Wertegend von R (etwa bei 50 bis $300 \cdot 10^{-8}$ cm im Beispiel unserer Tabelle) trotz naher Übereinstimmung der beiden Lösungen doch nicht der richtige Wert der Wanderungsgeschwindigkeit durch dieselben gegeben würde, sondern ein zu kleiner Wert. Es ist dies jedoch nach Maßgabe der Erfüllung der für die Gültigkeit bestehenden Ungleichheitsbedingungen bei nicht sehr dichten Gasen nur in geringem Maße zu erwarten. So würde die Abweichung für den am ungünstigsten liegenden Radienwert bei Luft von 1 Atm. schätzungsweise doch nur 10 v. H. und bei Luft von $1/100$ Atm. nur 1 v. H. betragen können.

Auch für flüssige Medien könnte wie oben gefolgert werden, daß ω_h dicht außerhalb der Gültigkeitsgrenze zu klein sei, obgleich $L < \lambda$ ist; denn die Bewegung mit der Amplitude L geht doch in der Dicke λ einer ganzen Molekülschicht um das Partikel vor sich, und es ist also die für das Geschwindigkeitsgefälle in der hydrodynamischen Lösung angenommene Strecke von der Ordnung R wieder zu klein, sobald $R < \lambda$ wird. Der Vorgang der inneren Reibung ist jedoch bei Flüssigkeiten komplizierter als bei Gasen, was die Überlegung bei diesen Medien erschwert (vgl. 176, 177).

2) Die hydrodynamische Gleichung nimmt das Geschwindigkeitsgefälle als stetig an. In Wirklichkeit sind aber die Geschwindigkeitsunterschiede auf die Zwischenräume der Moleküle beschränkt. Die Gleichung rechnet also mit kleineren Geschwindigkeitsgefällen als der Wirklichkeit entspricht, und sie muß daher zu wenig Reibung, d. i. zu große Geschwindigkeit ergeben, sobald die Diskontinuitäten des Mediums überhaupt in Betracht kommen.

halb der Gültigkeitsgrenze können die beiden entgegengesetzten Abweichungen von ω_h einander aufheben, und dies darf wohl als Ursache der in Tabelle 4 (3. und 4. Zeile) ersichtlichen, bis zu sehr kleinen, schon außerhalb der Gültigkeitsgrenze von ω_h liegenden Radienwerten hin fortgesetzten ziemlich guten Übereinstimmung von ω_g und ω_h , ohne Auftreten zu kleiner Werte von ω_h , angesehen werden.¹⁾ Das schließliche Eintreten zu großer Werte von ω_h bei kleinsten Radien ist in der Tabelle gut ersichtlich (1. und 2. Zeile); es kann dort unzweifelhaft nur ω_g Gültigkeit haben.

Abchnitt 9. Flüssige Medien; elektrolytische Ionen.

Wir wenden auch auf Flüssigkeiten sowohl die hydrodynamische als die gaskinetische Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung an²⁾, jede in ihrem Gültigkeitsbereich. Es handelt

1) Ein Fall, in welchem die erwartete Abweichung $\omega_h < \omega_g$ bei kleinen Radien tatsächlich auftritt, ist der der Wanderung von H_2 -Molekülen in Luft von 1 Atm. Druck und 20° C. Man berechnet hier $\omega_h / K = 40,3 \cdot 10^{12}$. $\omega_g / K = 42,2 \cdot 10^{12}$ cm/sec dyn., wobei natürlich nur der letztere, gaskinetische Wert innerhalb der Gültigkeitsgrenze der betreffenden Gleichung liegt.

2) Die Anwendbarkeit der gaskinetischen Betrachtungsweise auf Flüssigkeiten nehme ich als genügend gesichert an. Grundlage hiervon ist das wohl nicht zu bezweifelnde Verschwinden der mittleren resultierenden Molekularkraft im Inneren der Flüssigkeit, so daß nur die Stoßwirkungen der Moleküle als bestimmend für deren Bewegungen übrig bleiben. Ein Unterschied gegenüber den Gasen besteht (außer in den quantitativen Verhältnissen) nur darin, daß die Kräftefreiheit für die Flüssigkeitsmoleküle nur im Mittel (genommen mit Größe und Richtung der augenblicklichen Kräfte) über eine Anzahl Weglängen (und bei konstanten mittleren Abständen der Moleküle) gilt, während sie bei Gasen (mit großer Annäherung) dauernd besteht. Dieser Unterschied kann wohl die exakte, nicht aber eine gut angenäherte Gültigkeit der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung für Flüssigkeiten zweifelhaft machen. Im Erfolg ist die gute Anwendbarkeit gaskinetischer Resultate auf Flüssigkeiten auch bereits mehrfach bestätigt. So durch die Brauchbarkeit von van der Waals' Gleichung weit über die kritische Dichte hinaus, durch die gute Berechenbarkeit der Diffusion in Flüssigkeiten bei Annahme einer auch sonst widerspruchsfreien Größe der freien Weglängen der Flüssigkeitsmoleküle (vgl. Riecke, *Zeitschr. f. phys. Ch.* 6. S. 564, 1890), wozu weitergehend auch die neueren Erfolge in der quantitativen Beherrschung der Wimmelbewegung (Brown'sche Bewegung) und der räumlichen Verteilung kleinster suspendierter Teilchen

sich dabei hier vor allem um die Untersuchung der Besonderheiten, welche beim flüssigen Aggregatzustand auftreten, so dann um die Behandlung des wichtigen Sonderfalles der Ionenwanderung.

170. *Freiraumfaktor Ψ* . — In Flüssigkeiten ist zu der für Gase genügend genau geltenden gewöhnlichen Gleichung für die mittlere freie Weglänge L_t des Partikels¹⁾ noch ein Faktor Ψ hinzuzufügen, welcher die Raumerfüllung der Moleküle berücksichtigt. Man hat dann

$$(95) \quad L_t = \frac{W_t \Psi}{N \pi s^2 \sqrt{W_t^2 + W^2}}.$$

Dabei ist in der Bezeichnungsweise der van der Waalschen Gleichung,

$$(96) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T,$$

$$(97) \quad \Psi = \frac{v - b}{v}$$

zu setzen. Denn der Sinn der gewöhnlichen Ableitungsweise der freien Weglänge, wobei dieselbe ohne den Faktor Ψ erscheint, ist der, daß man die Länge des Zylinders vom Querschnitte $s^2 \pi$ sucht, dessen Volumen $1/N$ ist, wozu dann noch die Hinzufügung des Faktors $W_t / \sqrt{W_t^2 + W^2}$ kommt, welcher die Bewegung der Mediumsmoleküle berücksichtigt. Hierbei sind die Mediumsmoleküle sowohl als das Partikel als volumlose flache Gebilde angenommen, deren Flächen stets senkrecht zur Partikelbahn gerichtet sind. Letzteres ist treffend, da die für das Stattfinden eines Zusammenstoßes maßgebenden Querschnitte der für einen richtigen Weglängenmittelwert kugelförmig zu denkenden Mediumsmoleküle sowohl als des Partikels in der Tat stets senkrecht zur Bahnrichtung stehen; nur ist noch zu beachten, daß ein durchschnittlicher Zusammenstoß nicht erst dann stattfindet, wenn das Partikel mit seinem gedachten, sowohl seine eigene Breite als die der Mediumsmoleküle bertück-

in Flüssigkeiten zu nennen sind (Einstein, Perrin) und endlich durch die einfache Berechenbarkeit des osmotischen Druckes (vgl. P. Lenard, „Probl. kompl. Mol.“, Teil I, 1914). Eine spezielle Probe auf die Kräftefreiheit der Flüssigkeitsmoleküle bringen wir unter 177.

1) Vgl. Teil I, S. 401.

sichtigenden Querschnitt $s^2 \pi$ seit dem letzten Zusammenstoß das Volum $1/N$ beschrieben hat, in welchem durchschnittlich ein Mediumsmolekül sich findet, sondern schon dann, wenn dasjenige Volum beschrieben ist, welches als von für das Partikel undurchdringlichem Molekularvolum freier Raum zu je einem Mediumsmolekül gehört. Dieses letztere tatsächlich in Rechnung zu setzende Volum verhält sich aber zum angenommenen, $1/N$, wie $(v - b)$ zu v und in demselben Verhältnis Ψ muß daher die ohne Rücksicht auf die Raumerfüllung berechnete Weglänge zur wirklichen stehen, was zu beweisen war.¹⁾

Man kann auch, der Bedeutung der Größe b nach, setzen

$$(97a) \quad \Psi = 1 - z\beta,$$

wobei β das bei den Zusammenstößen undurchdringliche Eigenvolum der Mediumsmoleküle als Bruchteil des Gesamtvolums des Mediums und z eine Zahl ist, die beim kritischen Zustand oder bei verdünnterem Zustande 4 beträgt, bei größerer Dichte des Mediums aber kleiner wird, ohne jedoch bis 1 zu gehen.²⁾ Die Gl. (97a) ist geeignet, eine Abschätzung der Größe Ψ zu liefern. Es ist z. B. im kritischen Zustand für alle Stoffe nahe $\beta = \frac{1}{10}$, also $\Psi = 0,6$. In anderen Zuständen ist demnach:

$$(97b) \quad \beta = \frac{D}{10 d_k}$$

und also:

$$(97c) \quad \Psi = 1 - \frac{z}{10} \frac{D}{d_k},$$

wenn D die Dichte im betreffenden Zustand, d_k die kritische Dichte ist. Wegen der unsicheren Kenntnis von z ist aber

1) Es scheint über den wahren Wert des Faktors Ψ nicht vollkommene Klarheit in der Literatur zu herrschen, wenn es sich, wie im vorliegenden, um die Weglänge eines fremden Moleküls in einer Flüssigkeit handelt, weshalb hier ausführlich der Gedankengang dargelegt worden ist, der für das Vorliegende zur Annahme der Gl. (97) für Ψ geführt hat. Vgl. das oben Folgende und die zugehörige zweitfolgende Fußnote.

2) Vgl. van der Waals „Kontinuität“, Bd. I, S. 54 u. f. (Leipzig 1899). Eine Zusammenstellung verschiedener, für gewisse Fälle geltender, z betreffender Annahmen vgl. bei R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Ch. 94. S. 262. 1916.

diese Berechnungsweise von Ψ bei Dichten, welche die kritische wesentlich überschreiten, im allgemeinen unbefriedigend.¹⁾ Von vornherein unzweifelhaft ist nur, daß Ψ bei wachsender Dichte der Null sich nähern muß, so daß für alle tropfbaren Flüssigkeiten $0,6 > \Psi > 0$ ist.

Für Wasser ($d_k = 0,33$) ist bei gewöhnlichen Temperaturen und Drucken $\beta = 0,30$ [Gl. (97 b)] Setzt man $z = 3$, so wird nach Gl. 97 a $\Psi = 0,1$; mit $z = 2$ würde $\Psi = 0,4$. Die Wirklichkeit muß nach dem über z Bemerkten wohl zwischen beiden Werten liegen. Eine bessere Berechnung von β , mittels Gl. (97), aus der Kompressibilität, geben wir unter 172.²⁾

171. Die mittlere freie Weglänge L der Moleküle des flüssigen Mediums selbst wird nach Gl. 95 ($W = W$, $s = 2r$)

$$L = \frac{\Psi}{4\sqrt{2} N \pi r^2},$$

was nach der Bedeutung von β und nach (Gl. 97 b) auch geschrieben werden kann:

$$(98) \quad L = \frac{\Psi r}{4\sqrt{2} N \pi r^2} = \frac{\Psi r}{3\sqrt{2} \beta} = \frac{10 \Psi r d_k}{3\sqrt{2} D}.$$

1) Auch zur richtigen Herleitung des Zusammenhanges zwischen Ψ und den Raumerfüllungen der Mediumsmoleküle und des Partikels erscheinen Gedankengänge, welche, wie Gl. (97 a) und (c), die Zwischenschaltung der Größe α erfordern, nicht günstig. Folgt man z. B. dem bei O. E. Meyer („Kinetische Gastheorie“, Breslau 1899, S. 76 uff. der mathem. Zusätze) benutzten Gedankengänge und führt ihn für den Fall des von den Mediumsmolekülen verschiedenen Partikels durch, so erhält man $\Psi = 1 - \alpha \beta (s/2r)^3$, wonach diese Größe nicht Konstante des Mediums allein, sondern auch vom Partikelradius abhängig wäre. Man sieht aber, daß nach dieser Gleichung bei einiger Größe des Partikels ($s > 2r$) sofort negative, also unsinnige Werte von Ψ erfolgen würden, wenn man nicht α ebenfalls Funktion des Partikelradius sein läßt, was unmittelbar anzeigt, daß die Gleichungen, welche Ψ mittels eines gewissen α -fachen Molekularvolums ausdrücken, für unseren Fall des von den Mediumsmolekülen verschiedenen Partikels praktisch unbrauchbar sind. Hiermit stimmt auch überein, daß nach van der Waals Bemerkungen (a. a. O.) α von der schwer in Rechnung zu bringenden relativen Häufigkeit der zentralen und der schiefen Zusammenstöße abhängig erscheint. Wir haben daher im obigen von Anfang an die von α unabhängige Gl. (97) in den Vordergrund gestellt.

2) Eine bei van der Waals (a. a. O. S. 65) angegebene Gleichung liefert keine engere Grenze; sie zeigt für Wasser nur $\alpha > 1,44$, somit $\Psi < 0,57$ an.

Im kritischen Zustand ist demnach für alle Stoffe $L = \sqrt{2}r$ und für Wasser im gewöhnlichen Zustand, sowie für alle Körper in korrespondierenden Zuständen ergibt sich mit den vorhergenannten Daten $0,3r > L > 0,08r$. Die freie Weglänge, welche im Gaszustand groß ist gegenüber dem Molekylradius, wird also bei Flüssigkeiten, deren Dichte die kritische wesentlich übertrifft, klein gegenüber diesem Radius, und da bei solchen Flüssigkeiten λ nicht weit von $2r$ verschieden ist, so ist gleichzeitig mit $L < r$ auch $L < \lambda$. Es sind dies die in den vorhergehenden Abschnitten bereits mehrfach benutzten Ungleichheiten.

172. Ψ aus der Kompressibilität. — Der direkteste Weg zur Kenntnis des Freiraumfaktors Ψ führt nach Gl. (96) und (97) über die Kompressibilität. Denn diese ist in erster Linie bedingt durch die zwischen den Molekülen verfügbaren freien Zwischenräume; sie muß also über $(v - b)/v$ Auskunft geben. Man hat nach van der Waals Gleichung (96) bei konstanter Temperatur:

$$(99) \quad (p + P)(v - b) = \text{Konst.},$$

wobei wir hier für den inneren Druck oder „Normaldruck“ das Zeichen P gesetzt haben, um die für wesentlich überkritische Dichten zweifelhafte Annahme $P = a/v^2$ für die genaue Berechnung vermeidbar zu machen. Die Kompressibilität ist in ihrer gewöhnlichen Meßweise:

$$\gamma = - \frac{dv}{dp} \cdot \frac{1}{v};$$

um diese in Gl. (99) einzuführen, ist dieselbe zu differenzieren, wobei

$$(99a) \quad \left\{ \begin{array}{l} (v - b) \left(1 - \gamma v \frac{dP}{dv} \right) = P v \gamma \\ \text{wird}^1), \text{ woraus mit Gl. (97)} \\ \psi = \frac{P \gamma}{1 - \gamma v \frac{dP}{dv}} \end{array} \right.$$

Es müssen also, um Ψ zu berechnen, außer γ auch P und dP/dv bekannt sein. Für letztere Größe kann man zunächst in Annäherung $-2P/v$ setzen, was $P = a/v^2$ entspricht.

1) p verschwindet als Summand neben P .

Am schlechtesten bekannt ist der Normaldruck P . Ich habe denselben für Wasser von gewöhnlicher Temperatur mittels des angenähert konstanten Wertes 0,4 des Verhältnisses zwischen Wirkungssphärenmaß und Molekylradius (für alle Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur) früher zu $P = 80 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2 = 8000 \text{ Atm.}$ berechnet¹⁾, und wir werden diesen Wert im folgenden benutzen, wobei er Kontrolle erfährt und auf keine Widersprüche stößt. Die aus der soeben angegebenen Berechnung folgende Unsicherheit von P entspricht der der Allgemeingültigkeit bzw. Konstanz des angegebenen Verhältnisses 0,4, wonach jedenfalls etwa $6000 \text{ Atm.} < P < 10000 \text{ Atm.}$ zu denken ist. Man berechnet hiermit und mit dem weiter unten angegebenen Werte von γ nach Gl. (99a) $\Psi = 0,22$, was gut in die vorher (170) für Wasser angegebenen Grenzen paßt.

Um die Annahme $P = a/v^2$ zu prüfen, bzw. auszuschalten, kann die bekannte Abhängigkeit der Kompressibilität vom Druck benutzt werden. Um diese einzuführen, ist Gl. (99a) nochmals zu differenzieren; man erhält so, wieder nach Weglassung von p neben P :

$$(100) \quad v \frac{\partial P}{\partial v} = \frac{2\gamma - \left(\gamma^2 - \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right) P - \gamma^2 v^2 \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \Psi}{2\gamma^2 + \left(\gamma^2 - \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right) \Psi}$$

Hierin darf in $\partial^2 P / \partial v^2$ unzweifelhaft genügend genau $P = a/v^2$ gesetzt werden, da das betreffende Glied hiermit nur $1/20$ des Gesamtwertes des Zählers erhält, also innerhalb der hier erreichbaren Genauigkeit überhaupt kaum von Einfluß ist. Dadurch wird:

$$(100a) \quad v \frac{\partial P}{\partial v} = \frac{2\gamma - \left(\gamma^2 - \frac{\partial \gamma}{\partial p} + 6\Psi\gamma^2 \right) P}{2\gamma^2 + \left(\gamma^2 - \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right) \Psi}$$

1) Vgl. „Probleme komplexer Moleküle“ (Heidelberg, bei Winter, 1914), Teil II. S. 5–7. (In der für Benzol geltenden Zeile der dortigen Tab. I sind übrigens die dortigen Angaben zu ersetzen durch: C_6H_6 , $r = 2,84$, $\lambda/r = 0,53$, was jedoch nichts dort oder hier Geschlossenes ändert). Die Schwierigkeit bei Wasser liegt in der Polymerisation seiner Moleküle, weshalb sowohl die van der Waalssche Gleichung als auch andere bekannte Wege zur Berechnung von P bei dieser Flüssigkeit versagen.

Die zur Zahlenberechnung benutzbaren Messungsergebnisse von Amagat sind¹⁾:

Kompressibilität des { zw. 0 und 25 Atm. $\gamma = 0,0000491/\text{Atm.}$
 Wassers von 20° C. } „ 25 „ 50 „ $\gamma = 0,0000476/\text{Atm.}$,
 wonach $\partial \gamma / \partial p = -0,000000060/\text{Atm.}^2$ zu setzen ist bei einem
 mittleren Wert von $\gamma = 0,0000484/\text{Atm.}$ ²⁾ Man erhält hier-
 mit. $P = 8000 \text{ Atm.}$ und $\Psi = 0,2$ gesetzt:

$$v \frac{\partial P}{\partial v} = -25000 \text{ Atm.},$$

während die van der Waalssche Annahme ($P = a/v^2$)

$$v \frac{\partial P}{\partial v} = -2P = -16000 \text{ Atm.}$$

ergäbe. Der Unterschied ist also nicht groß.³⁾

Berechnet man mit dem ersteren, nach der Erfahrung verbesserten Wert von $v \partial P / \partial v$ Ψ von neuem nach Gl. (99a), so findet man $\Psi = 0,18$, und die Fortsetzung des Verfahrens, indem man mit dem neuen Ψ wieder $v \partial P / \partial v$ nach Gl. (100a) verbessert und so fort in sukzessiver Annäherung, ergibt schließlich:

$$v \partial P / \partial v = -28000 \text{ Atm. und } \Psi = 0,17.$$

Dieser Wert enthält allerdings noch die Unsicherheit, welche dem angenommenen Wert $P = 8000 \text{ Atm.}$ anhaftet; es könnte demnach, dem oben über diese Unsicherheit Angegebenen entsprechend, etwa

$$0,13 < \Psi < 0,21$$

1) Entnommen Landolt und Börnsteins Tabellen (1912. S. 62).

2) Unsere Resultate werden sich demnach auf einen äußeren Druck von 25 Atm. beziehen, was aber gegen den gewöhnlichen Druck von 1 Atm. bei der geringen Kompressibilität des Wassers keinen wesentlichen Unterschied bedeuten kann.

3) Dem Sinne nach ist der Unterschied verständlich. Der Zuwachs des inneren Druckes bei Volumverminderung muß bei der großen gegenseitigen Nähe, in welcher die Moleküle in flüssigem Wasser sich befinden, in der Tat größer erwartet werden als nach der für größere Molekül-abstände passenden van der Waalsschen Annahme. Denn die Molekularkräfte wachsen mit abnehmendem Abstand der Moleküle gegen die Berührung hin wohl unzweifelhaft nach viel höherer Abstandspotenz als in größeren Abständen; außerdem spielt vielleicht die Polymerisation der Wassermoleküle eine Rolle (vgl. die zweitfolgende Note).

sein, geltend für Wasser von 20° C. bei gewöhnlichen Drucken [und nahezu wohl auch für andere Flüssigkeiten in korrespondierenden Zuständen¹⁾]. Wir finden die untere Grenze im weiteren bestätigt, indem dort aus ganz anderen Gründen $\psi > 0,1$ erwartet wird, und da für Wasser ψ — und damit auch die obere Grenze — mittels Gl. (99a) nur zu hoch zu erwarten ist²⁾, so kann die Einschließung von ψ in den angegebenen Grenzen als einigermaßen gut gesichert angesehen werden. Sie bestätigt sich außerdem bei Anwendung von ψ im weiter Folgenden (180).

Benutzt man den mittleren Wert $\psi = 0,17$, so ergibt sich für Wasser von 20° C. aus Gl. (97a) $z = 2,8$ und aus Gl. (98) das Verhältnis von Weglänge und Molekülradius $L/r = 0,13$. Die freie Weglänge selbst wäre demnach $L = 0,32 \cdot 10^{-8}$ cm (geltend für H_4O_2 Moleküle, $r = 2,4 \cdot 10^{-8}$ cm).

173. *Der gaskinetische Wanderungsgeschwindigkeitsausdruck* nimmt mit dem Freiraumfaktor ψ zur freien Weglänge, da letzterer im Zähler des Ausdruckes vorkommt [vgl. Gl. (21)], für Flüssigkeiten die Form an:

$$(101) \quad \left\{ \begin{aligned} \omega_g &= \frac{3}{3 + \mu} \Omega_\mu \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1 + \mu}{2\sqrt{\mu}} \psi \\ &= \frac{3}{3 + \mu} \left(\frac{4}{\pi} \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}} + \sqrt{\mu} \right) \frac{K}{D \pi s^2 W} \psi, \end{aligned} \right.$$

wobei Fall A (elastische Reflexion) vorausgesetzt ist [für Ω_μ , vgl. Gl. (8)].³⁾

1) Strenge genommen muß ψ auch von der Form der Moleküle abhängen, wonach genaue Gleichheit bei korrespondierenden Zuständen nicht erwartet werden kann.

2) Es spielt bei der Kompressibilität des Wassers wohl unzweifelhaft die Polymerisation der Wassermoleküle eine Rolle; was schon dadurch angezeigt ist, daß die Kompressibilität dieser Flüssigkeit mit steigender Temperatur (bis 50° C.) nicht steigt wie bei anderen Flüssigkeiten, sondern sinkt. Komprimiert man Wasser bei konstanter Temperatur, wie oben berechnet, so ist daher anzunehmen, daß ein Teil der Moleküle in die weniger Raum beanspruchende Modifikation übergeht (H_4O_2 in $2H_2O$). Dies würde aber die Folge haben, daß die Kompressibilität größer ausfällt, als es nur den Zwischenräumen bei unveränderten Molekülen entspräche. Die Zwischenräume und also auch ψ müßten demnach oben aus der Kompressibilität zu groß berechnet sein.

3) Fall C ergibt dasselbe; die für die Fälle B und D hinzutretenden Faktoren sind aus Abschnitt 6 ersichtlich. Es ist zu bemerken, daß die

Das Gültigkeitsbereich haben wir bereits zu $R \leq \lambda$ angegeben (159). Die Gleichung könnte demnach z. B. für freie Elektronen in flüssigen Edelgasen in Betracht kommen (vgl. Tab. V, oberste Zeile¹⁾), aber auch der Fall der gewöhnlichen nicht sehr großen elektrolytischen Ionen liegt noch innerhalb ihres Bereiches, wie das Folgende zeigen wird (178 u. ff.).

Jenseits der Gültigkeitsgrenze läßt die Gleichung zu kleine Werte der Wanderungsgeschwindigkeit erwarten (169) und ebenso also zu kleine Werte der Partikelradien, wenn man diese aus beobachteten Wanderungsgeschwindigkeiten berechnet. Man findet dies am Beispiel des Wassers bestätigt (Tab. V). Die Bestätigung bliebe aus, wenn nicht $\Psi > 0,10$ wäre, und da diese Bedingung für Ψ mit der oben (172) auf ganz anderem Wege gefundenen, $\Psi > 0,13$, gut übereinstimmt, sehen wir bei Wasser als Medium unsere Annahme über die Gültigkeit der Gl. (101) mit $\Psi = 0,17$ und über die Grenze der Gültigkeit als bestätigt an.

174. *Der hydrodynamische Wanderungsgeschwindigkeitsausdruck* ω_h [Gl. (84)] nimmt bei Flüssigkeiten innerhalb seines Gültigkeitsbereiches, $R > \lambda$ (156), die einfache ursprüngliche (Stokes-Kirchhoffsche) Form an [Gl. (83)], da in diesen Medien bei $R > \lambda$ $R \gg L$ ist (vgl. 171). Das Gültigkeitsbereich umfaßt alle beliebig großen wirbelfrei bewegten Partikel bis herab zu vielleicht 6 fachem Mediumsmoleküldurchmesser ($R = 3\lambda$). Die Ionen in wässerigen Elektrolyten fallen, wie das Folgende zeigt (178 u. ff.), schon eben deutlich außerhalb des Gültigkeitsbereiches. Einzelheiten bei Überschreitung der Gültigkeitsgrenze betrachten wir unter 175 und 176.

175. *Einen Vergleich der gaskinetisch und der hydrodynamisch berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten* gibt Tab. V [Spalten 4 und 5, nach Gl. (101) bzw. (84)] für Wasser als Medium.

Fälle A und C für flüssige Medien am meisten in Betracht kommen (vgl. Abschnitt 5), da das Gültigkeitsbereich der gaskinetischen Gleichung hier auf kleinste Partikel eingeschränkt ist (vgl. Abschnitt 8 und das oben Folgende; in Gasen erstreckt sich das Gültigkeitsbereich der Gleichung auf viel größere Partikel, was beispielsweise ein Vergleich von Tab. IV mit V unmittelbar ersichtlich macht).

1) Echte Reflexion der Elektronen an den Atomen vorausgesetzt.

Tabelle V.

Gaskinetisch und hydrodynamisch berechnete Wanderungsgeschwindigkeiten in Wasser (20° C.).

Partikelradius R		Massen- verhältnis μ	Wanderungsgeschwindigkeit $\text{cm sec}^{-1} \text{ dyn}^{-1}$			
10^{-8} cm	in Vielfachen von r und λ (rund)		$\omega_g/K^*)$	$\omega_h/K^*)$	ω/K linear interpol.	graph. interpol.
0	(freie Elektronen in flüssigem Stickstoff oder Argon)	0,00002	5,8 · 10 ¹³	∞		
0,5	$= r$	0,35 ¹⁾	34 · 10 ⁸	20 · 10 ⁸		
1		0,50 ²⁾	14 "	7,7 "		
2		0,60 ³⁾	7,2 "	3,2 "		
3		0,80 ⁴⁾	3,8 "	2,0 "		
4		0,90 ⁵⁾	2,4 "	1,5 "		
5	$= \lambda (= 2r)$	0,95	1,7 "	1,2 "	1,7 · 10 ⁸	1,7 · 10 ⁸
6	$= 2\lambda$	1 ⁶⁾	1,2 "	0,95 "	1,6 "	1,3 "
8		1	0,81 "	0,70 "	1,3 "	0,87 "
10		1	0,57 "	0,55 "	1,0 "	0,64 "
12		1	0,42 "	0,45 "	0,8 "	0,50 "
15		1	0,29 "	0,36 "	0,56 "	0,37 "
20	$= 3\lambda$	1	0,17 "	0,27 "		
30		1	0,083 "	0,18 "		
50		1	0,032 "	0,11 "		
100		1	8,4 · 10 ⁻⁵	53 · 10 ⁻⁵		
500		1	0,35 "	10,6 "		
1000	$= 100\lambda$	1	0,087 "	5,3 "		
5000	$= 1000\lambda$ (Mikroskop. Partikel)	1	0,0035 "	1,06 "		
10000		1	0,0009 "	0,53 "		

*) Im Gültigkeitsbereich der betreffenden Gleichung befindliche Zahlen sind fett gedruckt.

Die für die Partikelmassen (Spalte 3, zur Berechnung von ω_g) gemachten Annahmen sind aus den Fußnoten zur Tabelle ersichtlich. Man sieht ein, daß die Masse überhaupt nur bei Radien unter etwa $6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ eine merkliche Rolle spielen

1) Entspricht etwa einem H-Ion mit $1\text{H}_2\text{O}$.

2) " " " " " $2\text{H}_2\text{O}$.

3) " " " " " OH-Ion " $2\text{H}_2\text{O}$.

4) " " " " " K-Ion " $6\text{H}_2\text{O}$.

5) " " " " " Na-Ion " $17\text{H}_2\text{O}$.

6) Entspricht den größten, aus sehr vielen Atomen zusammengesetzten Ionen. Bei allen noch größeren Partikeln gilt ebenfalls das Massenverhältnis $\mu = 1$ in vollkommen genügender Annäherung, auch wenn sie aus leichtest möglichem Stoff bestehen. Selbst Wasserstoffgasbläschen würden (infolge des hohen kapillaren Druckes) keine Ausnahme machen. Vgl. das Entsprechende in der Note zu 166.

kann, da für alle größeren Partikel μ immer sehr nahe 1 fällt, gleichgültig aus welchen Stoffen sie bestehen mögen, und auch bei Radien zwischen 3 und $6 \cdot 10^{-8}$ cm würde die Masse nur dann maßgebend werden (μ genügend klein ausfallen), wenn die Partikel aus den leichtesten Atomen (etwa H oder He) aufgebaut wären (vgl. 96 und 148). Es gelten daher die in der Tabelle angegebenen Wanderungsgeschwindigkeiten unabhängig vom Stoffe der Partikel, mit Ausnahme nur bei Radien unter 3 oder $6 \cdot 10^{-8}$ cm, wo die angegebenen Werte von ω_g nur als individuelle Beispielfälle (den in der Tabelle angegebenen μ -Werten entsprechend) anzusehen sind.¹⁾

Die jeweils innerhalb Gültigkeitsbereich der betreffenden Gleichung liegenden Werte sind fett gedruckt. Man sieht den guten Aneinanderschluß von ω_g und ω_h beim Übergang von einem zum anderen Gültigkeitsbereich (Radiengegend 6 bis $12 \cdot 10^{-8}$ cm, vgl. dazu 176). Bei den außer Gültigkeitsbereich liegenden großen Radienwerten fällt ω_g zu klein aus, wie es erwartet wurde (173). Ebenso zeigt ω_h das (nach 169) zu erwartende Verhalten; die Werte werden dicht außerhalb des Gültigkeitsbereiches zu klein, bei allerkleinsten Radien (erste Zeile der Tabelle) aber zu groß.

176. *Über die Gegend des Überganges von ω_g zu ω_h und über die Flüssigkeitsreibung.* — In der Gegend von etwa $\lambda < R < 3\lambda$ sind beide Werte, ω_g und ω_h , nach ihren Gültigkeitsgrenzen als ungenau oder gar unzutreffend zu betrachten, und vielleicht erstreckt sich diese Gegend der Unsicherheit bei manchen Flüssigkeiten auch noch etwas weiter über $R = \lambda$ hinaus nach der Seite der kleinen Radien hin.²⁾ Es sollten in dieser Gegend nach den unter 169 für Gase durchgeführten Überlegungen, welche auch bei flüssigen Medien Geltung behalten³⁾, beide Werte, ω_g und ω_h , zu klein sein, und Tab. V zeigt, daß dies bei Wasser als Medium auch wirklich zutrifft, wenn man die

1) Die Horizontallinie in der Tabelle sondert diese Werte ab.

2) Ein Zeichen dafür kann darin gesehen werden, daß die Gleichheit $\omega_g = \omega_h$, welche bei Wasser innerhalb des erwarteten Bereiches der Unsicherheit eintritt, nämlich nahe bei $R = 2\lambda$ (vgl. Tab. V, ähnlich auch bei C_6H_6 , CCl_4), bei anderen Flüssigkeiten (z. B. CS_2 , $C_4H_{10}O$) auf Radienwerte $R < \lambda$ fällt.

3) Vgl. die betr. Fußnote unter 169.

ohne nennenswerte Unsicherheit ausführbare graphische Überbrückung der besagten Radiengegend (letzte Spalte Tab. V) als zutreffend ansieht. Es ist jedoch nicht sicher, ob dasselbe für alle Flüssigkeiten gelten müsse, denn es findet bei flüssigen Medien bei Durchschreitung dieser Radiengegend nicht nur die bei den erwähnten Überlegungen in Betracht gezogene, für gasförmige Medien allein maßgebende Größenänderung des Geschwindigkeitsgefälles statt, sondern auch eine *Änderung des Mechanismus des Widerstandes*. Während nämlich bei Gasen dieser Mechanismus durch die Betrachtung der Molekülzusammenstöße in allen Fällen erschöpft ist, gleichgültig, ob das Partikel so klein ist, daß es die Mediumsmoleküle einzeln trifft (ω_g), oder ob ganze Schichten zusammenstoßender Moleküle mitwirken, wie es die Einführung der Reibungskonstante η voraussetzt, so muß bei Flüssigkeiten im letzteren Falle außerdem noch ein andersartiges Zusammenwirken der Moleküle mit in Betracht kommen. Denn versucht man die Reibungskonstante einer Flüssigkeit nach der für Gase geltenden Gleichung zu berechnen, so findet man sie sehr viel zu klein.¹⁾ Da das hiermit erkannte, besondere, der Flüssigkeitsreibung eigentümliche Zusammenwirken der Moleküle noch nicht genügend aufgeklärt ist²⁾, so ist in der besagten Radiengegend

1) Überträgt man die durch die kinetische Gastheorie gegebene Gleichung für die innere Reibung, $\eta = \frac{1}{3} DWL$, dem Sinne ihrer Ableitung folgend, auf Flüssigkeiten, so tritt an Stelle der freien Weglänge L der Molekülzentrenabstand λ auf (gemäß einer am Schlusse von 159 durchgeführten Überlegung), wodurch $\eta = \frac{1}{3} DW\lambda$ wird. Die hiernach berechnete innere Reibung von Äther, CS_2 , C_6H_6 , Wasser ist nur der 5. bis 15. Teil der experimentell festgestellten. Es ist mir allerdings bekannt, daß von Herrn Jäger eine andere Gleichung für die Flüssigkeitsreibung, aus gaskinetischer Auffassung hergeleitet, angegeben worden ist, die scheinbar gut mit der Erfahrung stimmt (Wien. Ber. 102. S. 253. 1893); ich vermag jedoch die Richtigkeit der Herleitung nicht zu erkennen, worauf im einzelnen einzugehen hier zu weit führen würde. Es sei nur bemerkt, daß ich den *inneren Druck* P in Flüssigkeiten nicht als rein (molekular-)kinetisch ansehe, sondern als *zum Teil statisch*, was vielleicht bei einer anderen Gelegenheit näher ausgeführt und verwertet werden kann. Übrigens zeigt schon die der Gasreibung entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsreibung an, daß die rein gaskinetische Erklärung nicht genügen kann (vgl. auch 177 und 180).

2) Vgl. übrigens 177.

bei flüssigen Medien gar keine andere Vorhersage möglich als die, daß dort die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit einen (auch im Differentialquotienten) stetigen Übergang von ω_g zu ω_h bilden müsse. Es wird demnach in dieser Gegend stets der zu tiefst liegende der beiden Werte eine *untere Grenze* für den wirklichen Wert der Wanderungsgeschwindigkeit bilden, während die lineare Interpolation von λ bis 3λ eine *obere Grenze* ergeben muß, da sowohl ω_g als ω_h als Funktion von R nach oben konkav verlaufen. Die so erhaltenen Grenzwerte sind für Wasser in Tab. V angegeben (kursiv gedruckt). Man sieht, daß die zwischen beiden Grenzwerten sich bewegende graphische Interpolation (letzte Spalte der Tabelle) bei diesem Medium im ganzen erwarteten Bereich der Unsicherheit den Werten ω_g und ω_h sehr nahe bleibt, während sie gleichzeitig die Bedingung eines auch im Differentialquotienten stetigen Überganges von ω_g zu ω_h so gut wie willkürfrei erfüllt, wonach sie Vertrauen erweckt, so daß die Tab. V bis auf weiteres zur Entnahme von Radianwerten aller Größen — besonders auch in der Gegend des Überganges von ω_g zu ω_h — aus beobachteten Wanderungsgeschwindigkeiten aufs beste geeignet erscheint.¹⁾

177. *Kein Einfluß elektrischer Felder auf die innere Reibung der Flüssigkeiten; dieselbe nicht innere Klebrigkeit, vielleicht aber innere Rauigkeit.* — Wir fanden im vorhergehenden Anlaß anzunehmen, daß der Mechanismus der inneren Reibung bei Flüssigkeiten zum Teil ein anderer sei als bei Gasen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß in Flüssigkeiten durch Wirkung der Molekularkräfte, die elektromagnetischer Natur sind, zeitweilige Ketten aus den Molekülen entstehen könnten, und daß dies die besondere, große innere Reibung der Flüssigkeiten ergäbe. Solche Kettenbildung würde dann aber auch an kleinsten wandernden Partikeln stattfinden können, z. B. im Wasser an

1) Es sind für die Wanderungsgeschwindigkeit die fettgedruckten Zahlen zu benutzen. Bei Radianwerten kleiner als etwa 3 oder $6 \cdot 10^{-8}$ cm (s. die Horizontallinie in der Tabelle) ist Rücksicht auf μ zu nehmen (vgl. 175). Als ein Beispiel der Anwendung der Tabelle in der anders nicht zugänglichen Gegend des Überganges ist die Ermittlung der Radian der langsamsten elektrolytischen Ionen zu nennen (letzte Zeile der Tab. VI, vgl. 188).

den Wassermoleküle enthaltenden elektrolytischen Ionen, und sie müßte die gaskinetische Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung, welche das Partikel innerhalb der freien Weglängen ganz kräftefrei annimmt, ungültig machen. Ich habe daher Versuche angestellt, um über das Statthaben solcher Kettenbildung, bzw. überhaupt über das Mitwirken der Molekularkräfte bei der inneren Reibung der Flüssigkeiten Aufschluß zu erhalten. Da die Erscheinungen der Wasserfallelektrizität angezeigt haben, daß die Molekularkräfte in Flüssigkeiten mindestens zu einem Teil rein elektrostatischer Natur sind¹⁾, so würde in den eben gedachten Molekülketten eine elektrische Orientierung der Moleküle anzunehmen sein, und es müßten danach diese Ketten durch elektrische Felder beeinflussbar sein, derart, daß sie beim Vorhandensein eines solchen Feldes die Erstreckung in Krafrichtung des Feldes bevorzugen, was als eine Verringerung der inneren Reibung gegen Bewegung in Krafrichtung bemerkbar werden müßte. Versuche, die eine Beeinflussung der inneren Reibung von Flüssigkeiten durch elektrische Felder aufsuchen sollten, sind bereits wiederholt angestellt worden. Es wurden jedoch nur gut isolierende Flüssigkeiten benutzt, niemals Wasser oder wässrige Elektrolyten, welche wegen der auf die Ionen bezüglichen Fragen ein besonderes Interesse besitzen; auch waren die Resultate der bisher veröffentlichten Versuche teilweise einander widersprechend.²⁾ Ich habe daher die folgenden Versuche ausgeführt.

Ein kapilläres Glasrohr (Länge 12,5 cm, innerer Durchmesser 0,56 mm) mündete beiderseits in weitere Gefäße, in welche Platinelektroden eingeschmolzen waren, und es konnte Wasser unter gut wieder herstellbaren Druckdifferenzen durch das Rohr strömen. Es wurden die Durchflußzeiten ohne und mit Anlegung elektrischer Spannung an die Platinelektroden

1) Es folgt dies aus dem Bestehen elektrischer Doppelschichten dicht innerhalb der Oberflächen von Flüssigkeiten. Vgl. hierüber „Probleme komplexer Moleküle“ (Heidelberg, bei Winter, 1914), Teil II, Kap. VI, und Teil III, Kap. VII.

2) A. Pochettino teilt positive Resultate mit (Atti d. R. Accad. d. Linc. 12. II. S. 363. 1903); W. König hat dagegen in bereits älteren, dabei aber ganz einwandfrei erscheinenden Versuchen nur negative Resultate erhalten (Ann. d. Phys. 25. S. 618. 1885).

gemessen, wobei also im letzteren Fall die Kraftlinien des elektrischen Feldes im Kapillarrohr den dort vorhandenen inneren Reibungsflächen parallel gerichtet waren, was die Reibung verringern, die Durchflußzeiten also verkürzen sollte, falls Kettenbildung stattfände. Das Resultat war rein negativ. Die rund 200 Sekunden betragenden Durchflußzeiten waren bis auf die wenige Zehntelsekunden betragende Versuchsunsicherheit die gleichen ohne und mit Feld, wenn im letzteren Falle das Mittel für beiderlei Richtung des Feldes genommen wurde. Der geringe Unterschied zwischen beiden Feldrichtungen entsprach der bekannten Wirkung der elektrischen Fortführung (Wasser positiv gegen Glas geladen). Die angelegte Spannung wurde (mittels Hochspannungsdynamomaschine) bis zu 3000 Volt gesteigert, wobei das elektrische Feld im Wasser bis zu 240 Volt/cm betrug; die Durchflußzeit, also auch die Reibungskonstante zeigte sich nicht um $\frac{1}{4}$ v. H. ihres Wertes geändert. Ersetzung des Wassers durch einen guten Elektrolyten (verdünnte Schwefelsäure, spez. Gew. 1,195), ergab ebenfalls nur negative Resultate. Es floß dabei ein Strom von 4 Weber/cm² durch das Kapillarrohr.

Es waren demnach keine Zeichen von Kettenbildung der Moleküle und also von unmittelbarer Mitwirkung der Molekularkräfte bei der inneren Reibung von Wasser oder wässrigen Elektrolyten bemerkbar; als *innere Klebrigkeit* kann hier die Reibung also nicht aufgefaßt werden.¹⁾ Ein Unbrauchbarwerden der gaskinetischen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung

1) Nicht ausgeschlossen ist es, daß bei Flüssigkeiten von sehr großer innerer Reibung ein Aneinanderhaften benachbarter Moleküle doch mitwirkt. Jedenfalls muß das bei Flüssigkeiten so sein, die einen Übergang zu den zähen (duktilen) festen Körpern bilden; denn bei letzteren ist das Festgehaltensein jedes Moleküls durch eine resultierende Kraft von seiten der Nachbarmoleküle nicht zu bezweifeln. Die bei solchen festen Körpern (z. B. Metallen) beobachtete langsame Diffusion zeigt aber an, daß die resultierende Molekularkraft, die wegen der Wärmebewegung fortwährendem zeitlichen Wechsel unterworfen sein muß, bei diesen Körpern zeitweilig Null wird, wodurch das betreffende Molekül auf Augenblicke frei und also der Diffusion zugänglich wird. Der Übergang zur vollkommenen Flüssigkeit bestünde dann im Anwachsen der kräftefreien Zeiten bis zu schließlich dauerndem Nullwert der resultierenden Molekularkraft im ganzen Inneren der Flüssigkeit.

innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches ist daher bei diesen Flüssigkeiten nicht angezeigt.

Eine andere, als möglich übrigbleibende Auffassung der Flüssigkeitsreibung wäre die als *innere Rauigkeit*, nämlich als gleitende Reibung benachbarter Molekülschichten aneinander, wobei diese Schichten wegen der Langsamkeit der Diffusion wie die molekular-rauen Oberflächenschichten sich reibender fester Körper wirken, so daß gegen die die Schichten aufeinanderpressende Kraft, d. i. in der Flüssigkeit gegen deren hohen inneren Druck gearbeitet wird.¹⁾ Der Reibungskoeffizient — aufgefaßt wie bei der gleitenden Reibung fester Körper — müßte dabei proportional der Relativgeschwindigkeit der Flüssigkeitsschichten angenommen werden, um den beobachteten Gesetzmäßigkeiten der inneren Reibung zu genügen. Solche innere gleitende Reibung wäre ein Vorgang, der nur bei Reibungsflächen von vielmolekularer Größe eine Rolle spielen kann, nicht bei der Wanderungsbewegung einzelner Partikel, deren Größe die der Flüssigkeitsmoleküle nicht beträchtlich überschreitet, so daß ihnen diese Moleküle einzeln ausweichen können. Es kommen danach im letzteren Falle der kleinen Partikel auch bei dieser Annahme der inneren Rauigkeit doch nur die in unserer gaskinetischen Gleichung berücksichtigten Stoßwirkungen in Betracht, wie wir es angenommen haben, so daß auch in dieser Richtung kein Bedenken gegen die Brauchbarkeit dieser Gleichung innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches sich zeigt.

Elektrolytische Ionen.

178. *Gaskinetische Berechnung erforderlich.* — Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in wässerigen Elektrolyten sind seit den Messungen von Kohlrausch auch in absolutem Maße wohlbekannt, und man hat aus denselben auch bereits wiederholt Durchmesser der Ionen berechnet. Es ist dies aber bisher ausschließlich mittels der hydrodynamischen Gleichung geschehen [Gl. (83)]. Die so berechneten Durchmesser sind

1) Diese Auffassung läßt die Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsreibung unmittelbar verständlich erscheinen; denn der innere Druck P nimmt mit steigender Temperatur ab. Auch stimmt das Ansteigen der inneren Reibung mit wachsender Molekulargröße in homologen Reihen mit der Auffassung überein.

auffallend klein, und dies hat Anlaß gegeben, die Hydratation der Ionen stark zu bezweifeln, da die Anlagerung selbst nur einer einzigen Schicht von H_2O -Molekülen um das eigentliche Ion viel größere Durchmesser erwarten ließe.¹⁾ Dennoch erschien und erscheint die Hydratation der Ionen gut gesichert, erstens durch die Arbeiten von Kohlrausch über die Temperaturkoeffizienten der Wanderungsgeschwindigkeiten²⁾, zweitens durch die Tatsache, des Nichtabdampfens der Ionen, welche unverständlich bleibt, wenn man die Ionen nicht als komplexe Moleküle betrachtet³⁾, und drittens außerdem durch besondere Untersuchungen über die Wassermittführung der Ionen⁴⁾, eine Erscheinung, die als unmittelbares Zeichen der Hydratation aufgefaßt werden kann. Es müssen also die wie angegeben gefundenen, sehr kleinen Ionenradien entweder einer Berichtigung bedürfen, oder sie müssen mit dem Wassergehalt vereinbar gefunden werden.

Ich habe, um hierzu Aufklärung zu erhalten, die im folgenden zu erörternde neue Berechnung der Radien der Ionen und zugleich eine Berechnung der Wassermolekülzahlen derselben durchgeführt unter Anwendung der Ergebnisse der vorhergehenden Abschnitte.

Zunächst zeigte sich eben aus der erwähnten geringen Größe der hydrodynamisch berechneten Ionenradien, daß dieselben bereits außerhalb der durch unsere Überlegungen angezeigten Gültigkeitsgrenze der hydrodynamischen Gleichung fallen, so daß gar nicht diese, sondern vielmehr die gaskinetische Gleichung zu benutzen ist, deren Gültigkeitsbereich in der Tat, wie die Endresultate zeigen, gerade für die kleineren, gewöhnlichen elektrolytischen Ionen gut paßt. Ferner gibt die gaskinetische Gleichung auch zugleich ein Mittel, über die

1) Vgl. hierüber besonders die eingehenden Berechnungen und Überlegungen von R. Lorenz, *Zeitschr. f. phys. Ch.* **73**. S. 252. 1910; R. Lorenz u. J. Posen, *Zeitschr. f. anorg. Ch.* **94**. S. 265. 1916; R. Lorenz, *ebenda* **105**. S. 175. 1919.

2) F. Kohlrausch, *Berl. Akad.* 1902, S. 572. Es ist dies auch diejenige Untersuchung, in welcher zum ersten Male ein eingehend begründeter Nachweis der Hydratation der Ionen erbracht wird.

3) Siehe „Probleme komplexer Moleküle“, Teil I (Heidelberg, bei Winter, 1914).

4) Washburn, *Starks Jahrbuch* **6**. S. 69. 1909.

Masse und damit über den Wassergehalt der Ionen Aufschluß zu erhalten, wenn man weitere geeignete Anhaltspunkte zu Hilfe nimmt. Als einen solchen Anhaltspunkt habe ich die von Herrn Waschburn in seiner erwähnten Arbeit für einige Ionen ermittelten Relativzahlen der mit ihnen verbundenen Wassermoleküle benutzt¹⁾, deren Kenntnis eine Einschränkung der Möglichkeiten für die noch unbekannten Absolutzahlen ergibt. Außerdem habe ich einen leicht zu begründenden *Hilfssatz* zugezogen, der besagt, daß bei nicht zu kleiner Zahl der in einem Ion enthaltenen Wassermoleküle das vom Ion eingenommene Volum kleiner sein muß als dasjenige Volum, welches die gleiche Zahl von Wassermolekülen bei gleicher Temperatur im reinen Wasser einnimmt, aber größer als das den Wassermolekülen selbst, ohne alle Zwischenräume eigene Volum. Die Begründung dieses Hilfssatzes ergibt sich aus der Überlegung, daß die in den Ionen enthaltenen Wassermoleküle durch Kräfte mit dem Ionenkern verbunden sein und daher geringere gegenseitige Abstände aufweisen müssen, als frei ohne solche bindende Kräfte bewegliche Wassermoleküle²⁾, daß aber doch das Eigenvolum der Wassermoleküle im Ion erhalten bleiben muß, da zwar Kräfte zwischen dem Kern und den Wassermolekülen bestehen, welche etwa eine Ineinanderlagerung dieser beiden bewirken könnten, nicht aber Kräfte zwischen den vom Kern gebundenen Wassermolekülen untereinander. Die Beschränkung des Satzes auf Ionen mit nicht zu geringer Wassermolekülnzahl ist erforderlich, weil er den Beitrag des Kerns zum Gesamtvolum des Ions, der je nach der Natur des Kerns individuell sein muß³⁾, vernachlässigt, was jedenfalls um so genauer erlaubt ist, je mehr Wassermoleküle das Ion umfaßt.

1) Waschburn, a. a. O., Tab. XX, S. 103.

2) Das etwaige Bedenken, daß starr miteinander verbundene Wassermoleküle, wie im Eis, auch einen größeren Raum einnehmen können als flüssig verbundene, ist nicht von Belang; denn die Zulassung einer Abstandsvergrößerung der Wassermoleküle der Ionen von so geringem Betrage, wie sie im Eise vorkommt, statt der angenommenen Abstandsverringerung, dem flüssigen Wasser gegenüber, würde unsere Resultate über die Ionen gar nicht wesentlich ändern.

3) Dieser Volumbeitrag des Kernes kann, unseren Endresultaten nach, positiv oder aber auch negativ sein; letzteres entspricht einer Ineinanderlagerung.

179. Ich habe die Rechnung zunächst für die fünf von Herrn Washburn untersuchten Ionen Cl, H, K, Na, Li durchgeführt. Der Verlauf der Rechnung ist der, daß man zunächst willkürliche, aber nach Herrn Washburns Messungen zusammengehörige Wassermolekülzahlen n für die fünf Ionen annimmt (z. B.: 0; 0,28; 1,3; 2,0; 4,7 oder 9; 2; 10,5; 16,6; 25,3 oder 20; 5; 21,7; 34,2; 50,5¹⁾) und mit diesen die zugehörigen μ und damit nach Gl. (101) die fünf Ionenradien R berechnet. Die graphische Auftragung dieser Radien als Funktion der n ergibt für jede zusammengehörige Wertgruppe der n eine Kurve (vgl. Fig. 3), und es sind nach dem Hilfsatz (178) alle Wertgruppen von n als der Wirklichkeit nicht entsprechend ausgeschlossen, welche Kurven ergeben, die in ihrem über $n = 10^3$ hinausgehenden Verlauf nicht zwischen die beiden Kurven A und B fallen, deren eine (A) dem Volum von n H₂O-Molekülen im flüssigen Wasser und deren andere (B) dem zwischenraumlosen Eigenvolum der n H₂O-Moleküle entspricht.³⁾

In dieser Weise ergibt sich sofort das Resultat, daß Wassermolekülzahlen sowohl unterhalb, als auch oberhalb eng zusammenliegender Grenzen ausgeschlossen sind.⁴⁾ Die Enge

1) Diese Beispiele umfassen sowohl die Mindest- als auch die Höchstwerte der Wassermolekülzahlen, welche nach Herrn Washburns Messungen möglich wären.

2) Diese Wassermolekülzahl dürfte bei den aus nur wenigen Atomen — meist nur einem einzigen — bestehenden Ionenkernen, die wir jetzt und im folgenden betrachten, ausreichend sein, um das Eigenvolum des Atoms so weit zurücktreten zu lassen, daß der Hilfsatz anwendbar wird.

3) Die Gleichung von A ist demnach:

$$R = \sqrt[3]{3n \cdot 18 \cdot 1,7 \cdot 10^{-24} / 4\pi} = 1,94 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{n}$$

($18 \cdot 1,7 \cdot 10^{-24}$ g das absol. Gew. von H₂O) und die Ordinaten von B sind das $\sqrt[3]{1-\Psi}$ -fache hiervon ($\Psi = 0,17$, siehe 172; die in Ψ vorhandene Unsicherheit hat hier keinen wesentlichen Einfluß).

4) Bereits Herr Washburn konnte aus seinen Versuchen (a. a. O.) Grenzen für die möglichen Wassermolekülzahlen der von ihm untersuchten fünf Ionen herleiten; dieselben sind jedoch sehr weit; so bleiben z. B. für das Cl-Ion alle n von 0–20 möglich (vgl. die oben bereits angegebenen Zahlenbeispiele und die zugehörige Fußnote). Unsere Werte für die Wassermolekülzahlen liegen übrigens in der von Herrn Washburn nach gewissen Überlegungen (a. a. O., S. 104) für wahrscheinlichst gehaltenen Gegend. Das spezielle Resultat, daß das gänzliche Fehlen

der Grenzen, welche aus dem dichten Zusammenliegen der Kurven *A* und *B* ersichtlich ist, erlaubt es, auf ein oder zwei Zahlenstellen abgerundete Wassermolekülzahlen *n* anzugeben; diese sind zusammen mit den Radienwerten *R* in Tab. VI eingetragen (Spalte 4 und 5).¹⁾ Es ist dabei $\Psi = 0,17$ zugrunde gelegt; die Ionenbeweglichkeiten *l* für 18° C. (Spalte 2) sind den Beobachtungen von Kohlrausch entnommen²⁾, und es ist, ebenfalls nach Kohlrausch, $\omega/K = 0,0635 \cdot 10^8 l$ gesetzt (3. Spalte).³⁾

180. *Bestätigung der Annahmen über den Molekularmechanismus der Flüssigkeiten.* — Sehr bemerkenswert ist es, daß — wie es Kurve *C* in Fig. 3 zeigt — jede in der soeben angegebenen Berechnungsweise sich ergebende Kurve, deren über

von Wassergehalt (*n* = 0) ausgeschlossen ist, ergibt sich nach Gl. (101) auch ohne Zuhilfenahme von Herrn Washburns Messungen und ohne unseren Hilfssatz. Nimmt man nämlich probeweise für alle Ionen *n* = 0 an, so ergibt Gl. (101) Ionenradien, welche zum Teil in starkem Widerspruch mit den bekannten Radien der den Ionkern bildenden Atome stehen. Man erhält z. B. für den Radius des wasserfreien H-Ions $2,9 \cdot 10^{-8}$ cm, für den des Na-Ions $4,4 \cdot 10^{-8}$ cm, während der Radius des vollständigen (zweiatomigen und eines Valenzelektrons nicht beraubten) H₂-Moleküls nur $1,0 \cdot 10^{-8}$ cm, der des Na-Atoms in festem Metall (wo ihm meist, wie als Ion, ein Elektron fehlt) nur $2,1 \cdot 10^{-8}$ cm und selbst der des großen Cs-Atoms nur $2,5 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Dabei ist mit dem kleinsten noch als möglich gefundenen Werte von $\Psi = 0,1$ und mit H₂O₂-Molekülen in flüssigem Wasser gerechnet. H₂O-Moleküle ergeben die beiden Radien zu 2,1 bzw. $3,3 \cdot 10^{-8}$ cm, also mit demselben Widerspruche, und größere Werte von Ψ würden die Radien und damit die Widersprüche nur noch vergrößern. Man kommt also allein nur durch Anwendung der für den Fall passenden Wanderungsgeschwindigkeitsformel Gl. (101) zum Resultat, daß die gewöhnlichen elektrolytischen Ionen *wesentlich mehr Masse haben als der Wasserfreiheit entspräche*; sie würden ohne Wasserzulagerung wesentlich schneller wandern müssen, als sie es wirklich tun. Nur zur Ermittlung der Größe der Massenzulagerung, welche wir als Wassermolekülzahl deuten, bedurfte es der Hinzunahme jener oben benutzten weiteren Kenntnisse.

1) Diese, auf die hier zunächst betrachteten fünf Ionen bezüglichen Zahlen sind in der Tab. VI fett gedruckt. Die noch verbleibende Unsicherheit der Ermittlungsweise beträgt überall einige Einheiten der zweiten Zahlenstelle; vgl. die oben folgenden Zahlenbeispiele.

2) Nach der Zusammenstellung in Landolt u. Börnsteins Tabellen (1912), S. 1124.

3) Sonstige Zahldaten siehe in der betreffenden Note zu 181.

$n = 10$ gelegene Punkte¹⁾ die nach unserem Hilfssatz verlangte Höhenlage haben, so daß sie zwischen die Kurven *A* und *B* fallen, gleichzeitig dort auch solche Neigung zur Abszissenachse aufweist, daß sie ohne sprungweise Neigungsänderung in

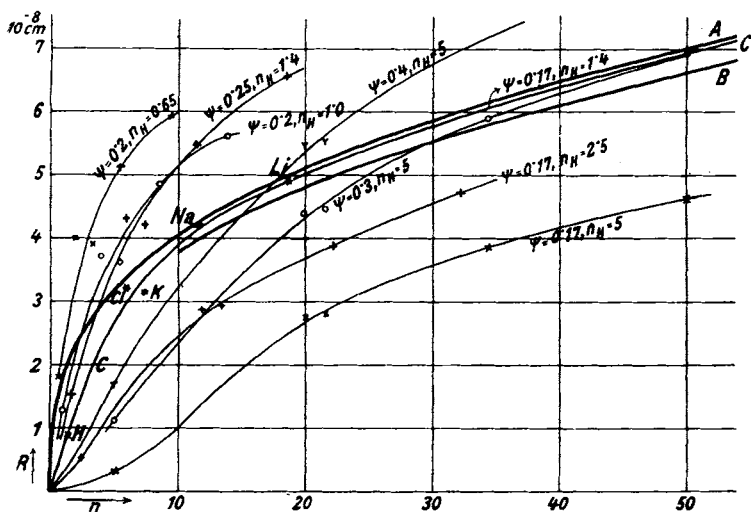


Fig. 3.

dem Zwischenraum von *A* und *B* nach größeren Werten von n hin extrapoliert werden kann, wie es sein muß, wenn diese Kurve einen mit unserem Hilfssatz verträglichen Zusammenhang zwischen R und n darstellen soll.²⁾ Da dieses Resultat

1) Die in der Figur überall eingetragenen Punkte entsprechen bei jeder Kurve der Reihe nach vom Nullpunkt aus den Ionen H, Cl, K, Na, Li, wie für Kurve *C* auch besonders angegeben. Für eine der Kurven ($\Psi = 0,4$, $n_H = 5$) liegt Li außer Zeichenfeld. Die Punkte für Cl und K liegen stets nahe beisammen; die Kurven sind jedesmal mitten zwischen ihnen durchgezogen.

2) Kurve *C* zeigt die Extrapolation über $n = 18,5$ (Wert für Li) hinaus bis zu $n = 54$. Man vergleiche damit die anderen, dünner gezeichneten Kurven, welche zeigen, daß abweichende Werte von Ψ , sowie der n (von letzteren ist in der Figur bei jeder Kurve der Wert n_H für das Wasserstoffion angegeben, die anderen sind aus den Lagen der Punkte ersichtlich) mit unserem Hilfssatz ganz unverträglich wären. Es sind im ganzen 46 Kurven berechnet worden; die Figur stellt nur 8 davon dar, um nicht zu verwirren.

in unseren Annahmen nicht enthalten ist, kann es als gute Bestätigung eben dieser Annahmen angesehen werden, die zwar an sich keineswegs unbegründet, aber doch zum Teil neu und also der Bestätigung bedürftig sind. Es seien als hiermit bestätigt besonders hervorgehoben: Die Anwendbarkeit der gas-kinetischen Gl. (101) auf flüssige Medien und der aus der Kompressibilität in der angegebenen Weise berechnete Wert:

$$\Psi = (v - b)/v = 0,17$$

für Wasser von Zimmertemperatur, aus welchem auch die unter 172 angegebene freie Weglänge der Wassermoleküle folgt, schließlich hierdurch auch der Wert des inneren Druckes für flüssiges Wasser, $P = 8000$ Atm. Wählte man zur Berechnung von R andere Werte von Ψ innerhalb oder auch außerhalb des unter 172 angegebenen, durch die unsichere Kenntnis von P bedingten Spielraumes, so gelangt man entweder zu Wertgruppen von n und R , welche dem in Tab. VI verzeichneten und also der Kurve C nahe liegen, oder aber man erhält Kurven, deren Lauf nicht den oben hervorgehobenen Bedingungen entspricht und also die benutzte Wahl von Ψ ausschließt. Zu ersterem Fall sei hervorgehoben, daß man mit $\Psi = 0,20$ die folgenden Werte für die fünf Ionen H, Cl, K, Na, Li erhält: $n = 1,8; 8; 9,5; 15; 23$; $R = 1,0; 3,5; 3,5; 4,6; 5,4 \cdot 10^{-8}$ cm, welche von den in Tab. VI angegebenen für $\Psi = 0,17$ geltenden nicht sehr verschieden sind und eine Kurve liefern, die im Maßstabe der Fig. 3 von C sich schlecht unterscheiden würde.¹⁾ Zum anderen Fall sei auf die in Fig. 3 eingezeichneten Kurvenbeispiele verwiesen, welche eine charakteristische Auswahl unter den untersuchten Fällen bieten. Da diese Fälle von $\Psi = 0,05$ bis $\Psi = 0,4$ reichen, so sieht man, daß das vorher (172) auf ganz anderer Grundlage erhaltene Resultat $0,13 < \Psi < 0,21$ sich hier bestätigt, insofern Werte von Ψ , die wesentlich unter 0,1 oder wesentlich über 0,2 liegen, durch den Lauf der resultierenden Kurven ausgeschlossen erscheinen.²⁾

1) Die Abweichungen der oben angegebenen n und R von den in der Tab. VI verzeichneten zeigen gleichzeitig auch die Genauigkeitsgrenze unseres Ermittlungsverfahrens; es erscheinen beide Wertgruppen fast gleich gut möglich.

2) $\Psi = 0,05$ und $0,1$ geben außerordentlich kleine, bei nicht sehr kleinen n sogar negative Radienwerte für H .

Tabelle VI. Ionen in wässrigen Elektrolyten.

Ion	Bewegl. l_{18}	$\frac{\omega}{K}$ cm/sec. dyn.	H ₂ O- Mol.zahl n	Radius R 10^{-8} cm	Andere Radienwerte zum Vergleich. 10^{-8} cm
H	315	$20,0 \cdot 10^8$	1,4	0,9	H ₂ -Mol. 1,0 ³⁾
OH	174	11,0	(2,5)	1,4	H ₂ O 1,7 ²⁾ , H ₄ O ₂ 2,4 ³⁾ , O ₂ 1,4 ²⁾
Li	33,4	2,12	19	5,0	Li-Atom 1,4
Na	43,5	2,76	12	4,2	Na- „ 1,8
K	64,6	4,10	7	3,1	K- „ 2,2
Rb	67,5	4,28	(6)	2,9	Rb- „ 2,4
Cs	68	4,33	(6)	2,8	Cs- „ 2,5
Sr	51	3,2	10	3,7	Sr- „ 2,0
Cu	46	2,9	11	3,9	Cu- „ 1,2
Fl	46,6	2,96	11	3,9	
Cl	65,5	4,15	6	3,2	CHCl ₃ -Mol. 2,2 ³⁾
Br	67,0	4,25	6	3,0	
J	66,5	4,23	6	2,9	
NO ₃	61,7	3,91	7	3,2	N ₂ -Mol. 1,5 ²⁾
CO ₃	(70)	(4,4)	(6)	(2,9)	CO ₂ -Mol. 1,6 ²⁾
Langsamste Ionen ¹⁾	20	1,3	etwa 35	6,0	

Will man die Tragweite der erhaltenen Bestätigung möglichst gering bewerten, so könnte man sagen, daß nur Ψ/W als numerischer, auf die Eigenschaften des Wassers bezüglicher Gesamtfaktor in Gl. (101) bestätigt ist, während vielleicht Ψ und W selbst andere Werte als die angenommenen haben könnten; doch ist für diese Einschränkung bisher kein Anlaß ersichtlich geworden, sondern man darf annehmen, daß auch der gaskinetisch eingesetzte Wert der mittleren Molekulargeschwindigkeit W bestätigt ist (siehe darüber die weiter folgende Note). Letzteres bedeutet auch eine Bestätigung der bereits oben geäußerten *Auffassung vom inneren Druck P als zum Teil statisch* (vgl. die betreffende Note zu 176), da die dynamische Druckformel $P = \frac{1}{3} D W^2$ wesentlich übergaskinetische Werte für W ergäbe. Daß nicht gleichzeitig P rein dynamisch und W gastheoretisch sein kann, geht übrigens auch unmittelbar aus der Nichtigkeit des Avogadro'schen Satzes für Flüssigkeiten hervor.

1) Unter den über 300 Ionen, welche von G. Bredig (Zeitschr. phys. Ch. 13. S. 191. 1894) und R. Lorenz (a. a. O.) behandelt werden, finden sich nur sehr wenige, deren Beweglichkeit unter 20 geht (stets bezogen auf eine Valenz). Zu den langsamsten Ionen gehören P₂O₅ ($l = 19,8$), eine Anzahl organischer, sehr vielatomiger Ionen (50–88 Atome, = 22 bis 18) und Al ($l = 15$). Letzteres etwas unsicher beobachtete Ion ergibt (nach Tab. V) $R = 7,4 \cdot 10^{-8}$ cm, wozu (nach Kurve C, Fig. 3) $n = 60$ gehört. Bei vielatomigen Ionen würden die nach unserer Kurve C, Fig. 3 ermittelten Wassermolekülzahlen als obere Grenzen zu betrachten sein (entsprechend dem Sinne des Hilfssatzes, 178). — 2) Aus der inneren Reibung des Gases. — 3) Vgl. „Probl. kompl. Mol.“ II. S. 6. — 4) Vgl. Heidelb. Akad. 1914. A 17. S. 41.

181. Einer besondern Erörterung bedarf noch die für die bisher behandelte Berechnung getroffene Wahl der *Größe des Mediumsmoleküls*; es wurde H_2O_2 als mittleres Molekül des flüssigen Wassers von 20°C . angenommen. Diese Annahme starker Polymerisation der Moleküle des Wassers bei Zimmertemperatur ist durch seine thermischen Eigenschaften [hohe Verdampfungswärme, Dichtemaximum¹⁾], sowie auch durch besondere Nachweise [Oberflächenenergie²⁾], zeitliche Änderung der Oberflächenspannung³⁾ gut begründet. Jedoch ist der genaue Bruchteil der in geringer Menge jedenfalls vorhandenen, nicht polymerisierten Moleküle (H_2O) nicht bekannt, und wenn diese Moleküle unsere Rechnungsergebnisse, die in der Tat durch μ , W und r in Gl. (101) von der Molekulargröße des Mediums abhängen⁴⁾, wesentlich beeinflussen würden, so wären für jetzt alle Schlüsse vereitelt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man überzeugt sich durch Durchführung der Rechnung unter der Annahme von H_2O -Molekülen, daß man sehr nahe dieselben Kurven und Zahlenresultate erhält wie unter der Annahme von

1) Die Lage des Dichtemaximums beim Erstarrungspunkte und die bei der Erstarrung eintretende besondere Volumzunahme lassen annehmen, daß die dem Eise zuzuschreibenden Moleküle H_2O_2 im Wasser von Zimmertemperatur nur in geringer Zahl vorhanden sind.

2) Untersuchungen von Eötvös.

3) Messungen von Herrn Hiss, welche annehmen lassen, daß ein sehr überwiegender Teil der Wassermoleküle polymerisiert, ein geringerer Teil aber nicht polymerisiert ist. Vgl. „Probl. kompl. Mol.“ 1914, Teil II. S. 21. 22.

4) Zahlenwerte für Wassermoleküle. Es ist für H_2O_2 :

$$\mu = [18(n + 2) + A]/36$$

(A = Gewicht des Ionenkerns mit $H = 1$), $W = 41500 \text{ cm/sec}$ (18°C . gaskinetisch berechnet (vgl. die betreffende Note zu 180), $r = 2,40 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (vgl. „Probl. kompl. Mol.“ II, Note S. 6. Der hier angenommene Wert berücksichtigt bereits nach Maßgabe von ψ die Zwischenräume der Moleküle und ist ohne diese gerechnet; der wie a. a. O. mit Zwischenraum gerechnete Wert wäre, genauer als dort, $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$). Für H_2O ist $\mu = [18(n + 1) + A]/18$, $W = 57500 \text{ cm/sec}$ (18°C ., gaskinetisch), $r = 1,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (vgl. „Probl. kompl. Mol.“ III, Note S. 49. Der Wert gilt für Dampf von 100° ; für Zimmertemp. würde er ein wenig größer zu setzen sein, dagegen unter dem hohen Druck des flüssigen Wassers wieder etwas kleiner. Beide Korrekturen sind nicht genau ausführbar, heben sich zum Teil aber gegenseitig auf; es ist daher der angegebene Wert unverändert benutzt worden).

H_4O_2 -Molekülen.¹⁾ Es würden daher die in Tab. VI angegebenen, für H_4O_2 berechneten Zahlen auch dann nicht über ihre Genauigkeitsgrenze hinaus verändert werden, wenn man einen sehr starken Bruchteil nicht polymerisierter Moleküle im Wasser von 20° annehmen wollte.

182. An die in Tab. VI zusammengestellten Resultate, zunächst für die fünf in der erläuterten Weise berechneten Ionen H, Cl, K, Na, Li [in der Tabelle fett gedruckt²⁾], knüpfen sich folgende Bemerkungen und Schlüsse (a—f):

a) Die Radienwerte liegen sämtlich noch innerhalb des Gültigkeitsbereiches der gaskinetischen, aber außerhalb des der hydrodynamischen Gleichung, da der Molekülabstand $\lambda (=2r + L)$ für Wasser (H_4O_2) rund $5 \cdot 10^{-8}$ cm ist; es war also berechtigt, erstere Gleichung zugrunde zu legen, wie es geschehen ist.

183. b) *Ineinanderlagerung*. — Der Radius des H-Ions ist auffallend klein; er ist nur ungefähr so groß wie der des H_2 -Moleküls, obgleich sogar mindestens ein *ganzes* H_2O -Molekül in diesem kleinsten Ion enthalten anzunehmen ist ($n = 1,4$, vgl. Spalte 4 der Tabelle), und obgleich dieses H_2O -Molekül schon für sich allein einen wesentlich größeren Radius hat als das Ion (vgl. letzte Spalte der Tabelle).

Unser Resultat zeigt damit hier eine *Ineinanderlagerung* von Ionenkern und H_2O -Molekül unter beträchtlicher *Zusammenziehung des Ganzen* an. Auch für das K-Ion finden wir einen wesentlich kleineren Radius als unvermindertem Eigenvolum des Wassergehaltes entspräche, was unmittelbar aus der tiefen Lage des betreffenden Punktes in der Kurve C, Fig. 3, ersichtlich ist.³⁾ Man muß daher auch hier annehmen, daß Ionenkern und Wassermoleküle nicht aneinander, sondern vielmehr — mindestens teilweise — *ineinander* gelagert sind. Nur bei den wasserreicheren Ionen fanden wir das Volum ungefähr propor-

1) Die Unterschiede der in voriger Note angegebenen Daten heben sich im Endresultat zum Teil gegenseitig auf. Es ergibt sich für die Ionen H, Cl, K, Na, Li mit $\Psi = 0,17$ $n = 1, 4, 5, 8, 14$; $R = 0,8, 2,8, 2,8, 3,6, 4,3 \cdot 10^{-8}$ cm, und mit $\Psi = 0,20$ $n = 1,3, 6, 7, 11, 17$; $R = 0,9, 3,1, 3,1, 4,0, 4,8 \cdot 10^{-8}$ cm.

2) Über die anderen Ionen siehe 188.

3) Cl liegt wesentlich höher, zeigt also keine so deutlichen Zeichen der Einlagerung als K.

tional dem Wassergehalt (vgl. die Diskussion über den Verlauf der Kurven in 180, welche den Hilfssatz zu 178 bestätigte), so daß die Raumbeanspruchung der im Ion enthaltenen Wassermoleküle ungefähr unvermindert zur Geltung kommt. Diese Raumerfüllung ist es, welche z. B. das Li-Ion trotz der Kleinheit des Li-Atoms zu einem der größten und langsamst wandernden Ionen macht. In diesem Falle ist die Raumbeanspruchung der Wassermoleküle im Ion so groß, daß von der vielleicht auch hier vorhandenen Einlagerung nichts merklich wird, sondern vielmehr hier die Anlagerung in den Vordergrund tritt. Ein regelmäßiges, durch die Kurve *C* in Fig. 3 dargestelltes Anwachsen der Ionenradien mit steigendem Wassergehalt besteht bei allen 5 Ionen, nur ist die Volumbeanspruchung der Wassermoleküle im Ion um so geringer — die Einlagerung also um so merklicher gegenüber der Anlagerung —, je kleiner ihre Anzahl ist.¹⁾ Es können also stets nur wenige H_2O -Moleküle mit dem Ion eingelagert sein; der Rest ist ohne wesentliche Volumverminderung angelagert anzunehmen.

Ineinanderlagerungen von Atomen oder Molekülen, wie wir sie in dieser Weise bei den Ionen fanden, so daß das Ganze kaum mehr, unter Umständen sogar weniger Raum einnimmt als jede einzelne der ineinander gelagerten Komponenten, findet man auch sonst; sie sind nur bisher wohl zu wenig beachtet worden. Man vgl. z. B. die in Tabelle VI (letzte Spalte) angegebenen Oxydmolekülradien (3 atomig) mit den Radien der betreffenden Metallatome, — erstere auffallend wenig größer als letztere. In allgemeingültiger Weise ersieht man übrigens aus Herrn Kossels Molekülmodellen die seit der Erkenntnis vom losen Bau der Atome²⁾ offene Möglichkeit solcher Ineinanderlagerung in Beispielen verwirklicht, welche auch alle sonstige Kenntnis der Atom- und Moleküleigenschaften berücksichtigen.³⁾

1) Auf diesen regelmäßigen Verlauf gründet sich unsere Berechnung von *R* und *n* bei den übrigen in Tab. IV aufgeführten Ionen (vgl. 188).

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 736 usw. 1903.

3) Vgl. W. Kossel, Ann. d. Phys. 49. S. 229. 1916. Ineinanderlagerungen von weit höherem Betrage, wie sie die hydrodynamisch berechneten, sehr kleinen Ionenradien erforderten, um den aus guten Gründen

184. c) Die bei der Ineinanderlegung von Ionenkern und Wassermolekülen eintretende Volumverminderung kann geradezu als *Ursache der elektrolytischen Dissoziation* im Wasser angesehen werden. Denn es muß beim Auflösen des Elektrolyten im Wasser diejenige Umlagerung den Vorzug haben, welche die größte Volumverminderung ergibt, indem das Ganze unter dem hohen inneren (Normal-) Drucke des Wassers steht. Man darf annehmen, daß die Ineinanderlagerung der Wassermoleküle und Ionenkerne schon beginnt, ehe die Ionen getrennt sind, und die Ineinanderlagerung kann geradezu als Ursache der Trennung der Ionen aus dem Molekülverbände angesehen werden, wenn man die naheliegende Annahme zuläßt, daß die Einlagerung den Zusammenhalt des positiven Ions mit seinem Valenzelektron vernichtet oder vermindert.

Es würde bei dieser Auffassung die „dissoziierende Kraft“ des Wassers nicht in seiner hohen Dielektrizitätskonstante¹⁾, sondern in seinem hohen inneren Drucke, zusammen mit der Fähigkeit leichter Ineinanderlagerung der Wassermoleküle mit fremden Atomen oder Atomgruppen liegen.²⁾

anzunehmenden Wassergehalt der Ionen unterzubringen, würden allerdings auch den heutigen Vorstellungen vom Molekülbau große Schwierigkeiten machen.

Hervorzuheben ist, daß durchaus nicht alle Atome Ineinanderlagerung beim Molekülbau zeigen; vgl. dazu die in Teil II (Ann. d. Phys. 41. S. 97. 1919) betrachteten Moleküle, welche ihren mittleren gaskinetischen Querschnitt nach wie lineare *Aneinanderreihungen* der Atome sich verhielten:

1) Diese Annahme ist auch nicht ausnahmslos bestätigt, indem andere Flüssigkeiten mit ebenfalls hoher Dielektrizitätskonstante doch nicht die dissoziierende Kraft des Wassers besitzen. Über die Möglichkeit eines (wohl vorhandenen) Zusammenhangs in allgemeinen Zügen s. die folg. Note.

2) Der innere Druck des Wassers beträgt 8000 Atm., was wir im vorliegenden bestätigt fanden; bei Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff beispielsweise beträgt er nur 1600 bis 3100 Atm. (Vgl. „Probleme komplexer Moleküle“, 1914. Teil II. Tab. I. S. 6.) Es ist übrigens zu bemerken, daß der hohe innere Druck und das Einlagerungsvermögen, sowie aber auch hohe Dielektrizitätskonstante als Wirkungen einer und derselben gemeinsamen Ursache aufgefaßt werden können, nämlich hoher Molekularkräfte, was in allgemeinen Zügen aus deren elektrischer Natur unmittelbar hervorgeht, ohne daß freilich ein einfacher quantitativer Zusammenhang zwischen diesen drei Wirkungen bisher gefunden wäre. (Vgl. dazu „Probl. kompl. Mol.“, Teil II. S. 43.)

Man versteht in dieser Auffassung auch, warum *Salzdämpfe* durch Gegenwart von Wasserdampf nicht leitend werden¹⁾, eine Tatsache, die übrigens jedenfalls zeigt, daß die „dissoziierende Kraft“ nicht dem Wassermolekül an sich, sondern dem flüssigen Aggregatzustand des Wassers zugehört, welchem auch der hohe innere Druck eigen ist.

185. d) Was die *Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten* anlangt, so ist dieselbe nach unserem Resultate, daß die gaskinetische Gleichung (nicht die hydrodynamische) maßgebend sei, nicht mit dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des Wassers in Verbindung zu setzen, wie es bisher stets geschehen ist, sondern mit dem des Freiraumfaktors Ψ , außerdem mit der Änderung der Molekulargeschwindigkeit W . Es fällt dann das bis jetzt immer noch paradox dastehende Resultat weg, daß — da der Temperaturkoeffizient der Wanderungsgeschwindigkeiten der meisten Ionen deutlich *kleiner* ist, als der der inneren Reibung des Wassers — die Wasserzulagerung der Ionen mit steigender Temperatur ein wenig *steigen* müsse. Vielmehr ist jetzt das unmittelbar wahrscheinliche, weil aller Erfahrung bei thermischer Dissoziation entsprechende *Sinken der Zulagerung mit steigender Temperatur* zu erwarten, da Ψ/W keinesfalls so stark mit der Temperatur steigt, als die beobachteten Ionenbeweglichkeiten, so daß ein Teil des Steigens der letzteren durch Verminderung von R und μ , das ist durch Abnahme der Wasserzulagerung erklärt werden muß.²⁾

1) Vgl. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 35. S. 417. 1911. Die bei genügend hoher Temperatur eintretende Leitfähigkeit von Salzdämpfen (vgl. desselben Verfassers Untersuchung ebendort 41. S. 670. 1913 u. 56. S. 341. 1918) ist wohl überhaupt nicht Folge elektrolytischer Dissoziation, sondern thermischer Trägerbildung (durch Nähewirkung); die Träger wären danach Salz-moleküle (mit Anlagerungen), nicht elektrolytische Ionen.

2) Es ist [mit Gl. (97)]

$$\frac{\partial(\Psi/W)}{\partial T} \bigg/ \frac{\Psi}{W} = \frac{\partial \Psi}{\partial T} \bigg/ \Psi - \frac{\partial W}{\partial T} \bigg/ W = \alpha \frac{1 - \Psi}{\Psi} - \frac{1}{2T},$$

worin allerdings α , der thermische Volumenausdehnungskoeffizient des Mediums, bei Wasser wegen der mit der Temperatur veränderlichen Polymerisation nicht unmittelbar einsetzbar ist. Denkt man aber, um diese Nebenwirkung zu eliminieren, den Ausdehnungskoeffizienten mit einem aufs 5fache vergrößerten Werte eingesetzt, d. i. etwa gleich dem

Das ungefähre Zusammenfallen des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des Wassers mit dem der Ionenbeweglichkeiten, auf welches in bisherigen Untersuchungen oft die Aufmerksamkeit besonders gerichtet war, wäre demnach sozusagen für rein zufällig zu halten.¹⁾ Unsere Auffassung, daß die Zunahme der Ionenbeweglichkeit mit steigender Temperatur nicht der Abnahme der (bei der Kleinheit der Ionen gar nicht maßgeblichen) inneren Reibungskonstante des Mediums, sondern größtenteils der Verkleinerung der Ionen durch thermisches Abdissoziieren der zugelagerten Wassermoleküle zuzuschreiben ist²⁾, wird bestätigt, wenn man die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit mit den von uns gefundenen Wassermolekülzahlen vergleicht. Man findet, daß der Temperaturkoeffizient mit der Wassermolekülzahl n regelmäßig steigt³⁾, was aufs deutlichste unserer Auffassung entspricht und aus derselben unmittelbar voraussehbar gewesen wäre, indem um so stärkere Verkleinerung der Ionen bei steigender Temperatur möglich sein und also bei gleich fester Bindung der Wassermoleküle auch eintreten muß, je größer

der meisten nicht polymerisierenden Flüssigkeiten, oder selbst mit 20 fach vergrößertem Werte, was sicherlich zu hoch gegriffen ist, so bleibt doch $\frac{\partial(\Psi/W)}{\partial T} / \frac{\Psi}{W}$ noch unterhalb $\frac{\partial \omega}{\partial T} / \omega$, und die Differenz beider kommt auf Rechnung einer Temperaturabnahme von r und μ .

1) Ein indirekter Zusammenhang beider wird natürlich bestehen.

2) Wenn die Auffassung, daß die Temperaturzunahme der Ionenbeweglichkeiten einer Verkleinerung der Ionen zuzuschreiben sei, schon bisher gelegentlich zum Ausdruck kam, so mußte sie doch unberechtigt erscheinen, insofern gleichzeitig ganz allgemein die damit in Widerspruch stehende Behauptung von der Maßgeblichkeit der inneren Reibungskonstante für die Beweglichkeit vertreten war. Es mußte befremdlich erscheinen, daß man den Widerspruch zwischen beiden Annahmen unberücksichtigt gelassen und beide gleichzeitig festgehalten fand, obgleich doch offenbar mindestens eine davon falsch sein mußte. Nach unseren hier mitgeteilten Resultaten ist es die zweite.

3) Der Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit und *dieser selbst* ist bekanntlich bereits von F. Kohlrausch festgestellt und damals zu einem erstmaligen, gutbegründeten Schluß auf Wassergehalt der Ionen verwertet worden (Berliner Akademie 1902. S. 572). Wir fassen hier, weitergehend, nicht die Beweglichkeit als solche, sondern die aus ihr ermittelte Wassermolekülzahl als bestimmend für den Temperaturkoeffizienten auf, wodurch der Zusammenhang unmittelbar anschaulich wird.

die Anzahl dieser Moleküle in ihnen ist. Die Tabelle VII, in welcher alle diejenigen in Tab. VI enthaltenen Ionen verwertet sind, deren Wassermolekülzahl mit größerer Sicherheit feststellbar war, und für welche Werte der Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit vorliegen, zeigt klar diesen Parallelismus zwischen Temperaturkoeffizient und Wassermolekülzahl. Abweichungen davon, welche übrigens nur bei den unsicher berechenbaren Ionen¹⁾ merklich werden, wären als Folge von Sondereinflüssen des Ionenkerns auf die Bindungsfestigkeit der Wassermoleküle erklärlich.²⁾

Tabelle VII.

Ion	Wassermolekülzahl n (aus Tab. VI)	Temperaturkoeffizient der Bewegl. (nach Kohlrausch)
H	1,4	0,0154
OH	2,5	0,0180
NO ₂	7	0,0205
J	6	0,0213
Br	6	0,0215
Cl	6	0,0216
K	7	0,0217
Fl	11	0,0238
Na	12	0,0244
Li	19	0,0265

186. e) *Die Wassermolekülzahlen n sind wohl bei allen Ionen als Mittelwerte zu betrachten, genommen über viele Ionen in gleichzeitigem Zustande oder auch bei einem und demselben Ion über lange Zeit. Jedenfalls sind natürlich Bruchteile von Wassermolekülzahlen, wie z. B. 1,4 bei H, in solcher Weise aufzufassen, dahin also, daß die Wassermolekülzahl z. B. beim H-Ion zwischen 1 und 2 schwankt. Bei Ionen mit großen und mittleren Wassermolekülzahlen dürften die Schwankungen sogar in sehr weiten Grenzen stattfinden. Man kommt zu letzterer Auffassung, wenn man die unmittelbar sichtbare*

1) Eingeklammerte Wassermolekülzahlen in Tab. VI.

2) Die größte Abweichung kommt beim CO₂-Ion vor. Man könnte annehmen, daß der hohe Temperaturkoeffizient, das ist der leichte Verlust der Wassermoleküle bei relativ kleiner Anzahl derselben mit der geringen Dissoziationsfähigkeit dieses Ions zusammenhängt, was im Sinne unserer Auffassung von der Ursache der Dissoziation wäre (184).

Wanderung gefärbter Ionen betrachtet. Ich habe z. B. beim Einwandern der violetten MnO_4 -Ionen in einen benachbarten Elektrolyten (KNO_3) stets ein Vorseilen eines geringen Teils der Ionen gegenüber dem langsameren Hauptteil beobachtet. Daß bei Stromumkehr der vorausgeeilte Teil nicht ebenso schnell wieder zurückwandert, kommt offenbar von der Veränderlichkeit der Anlagerung bei jedem einzelnen Ion. Man vergleiche übrigens auch die *unbeschwerten Ionen* (K, Na z. B.), deren Vorhandensein in geschmolzenen Elektrolyten ich früher aus dem farbigen Glühen der Salzschnmelzen geschlossen hatte.¹⁾ Es ist anzunehmen, daß — wie diese Emissionsfarben — auch die Absorptionsfarben, wie bei MnO_4 , dem Ion im unbeschwerten Zustand zugehören, der nur sehr selten vorhanden zu sein braucht, um doch gut bemerkbare Färbung hervorzubringen. Die soeben beschriebene Beobachtung von Wanderungsgeschwindigkeiten sehr verschiedener Größe an den gefärbten Ionen zeigt dann an, daß auch der unbeschwerte (gefärbte) Zustand, in Abwechslung mit dem mehr oder weniger beschwerten Zustand zeitweilig bei jedem Ion vorkommt.²⁾ Es würde daraus die *Abdampfung eines sehr geringen Bruchteils der Ionen* aus Lösungen, Schmelzen und glühenden festen Körpern auch in Fällen verständlich sein, wo diese Ionen durchschnittlich nicht unbeschwert sind.³⁾

187. f) *Die Betrachtung der Ionen als komplexer Moleküle* habe ich früher durchgeführt.⁴⁾ Es wurden damals die Verhältnisse der Oberflächenkonzentration der Ionen in Elektrolyten und der Abdampfung bzw. Nichtabdampfung der Ionen untersucht, wobei für die quantitative Durchführung die Annahme diente, daß die Ionen (dort allgemeiner „Lösungsmoleküle“) neben dem Kern eine überwiegende Anzahl gebundener Moleküle des Lösungsmittels (z. B. H_2O) enthalten und daß sie —

1) Ann. d. Phys. 17. S. 199—206. 1905.

2) Die wie beschrieben vorauswandernden Ionen wären solche, deren durchschnittliche Wassermolekülzahl während der Beobachtungszeit stark unter dem Mittel geblieben ist.

3) Vgl. das Folgende und auch schon „Probleme komplexer Moleküle“ Teil I. S. 13, 14. 1914.

4) „Probleme komplexer Moleküle“ Teil I, II, III (Heidelberg, bei Winter, 1914).

damit zusammenhängend — im Volum wesentlich größer seien als die Lösungsmittelmoleküle. Der erste Teil dieser Annahme trifft wohl genügend zu, wenn die Wassermolekülnzahl n des Ions etwa 10 übersteigt, und die Radienwerte in Tab. VI zeigen, daß dann auch der zweite Teil erfüllt ist, sowie daß viele Ionen hierher gehören, wie Na, Li, Sr, Cu, Fl und wohl die größte Zahl der langsameren kompliziert gebauten Ionen. Die kleineren Ionen fügen sich jedoch der genannten Annahme nicht.¹⁾ Für sie ist das Verhältnis v/V vom Volum des Lösungsmittelmoleküls zu dem des Ions nicht nur nicht wesentlich kleiner als 1, sondern sogar zum Teil, bei den kleinsten Ionen, wie H und OH, sogar größer als 1. Es werden dann die a. a. O. unter der genannten Annahme entwickelten Gleichungen ungültig.²⁾ Qualitativ bleiben jedoch alle dort erhaltenen Resultate gültig; denn es kommt, wie die dortigen Überlegungen

1) Dies war 1914 noch nicht bekannt; es standen damals nur die unsicheren und in der Tat nicht zutreffenden hydrodynamisch berechneten und außerdem nach verschiedenen Anzeichen geschätzte Radienwerte zur Verfügung (vgl. „Probleme komplexer Moleküle“ Teil II, Noten 20, 21).

2) Dies ist bereits a. a. O. (Teil II, S. 13) bei Diskussion des Gültigkeitsbereiches der Gleichungen hervorgehoben worden. Der Punkt, an welchem die Annahme $v/V \ll 1$ die wesentliche Rolle spielt, liegt in der Ableitung von Gl. (5) dort. Ist die Ungleichheit nicht erfüllt, so kann die Dicke S der dort (Teil I, S. 15) betrachteten, die Verdampfung abschirmenden Schicht nicht mehr „nahe gleich dem Radius des Lösungsmoleküls“ gesetzt werden, wie es dort geschehen ist. Denn Lösungsmoleküle, die nur ebenso groß oder gar kleiner sind als die Lösungsmittelmoleküle, werden nicht von letzteren überdeckt, wenn der Abstand ihres Mittelpunktes von der Flüssigkeitsoberfläche nur ihrem eigenen Radius gleich ist, sondern es muß dieser Abstand größer sein als der Radius der Lösungsmittelmoleküle. Die letztere, für kleine Lösungsmoleküle (Ionen) geltende Annahme könnte unter Beibehaltung der a. a. O. befolgten Gedankengänge zur Entwicklung veränderter, für diesen Fall passender Gleichungen benutzt werden. Der allgemeine, für Lösungsmoleküle (Ionen) beliebiger Größe passende Fall würde wohl zu unübersichtlichen, komplizierten Gleichungen führen. Die einschränkende Bedingung $v/V \ll 1$ bezieht sich aber, entsprechend dem soeben Angegebenen, nur auf die Gültigkeit derjenigen Gleichungen a. a. O., in welche die Gl. (5) dort eingeführt ist [Gleichungen (11) bis (14), (17) bis (21) dort], was übrigens aus den Ableitungen der Gleichungen dort unmittelbar hervorgeht. Es ist dies übrigens in der umfangreichsten bisher gemachten Anwendung der Gleichungen (L. Andrén, Ann. d. Phys. 52. S. 55. 1917) bereits vollkommen berücksichtigt zu finden.

zeigen, in der Hauptsache nur darauf an, daß das Volum des Ions (Lösungsmoleküls) kompakter mit Materie ausgefüllt ist als das gleiche Volum im Lösungsmittel¹⁾, daß nämlich das Lösungsmolekül (Ion) neben seinem Kern dieselben Atome enthalte, welche auch die Lösungsmittelmoleküle aufbauen, jedoch (mit Hilfe der Kräfte des Kerns) in kleineren Räumen konzentriert, als es im Lösungsmittel der Fall ist, so daß zwischen Lösungsmolekül (Ion) und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen größere Kräfte vorhanden sind als zwischen gleichen Raumteilen von Lösungsmittelmolekülen untereinander.²⁾ Das trifft aber auch bei den kleinsten Ionen zu, wie die Kurve *C* (Fig. 3) unmittelbar dadurch zeigt, daß sie gerade bei den kleinsten Ionen am meisten unterhalb der Kurve *A* bleibt.

Es bleibt daher auch für die kleinen Ionen alles bestehen, was in den „Problemen komplexer Moleküle“ zur Erklärung der Nichtabdampfung elektrischer Ladung, der Dampfdruckerniedrigung, des osmotischen Druckes³⁾, der Eigentümlichkeiten der Wasserfallelektrizität an Elektrolyten und der übrigen Oberflächenerscheinungen von Lösungen gesagt ist. Die quantitativen Verhältnisse, betreffend den Sitz elektrischer Ladung an Flüssigkeitsoberflächen werden nur für die kleinsten Ionen gegenüber den dortigen Gleichungen etwas verändert⁴⁾; die Gesetze der Dampfkondensation bleiben überhaupt unberührt, insofern die Kondensationskerne in Gasen stets komplexe Moleküle von größerer Abmessung sind als die einfachen Dampfmoleküle.

1) Vgl. „Probleme komplexer Moleküle“, Teil II, S. 14.

2) Vgl. die Erläuterung über die für die Oberflächenkonzentration maßgebende Kraftdifferenz „Probleme komplexer Moleküle“, Teil II, S. 10.

3) Die den osmotischen Druck betreffenden Überlegungen sind überhaupt unabhängig von der Größe der Lösungsmoleküle; letztere spielt nur bei der Auswahl der vorausgesetzten semipermeablen Wand eine Rolle.

4) Bis herab zur Größe des K- oder Cl-, Br-, J-Ions in Wasser ($R = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, $v/V = 0,5$) dürften die dortigen Gleichungen immer noch ungefähr gelten. Man berechnet danach für diese Ionen und das elektrische Feld 40000 Volt/cm den in der äußersten Molekülschicht sitzenden Bruchteil der Oberflächenladung zu $\beta = 0,00015$ und die Tiefe der maximalen Ladung $X = 90 \cdot 10^{-8}$ cm. Für die größten Ionen ($R = 5 \cdot 10^{-8}$ und $v/V = 0,064$), wo genauere Gültigkeit zu erwarten ist, ergibt sich $\beta = 0,000038$, $X = 120 \cdot 10^{-8}$ cm, was mit den a. a. O. Teil III, S. 32 angegebenen, damals nur mit geschätzten Ionenradien berechneten Zahlen in der Größenordnung übereinstimmt.

188. Außer den im vorhergehenden hauptsächlich betrachteten unter 179 berechneten 5 Ionen sind in Tab. VI auch noch eine Reihe *anderer Ionen* enthalten, für welche Relativzahlen der Wassermoleküle nicht zur Verfügung stehen. Es wurde hier zur Berechnung der R und n außer Gl. (101) der durch die Kurve C , Fig. 3, gegebene Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen benutzt. Man berechnet zuerst mit $\mu = 1$ (was $n = \infty$ entspricht) R nach Gl. (101)¹⁾, entnimmt dann mit diesem R aus der genannten Kurve den zugehörigen Wert von n und berechnet mit letzterem einen verbesserten Wert von μ und damit aus Gl. (101) einen solchen von R , welches Verfahren so lange fortgesetzt wird, bis R und n sowohl dieser Gleichung als der Kurve genügen. Hierbei stützt sich R hauptsächlich auf die Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung (101), in welcher n keinen wesentlichen Einfluß hat, n aber hauptsächlich auf die Kurve, und insofern letztere nur den Beobachtungen an den vorgenannten 5 Ionen entnommen ist, also die individuellen Eigenschaften der übrigen Ionen nicht enthält, können auch in den n für die letzteren Ionen diese Eigenschaften nicht in vollem Maße berücksichtigt sein. Dies kommt jedoch ernstlich wohl nur für die kleinen n in Betracht²⁾, wo das Eigenvolum des Ionenkerns eine wesentliche Rolle spielen kann, und zwar um so mehr, je größer dieses Eigenvolum im Verhältnis zum Volum der n Wassermoleküle ist. Es sind daher die Werte n für Fälle der letzteren Art als weniger sicher in Tab. VI durch Einklammerung gekennzeichnet.³⁾

1) Man kann auch Tab. V benutzen. Ergibt sich $R > 5 \cdot 10^{-8}$ cm, so ist überhaupt nur die Tab. V [mit Gl. (101)] maßgebend (vgl. 176) und der aus der Tabelle entnommene Wert von R ist definitiv. Letzterer Fall tritt nur bei den allergrößten Ionen ein (letzte Zeile der Tab. VI); alle anderen Ionen liegen innerhalb des Gültigkeitsbereiches von Gl. (101).

2) Großen Einfluß haben die individuellen Eigenschaften überhaupt nur auf n ; R scheint bei gegebenem n ziemlich einheitlich zu sein, gerichtet nach der wenig verschiedenen Lage der Punkte für 2 Ionen so verschiedenen Charakters wie Cl und K bei der Kurve C , Fig. 3.

3) OH wegen sehr kleinen n , Rb und Cs wegen besonders großem Eigenvolum des Kerns (vgl. letzte und vorletzte Spalte der Tab. VI). Die Werte für CO_2 sind sämtlich eingeklammert, weil hier auch der Ausgangswert für l_{18} (Spalte 2) nicht sehr sicher steht.

189. Vergleicht man sämtliche in Tab. VI angegebene Ionenradienwerte R mit den bisher für richtig gehaltenen, aus der hydrodynamischen Gleichung [Gl. (83)] berechneten Werten¹⁾, so sieht man, daß erstere durchweg größer sind als letztere, was übrigens ganz den allgemeinen Überlegungen, betreffend die Anwendung letzterer Gleichung auf sehr kleine Partikel entspricht (169). Der Unterschied beider Radienwerte ist um so größer, je kleiner R selbst ist; beim H-Ion verhalten sich die beiden Radien wie 1:3, bei Li wie 1:2; bei den größten Ionen nähert sich das Verhältnis noch etwas mehr der Gleichheit.²⁾

190. Will man nach aller heutiger im vorliegenden vervollständigter Kenntnis die Berechtigung beurteilen, die Ionenradien nach der hydrodynamischen bzw. nach unserer gas-kinetischen Gleichung zu berechnen, so ist zusammenfassend folgendes zu sagen:

Nach den bei der Herleitung der beiden Gleichungen gemachten Annahmen, welche wir unter 154—160 untersucht

1) Sehr inhaltreiche Zusammenstellungen solcher Werte, beziehlich zugehöriger Raumerfüllungszahlen nach hydrodynamischer Berechnung findet man in den unter 178 zitierten Arbeiten von R. Lorenz.

2) Da hiernach das Verhältnis zwischen den bisher angenommenen und den hier berichtigten Ionenradien für alle Ionengrößen bekannt ist und da es um so weniger von der Natur des Ions abhängt, je größer dessen Masse ist (vgl. 175), so würden die bisher schon aufgestellten empirischen Zusammenhänge zwischen Raumerfüllung und Atomzahl sowie sonstigen Eigenschaften der Ionen ohne Schwierigkeit auf die berichtigten Radien umrechenbar sein. Man sehe in bezug auf diese Zusammenhänge besonders die eingehenden Untersuchungen von R. Lorenz (Zitate in der Note zu 178; außerdem: Ztschr. f. anorg. Ch. 96. S. 217 u. 231. 1916 u. 106. S. 46. 1919). An einigen Stellen derselben wird übrigens die Gültigkeit der hydrodynamischen Gleichung — mindestens für die kleinsten Ionen und nach unseren Resultaten mit Recht — bereits bezweifelt. Bei den langsameren Ionen ($\omega/K < 1,7 \cdot 10^{12}$, $l_s < 26$), deren Raumerfüllung eindeutige (von der Masse unabhängige, durch Tab. V gegebene) Funktion der Beweglichkeit ist, können die zahlreichen halbquantitativen, von G. Bredig zusammengestellten Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Ionenkerns und der Beweglichkeit des Ions (Z. phys. Ch. 13. S. 191. 1894) unmittelbar als Beziehungen zwischen diesen Eigenschaften und der *Raumerfüllung* (mittelbar dann auch der Wassermolekülzahl) der Ionen betrachtet werden.

haben, kann die hydrodynamische Gleichung für Ionen — wenn sie nicht zu den größten gehören — als falsch, die gaskinetische allerdings vielleicht als ziemlich ungenau bezeichnet werden. Das erste kann auch so aufgefaßt werden (177), daß der in der hydrodynamischen Gleichung durch die Konstante η bemessene Reibungsvorgang nur die Aneinandervorbeischiebung mehrmolekularer Flüssigkeitsschichten bestimmt, nicht aber die Bewegung von einzelnen Partikeln, welche (wie die Ionen) kleiner oder nicht viel größer sind als die Mediumsmoleküle selber. Das zweite gilt insofern, als es nicht sicher steht, inwieweit die in der gaskinetischen Gleichung angenommene Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle, gleich Gasmolekülen, doch vielleicht einer merklichen Beeinflussung durch die Molekularkräfte unterliegt, obgleich wir kein Zeichen einer solchen Beeinflussung gefunden haben (177) und obgleich die gasmolekulare Behandlung auch in anderen Fällen bei Flüssigkeiten bewährt ist (Note zur Einleitung von Abschn. 9). Auch den Endresultaten nach rechtfertigt sich die Anwendung unserer gaskinetischen Gleichung gegenüber der der hydrodynamischen, indem sie Ionenradien ergibt, welche der nach mehrfacher Erfahrung (178) unzweifelhaft vorhandenen Wasseranlagerung der Ionen genügenden Raum lassen (183), während letztere Gleichung sie auch nach heutiger Kenntnis vom losen Bau der Atome nahezu ausschließt, und indem sie die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit aufs beste verständlich zeigt, während die Anwendung der letzteren Gleichung Widersprüche ergibt (185).

Nach allem muß es somit als das Richtigste erscheinen, die bisher allein bevorzugte hydrodynamische Gleichung für die Ionen und für ähnliche Fälle kleiner Partikel in Flüssigkeiten zu verlassen und dafür die gaskinetische anzuwenden. Die dabei zu sammelnde Erfahrung kann dann zeigen, inwieweit diese für Gase wohl unzweifelhaft zutreffende Gleichung etwa für flüssige Medien noch einer Verbesserung bedarf.

Abschnitt 10. Zusammenstellung einiger Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen aus den Teilen I—III.

a) Gaskinetische Gleichungen.

Gültigkeitsbereich für Gase $R \leq L$ (vgl. 159). Für Flüssigkeiten siehe besonders Teil III, Abschn. 9.

1. Einfache Annäherungsformel von 1900 [Teil III, Gl. (1)]; μ beliebig:

$$[\omega] = K \frac{I_e}{W_e} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{2M_e} \right) = \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{1 + \mu}{2\sqrt{\mu}}.$$

Größe der Abweichungen von der verfeinerten Formel ω_A vgl. 151, Tab. III.

2. Mit verfeinerter Rücksicht auf die Molekularbewegung und deren Ungleichheiten (vgl. 85—95) gelten folgende Formeln; μ beliebig:

Für Stoßfall A (elastische Reflexion bei glatten Kugelflächen, vgl. 121) oder auch Stoßfall C (Festhaltung der Moleküle und Wiederabgeben mit gleicher Wahrscheinlichkeit für jede Richtung, vgl. 125) gilt

$$\begin{aligned} \omega_A = \omega_C &= \frac{3}{3 + \mu} [\omega] \Omega_\mu = \frac{K}{D \pi s^2 W} \frac{3(1 + \mu)}{2\sqrt{\mu}(3 + \mu)} \Omega_\mu \\ &= \frac{3}{3 + \mu} \left(\frac{4}{\pi} \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}} + \sqrt{\mu} \right) \frac{K}{D \pi s^2 W} \quad [\text{Teil III, Gl. (21)}]. \end{aligned}$$

Über die Koeffizienten vgl. 96, Tab. I.

Für Stoßfall B (diffuse Reflexion, vgl. 122) gilt

$$\omega_B = \frac{3}{3 + \mu} \left(\frac{4}{\pi} \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}} + \frac{4\mu - 1}{4\sqrt{\mu}} \right) \frac{K}{D \pi s^2 W} \quad [\text{Teil III, Gl. (64)}].$$

Für Stoßfall D (Festhaltung der Moleküle und Wiederabgabe vom Auftreffpunkt in nahe senkrechter Richtung, ohne Rotation des Partikels, vgl. 127) gilt:

$$\omega_D = \frac{3}{3 + \mu} \left(\frac{4}{\pi} \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}} + \frac{10\mu - 4}{10\sqrt{\mu}} \right) \frac{K}{D \pi s^2 W} \quad [\text{Teil III, Gl. (74)}].$$

Zur Anwendung der Gleichungen vgl. 148, 149. Kritik der erreichten Annäherung vgl. 97—106. Verhältnis zu den Gleichungen anderer Autoren siehe 150—152.

3. Fälle wechselnder Zustände des wandernden Partikels sind in Teil I eingehend untersucht. Es gelten z. B. für abwechselnd freie und absorbierte Elektronen in Gasen die Gl. (23) bis (27) und (38) bis (40 a), Teil I.¹⁾ Diese letzteren Gleichungen

1) Die bereits in der 1. Fußnote zu Teil III erwähnten, in Teil I und II stehen gebliebenen Versehen sind die folgenden:

Teil I: in Gl. (17 a) (S. 415) letztes Glied statt $2\mu^2 \frac{1 - \mu^{\xi-1}}{1 - \mu^2}$ zu

$$\text{setzen } \mu \frac{1 - \mu^{\xi-1}}{1 - \mu}.$$

sind noch ohne die soeben unter 2 genannten Verfeinerungen entwickelt; sie entsprechen im Grad der Annäherung der unter 1 genannten Formel von 1900.¹⁾ Will man die Verfeinerungen in die Gleichungen einführen, so ist von der allgemeingültigen Gl. (38 a) oder (39) auszugehen²⁾ und zu den im Zähler vorkommenden Wanderungsgeschwindigkeiten der Faktor $3\Omega_\mu/(3+\mu)$ (je mit dem betreffenden Wert von μ) hinzuzufügen.

b) Die hydrodynamische Gleichung von Stokes-Kirchhoff mit dem Zusatz von Cunningham ist

S. 420, Z. 5 u. 6 v. o.: der Faktor $\left[\frac{3}{2} - \left(\frac{1}{2}\right)^{\xi-1}\right]$ gehört zu beiden ersten Gliedern der rechten Seite.

Ebendort, Z. 7 v. o.: statt $\frac{19}{8}$ zu setzen $\frac{23}{8}$.

„ Gl. (23) „ $\frac{19}{4}$ „ „ $\frac{23}{4}$.

In Gl. (24), S. 421 statt Faktor 4 zu setzen 6 und statt $\frac{13}{2}$ zu setzen $\frac{17}{2}$.

S. 422, Z. 6 v. o.: statt $\frac{1}{2}$ zu setzen $\frac{7}{18}$ und statt $\frac{19}{30}$ zu setzen $\frac{8}{15}$.

In Gl. (39), S. 431, letztes Glied im Zähler wie in Gl. (17 a) zu ändern.

In Gl. (40) u. (40 a), S. 432 statt $\frac{2}{3} \left(\frac{1}{2}\right)^{\xi-1} - \frac{19}{12}$ zu setzen $\left(\frac{1}{2}\right)^{\xi-1} - \frac{23}{12}$.

Teil II: S. 57, Gl. (51), im Ausdruck für A statt $\frac{2}{3} \left(\frac{1}{2}\right)^{\xi-1} - \frac{19}{2}$ zu setzen $\left(\frac{1}{2}\right)^{\xi-1} - \frac{23}{12}$.

1) Für bisherige Anwendungen war dies kein Mangel. Vielmehr fehlte es an den experimentellen Daten. Dies gilt besonders für die auf die Bunsenflamme bezüglichen Anwendungsbeispiele in Teil I und II, welchen noch die Moerawsche Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen zugrunde gelegt war, die sich nachher als ganz unbrauchbar erwiesen hat (vgl. die betr. Fußnote zu 96).

2) Auch wenn man die in den Gl. (23) bis (27) und (40), (40 a) gemachte Voraussetzung $M_i = M$ (d. h. Fehlen von Anlagerung der Träger) fallen lassen will, muß auf Gl. (38) oder (39) zurückgegriffen werden.

$$\omega_h = \frac{K}{6\pi\eta R} \left(1 + A \frac{L}{R}\right) \text{ [Teil III, Gl. (84)].}$$

Gültigkeitsbereich $\lambda < R \ll \eta / \omega D$ (vgl. 154, 156, 174).

Werte von A für die verschiedenen (unter a2 schon aufgezählten) Stoßfälle nach unseren Ermittlungen:

Für Fall A (elast. Refl., vgl. 121) $A = 1,4$ (nach Cunningham 1,63, nach Mac Keehan 1,5, vgl. 162).

Für Fall B (diffuse Refl., vgl. 122) $A = 1,1$ (nach Mac Keehan 1,2, vgl. 163 u. 165).

Für Fall D (Festhaltung und senkrechtcs Abgehen, vgl. 127) $A = 0,84$ (nach Mac Keehan 1,05, vgl. 164 u. 165).

Über Fall C vgl. 164.

Vergleichung hydrodynamisch und gaskinetisch berechneter Wanderungsgeschwindigkeiten s. unter 166—169, 175, 176 und in Tab. IV, V, Teil III.

c) *Bezeichnungen.* — Es bedeuten in den vorstehenden Gleichungen und überhaupt in den Teilen I—III:

ω Wanderungsgeschwindigkeit (Einklammerung, Indexe bedeuten Spezialisierungen),

M Mediumsmolekülmasse,

M_t Partikelmasse,

$$\mu = \frac{M_t}{M_t + M},$$

r Mediumsmolekülradius,

R Partikelradius,

$$s = r + R,$$

W mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Mediumsmoleküle,

W_t „ „ „ des Partikels,

L „ freie Weglänge der Mediumsmoleküle,

L_t „ „ des Partikels,

λ mittlerer Molekülabstand (zentral) im Medium,

D Dichte des Mediums,

η Reibungskonstante des Mediums,

Ω_μ Verteilungsfaktor (vgl. 70, 87),

K auf das Partikel wirkende Kraft.

Sonstige allgemein durchgeführte Bezeichnungen s. in Teil I, S. 400 u. f.

Heidelberg, 3. Dezember 1919.

(Eingegangen 6. Dezember 1919.)