

Wirkungsradien gebundener Atome

Von Walter Theilacker*

Es wird ein neues Verfahren für die Abschätzung der Wirkungsradien gebundener Atome für die in der organischen Chemie wichtigen Elemente H, C, N, O, F, Cl, Br, J und S angegeben.

* Vgl. diese Z. **3b**, 233 [1948].**Die positivierende Wirkung von Alkylgruppen im Lichte des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes**

Von Fritz Hitzler*

Gemäß dem Hydridverschiebungssatz entspricht die Substitution von Wasserstoffatomen der Hydride in gewisser Hinsicht einer Verminderung der Kernladung des jeweiligen Zentralatoms. Diese Betrachtungsweise ermöglicht eine einfache Deutung der positivierenden Wirkung von Alkylgruppen, die bekannt-

lich in tertiären Alkoholen und tertiären Alkylhalogeniden besonders deutlich ist. Von dem gewählten Standpunkt aus erscheint auch die Markownikowsche Regel, die Zunahme der Basizität der Hydride des Stickstoffs und Sauerstoffs sowie die Erhöhung der Atomrefraktionen dieser Elemente mit fortschreitender Alkylsubstitution der Hydride verständlich. Anhangsweise wird die geringe Reaktivität tertiärer Alkohole gegenüber Trichloressigsäure erörtert.

* Vgl. diese Z. **3b**, 237 [1948].**Zur Innerkomplexsalzbildung von Uran, Thorium und Element 93**

Von Hans Götte*

Die chemischen Eigenschaften der Innerkomplexsalze des Uran^{IV}, Uran^{VI}, Thorium und Element 93 mit dem Dibenzoylmethan werden verglichen; eine Methode zur Reindarstellung des Elements 93 wird angegeben.

* Vgl. diese Z. **3b**, 149 [1948].

BERICHTE

Platzwechselprozesse in Flüssigkeiten

Von KARL WIRTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. **3a**, 672—690 [1948]; eingegangen am 20. Februar 1948)*Herrn Professor Dr. Clemens Schaefer, Köln, zum 70. Geburtstage gewidmet*

§ 1. Übersicht.

Inhalt

I. Der elementare Platzwechsel

§ 2. Platzwechsel im Kristallgitter.

§ 3. Quasikristallines Flüssigkeitsmodell.

§ 4. Löcher in Flüssigkeiten.

§ 5. Platzwechselansatz.

a) Platzwechselzahl j .b) Die Konstante j_0 .c) Die Aktivierungsenergie q .

§ 6. Anschauliche Diskussion. II. Diffusion

§ 7. Diffusionskonstante D und Platzwechselzahl j .

§ 8. Diskussion von Experimenten.

§ 9. Anschauliche Diskussion. III. Viskosität

§ 10. Viskositätskoeffizient η und Platzwechselzahl j (Ableitung des Newtonschen Gesetzes).

§ 11. Kraftabhängige Viskosität (Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten).

§ 12. Diskussion von Experimenten.

a) Temperaturabhängigkeit.

b) Abhängigkeit von η_0 und Aktivierungsenergie q von Moleküleigenschaften.

c) Druckeinfluß.

d) Einfluß der Schubspannung, Nicht-Newtonsche Viskosität.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

IV. Ionenbeweglichkeit

- § 13. Anschauliche Diskussion.
 § 14. Wanderungsgeschwindigkeit v und Platzwechselzahl j .
 a) Ohmsches Gesetz.
 b) Große Feldstärken.
 § 15. Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit, Diffusion und Reibung.
 § 16. Diskussion von Experimenten.
 a) Ohmsches Gesetz.
 b) Bemerkungen zu den Beobachtungen bei hohen Feldstärken.

V. Thermodiffusion

- § 17. Anschauliche Diskussion (Überführungswärme).
 § 18. Thermodiffusion und Platzwechsel (Soret-Konstante s und Überführungswärme Q^*).
 § 19. Thermodiffusionspotential und Soret-Effekt von Elektrolyten.
 § 20. Nicht-stationärer Teilchen- und Wärmestrom.
 § 21. Diskussion von Experimenten (Überführungswärme von Ionen in Wasser).

§ 1. Übersicht

Jedes Teilchen einer Flüssigkeit wechselt unter dem Einfluß der Temperaturbewegung seiner Umgebung ständig seine Lage im Raum. Und zwar nicht nur dadurch, daß es zusammen mit seiner Umgebung langsam umherwandert, sondern auch indem es sich sprungartig relativ zu seinen unmittelbaren Nachbarn bewegt. Zahlreiche Beobachtungen weisen darauf hin, daß für einen Sprung eine gewisse kinetische Mindestenergie q notwendig ist, ohne die das Teilchen sich nicht von seinen Nachbarn lösen kann, und daß man für die Häufigkeit dieses Ereignisses in Analogie zu den aktivierten Vorgängen der Reaktionskinetik einen Ansatz machen kann, der einen „Stoßfaktor“ und einen Boltzmannschen Exponentialfaktor $\exp -q/kT$ enthält. Das quasikristalline Modell der Flüssigkeiten macht einen solchen Ansatz plausibel und sagt zugleich etwas über den bei einem Sprung im Mittel zurückgelegten Weg l aus. Dies wird in Kap. I erläutert.

In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, daß sich die in den Kapitelüberschriften genannten Eigenschaften der Flüssigkeiten alle durch Gesetze ausdrücken lassen, die im wesentlichen die Anzahl j der Platzwechsel eines Teilchens in der Sekunde sowie die mittlere Sprungweglänge l enthalten. Die Verwandtschaft der Eigenschaften untereinander und viele ihrer Besonderheiten kann man mit diesen Vorstellungen verstehen.

Die Theorie der Platzwechselzahl (Kap. I) wird noch viele Vertiefungen erfahren müssen, besonders hinsichtlich der in ihr benutzten Mittelwerte der Aktivierungsenergie und der Weglänge. Ein interessanter spezieller Ansatz zur Berechnung der Platzwechselzahl ist die transition state theory von Eyring, die allerdings an besondere Voraussetzungen geknüpft ist. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Platzwechselzahl mit den makroskopischen Eigenschaften sind wir sicherer. Bei der Diskussion von Experimenten wird nicht auf alle Bestätigungen eingegangen, sondern nur die Brauchbarkeit der Ansätze an Hand typischer Beispiele besprochen. Einige Probleme sind in die-

sem Bericht, soweit es der Verf. übersieht, erstmalig mit Hilfe des Platzwechselmodells behandelt worden. Dazu gehören die Deutung der von Griggs im Zusammenhang mit geophysikalischen Fragestellungen gefundenen exponentiellen Abhängigkeit der Viskosität plastischer Gesteine von der Schubspannung (§ 12d), die Deutung des Einflusses eines äußeren Druckes auf die Viskosität (§ 12c) bzw. auf die Platzwechselenergie (§ 5c), die Erklärung der exponentiellen Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit in Gläsern, Paraffin usw., sowie die anschließenden Bemerkungen bezüglich desselben Effektes in wäßrigen Ionenlösungen (§ 16b) und schließlich vielleicht die qualitativen, von der bisherigen Deutung etwas abweichenden Erörterungen über die Löcher in Flüssigkeiten und ihr Zusammenhang mit der Regel von Cailletet und Mathias (§ 4). Einige Überlegungen über die Einzelüberführungswärmen von Ionen (§ 21) wurden kürzlich auch in der Zeitschrift für Physik (1948) behandelt.

Im Literaturverzeichnis findet man die neueren experimentellen und theoretischen Arbeiten, die mit dem Thema zusammenhängen. Nur ein kleiner Teil der dort genannten Autoren konnte im Text erwähnt werden.

I. Der elementare Platzwechsel

§ 2. Platzwechsel im Kristallgitter

Den Ausgangspunkt der Theorie der Platzwechsel im Kristallgitter bildeten die bekannten Anschauungen (Schottky, Wagner u.a.) über die Fehlordnungsgleichgewichte der Gitterbausteine. Mit steigender Temperatur entstehen infolge der Temperaturbewegung verschiedene Sorten von Gitterfehlern, z. B. unbesetzte reguläre Gitterplätze, „Löcher“, oder Teilchen, die sich an Gitterorten befinden, die normalerweise unbesetzt sind, „Zwischengitterteilchen“ usw., die eine verhältnismäßig lange Lebensdauer haben und die ihren Ort nur mittels eines „aktivierten Platzwechsels“ ändern können. Die Wahrscheinlichkeit einer Fehlstelle ist um so größer, je kleiner die zu ihrer Bildung notwendige Arbeit ist. Ihre Kon-

zentration ist thermodynamisch festgelegt; sie ist in der Regel gering, verglichen mit der Zahl der geordneten Bausteine. Bei Kristallen aus verschiedenen Teilchensorten kann die Gesamtheit der Fehlstellen ein verhältnismäßig kompliziertes Bild der realen Kristalle ergeben.

Fast alle Platzwechselforgänge in Kristallen sind an das Vorhandensein solcher Fehlstellen geknüpft. Im völlig geordneten Gitter ohne Löcher und Zwischengitterteilchen kann ein Platzwechsel nur stattfinden, wenn zwei oder mehrere Nachbarn einen „Platztausch“ ausführen (Abb. 1). Ein Platztausch im geordneten Gitter erfordert meist eine hohe Aktivierungsenergie, so daß er selten vorkommt. Ein Zwischengitterteilchen ist umgeben von unbesetzten Zwischengitterplätzen, die es mit kleineren Aktivierungsenergien erreichen kann. Ebenso kann ein Gitterloch leichter wandern bzw. die Wanderung eines Teilchens vermitteln, das das Loch ausfüllt und



Abb. 1. „Platztausch“ in einem aufgelockerten Gitterbereich (Barrer 1941).

ein neues zurückläßt. Ein Loch könnte aber auch durch Auflockerung des Gittergefüges einen „Platztausch“ erleichtern.

Die Theorie der Fehlordnungsgleichgewichte und der mit ihnen zusammenhängenden Platzwechselforgänge ist von Jost (1937) und von Frenkel (1946) zusammenfassend dargestellt worden. Sie erlaubt eine weitgehende rationale Diskussion der Experimente. Meist kann man keine Absolutberechnung der Aktivierungs- und Fehlorderungsenergien durchführen, sondern muß sie experimentell bestimmen. Sie zeigen aber den erwarteten Zusammenhang mit den Gitterkräften.

Diese Theorie baut sich auf dem wesentlichsten Kennzeichen der Kristalle auf, ihrer *Struktur*. Die Orte ihrer Bausteine sind durch den ganzen Kristall hindurch nach strengen Gesetzen geordnet (Fernordnung), aus denen folgt, an welchen Raumpunkten Bausteine sitzen und wo energetisch bevorzugte Zwischengitterplätze möglich sind. Sie bestimmen ausgezeichnete Richtungen im Kristall, die bewirken, daß die Platzwechselprozesse nicht isotrop sind.

Vor allem aber wird durch das Modell des ferngeordneten festen Gitters die Ausgangsfragestellung für die Theorie der Platzwechselforgänge bestimmt: Durch welche Prozesse wird *ermöglicht*, daß ein an sich ortsgebundenes Teilchen seinen Platz wechselt? Man muß auf diese Fragestellung hinweisen im Hinblick auf die verwandten Probleme bei Flüssigkeiten

und Gasen. Bei der Theorie der inneren Reibung in Gasen fragt man ja nicht, welche Prozesse die Bewegung eines Teilchens im Raum ermöglichen, sondern welche sie behindern. Andrade (1934) hat eine Theorie der Viskosität der Flüssigkeiten entwickelt, die ebenfalls von der Frage ausgeht, wodurch hier die Bewegung eines an sich nicht ortsgebundenen Teilchens relativ zu seinem Nachbarn *behindert* wird. Dieses führt uns auf die Frage, welches „Strukturmodell“ der Flüssigkeiten für die Betrachtung der Platzwechselforgänge am geeignetsten ist, wenn für das Gas der völlig ungeordnete Zustand mit freien Teilchen, für den Kristall der ferngeordnete mit ortsgebundenen Teilchen charakteristisch ist.

§ 3. Quasikristallines Flüssigkeitsmodell

Ursprünglich war, vor allem durch die Arbeiten von van der Waals über die reale Zustandsgleichung und seine Deutung der kritischen Erscheinungen, die Verwandtschaft von Flüssigkeit und Gas mehr beachtet worden. Aber auch die Verwandtschaft mit dem geordneten Kristall wurde schon früh hervorgehoben (Boltzmann 1896; Mie 1903), die später besonders von Debye eingehend begründet wurde. Heute ist es uns geläufig, von der „quasikristallinen“ Flüssigkeit zu sprechen¹. Quasikristallin bedeutet hier, daß zwar die Fernordnung der Orte und damit die Möglichkeit zur absoluten Festlegung von „Orten“ innerhalb des Flüssigkeitsvolumens verloren gegangen ist, daß jedoch hinsichtlich der Anordnung benachbarter Teilchen insofern Regelmäßigkeit besteht, als mit großer Wahrscheinlichkeit ein Teilchen von einer bestimmten mittleren Anzahl Nachbarn in bestimmtem mittlerem Abstand l umgeben ist, so daß das einzelne Teilchen kaum „merkt“, ob es einem Flüssigkeitsverband oder einem Kristall angehört. Dieser Abstand l der nächsten Nachbarn tritt bekanntlich als Röntgeninterferenz deutlich auf. Das quasikristalline Flüssigkeitsmodell dient heute nicht nur zur Behandlung der irreversiblen Prozesse, denen wir uns im folgenden zuwenden, sondern liefert auch die Grundlage für die statistischen Ansätze in der Theorie der Phasengleichgewichte, der kritischen Erscheinungen usw.

Im Kristall ist die Fernordnung eine hinreichende Bedingung für die Starrheit der Form und das elastische Verhalten. Plastische Verformung ist nur durch Deformation dieser Ordnung unter der Einwirkung äußerer Kräfte oder als Folge interner Teilchenverschiebungen (Platzwechsel) denkbar. Bei Flüssigkeiten ist leichte „plastische“ Verformung das Hauptkennzeichen. Nur bei genügender innerer Reibung kann eine Flüssigkeit (z. B. ein Glas) gegenüber kurzzeitiger Krafteinwirkung Formelastizität besitzen. Aber auch bei normalen, leicht deformierbaren Flüssigkeiten ist die innere Reibung größer als bei Gasen. Außerdem nimmt ihre Viskosität, ebenso wie die plastische Verformbarkeit bei Kristallen, exponentiell

¹ Zur Definition der Begriffe: kristallin, quasikristallin usw. vgl. z. B. F. C. Frank u. K. Wirtz, Naturwiss. 26, 687 [1938].

mit der Temperatur T ab, während im Gas die innere Reibung mit T wächst. Dies weist darauf hin, daß auch bei Flüssigkeiten Verformbarkeit und innere Reibung mit Platzwechselprozessen verknüpft sind. Das quasikristalline Modell legt diesen Gedanken unmittelbar nahe. Das Teilchen befindet sich auch hier stets im Kraftfeld seiner im Mittel regelmäßig angeordneten Nachbarn. Eine Ortsänderung erfordert, wie im Kristall, Arbeit; je kleiner sie ist, desto leichter ist die Ortsänderung möglich. Man kann also versuchen, die Theorie der Platzwechselvorgänge in Flüssigkeiten in Analogie zur Theorie im Kristall zu behandeln.

§ 4. Löcher in Flüssigkeiten

Die Analogie zum Kristall wurde öfter zu der Hypothese erweitert, daß es auch in Flüssigkeiten „Löcher“ gibt, vor allem auch solche molekularer Dimension, deren Bildungsenergie von der Größenordnung der Verdampfungswärme eines Teilchens (Frenkel 1926, Eyring 1936, Fürth, Schäfer, Cremer u. a.), deren Lebensdauer groß gegen die Dauer $1/\nu$ der Oszillationsschwingung eines Teilchens sei und die, ähnlich wie im Kristall, beim Platzwechsel mitwirke.

Beim Kristall ist die Vorstellung begründet, daß unbesetzte Gitterplätze die einzige Sorte Löcher mit längerer Lebensdauer sind. Kleine thermische Positionsänderungen von Gitterteilchen und damit zusammenhängende lokale Dichteschwankungen verschwinden in Zeiten $1/\nu$ wieder. Der unbesetzte Gitterplatz jedoch wandert als Individuum.

Beim Schmelzen normaler Flüssigkeiten bleiben zwar dieselben lokalen Koordinationsverhältnisse wie im Kristall bestehen, doch nimmt das Volumen stark zu. Trotz gleicher Anordnungstendenz der Teilchen müssen also viele Hohlräume in der Flüssigkeit verteilt sein. Da aber die Fernordnung verloren gegangen und der Begriff des besetzten und unbesetzten Gitterplatzes bedeutungslos geworden ist, kann auch das Lochvolumen statistisch zwischen den Teilchen verteilt werden. (Die Abb. 2 von Bernal [1937] deutet für eine ebene Anordnung an, was gemeint ist.) Eine solche Statistik kann davon ausgehen, daß in der quasikristallinen Struktur etwa ebenso viele Orte für Hohlräume wie Teilchen vorhanden sind. Es muß eine Verteilungsfunktion geben, nach welcher sich die für diese „Fehlstellen“ zur Verfügung stehende Energie (etwa gleich der Schmelzwärme) auf die möglichen Lochstellen verteilt (Frenkel 1946, Altar 1937). Nicht jedes Loch kann eine längere Lebensdauer haben und den Platzwechsel von Teilchen vermitteln, sondern nur solche oberhalb einer bestimmten Größe $q_L \gg kT$, deren Auffüllung durch ein Teilchen einen *aktivierten* Platzwechsel erfordert. Die Zahl der Löcher mit einer *Lochbildungsenergie* $\cong q_L \gg kT$ ist nach einer solchen Verteilungsfunktion sicher annähernd proportional $\exp -q_L/kT$. Später werden wir aus den Experimenten entnehmen, daß die am Platzwechsel beteiligten Fehlstellen höchstens

Bildungsenergien von $1/3$ bis $1/2$ der Verdampfungswärme besitzen; das entspricht zwar molekularer Größenordnung, ist aber doch nicht so groß wie ein Loch von der Energie der Verdampfungswärme selbst.

Das Maximum der Lochverteilungsfunktion muß bei $q_L \sim kT$ pro Freiheitsgrad des Loches liegen. Erst nahe bei der kritischen Temperatur wird die Verdampfungswärme von der Größenordnung kT . Dann haben die meisten Löcher molekulare Dimension und bei Temperaturerhöhung entstehen ähnlich viele neue Löcher molekularer Größe, wie Teilchen verdampfen. Durch diese Vorstellung würde die bekannte Regel von Cailletet und Mathias plausibel gemacht, nach der in der Nähe der kritischen Temperatur die Dampfdichte um ebensoviel ansteigt, wie die Flüssigkeitsdichte abnimmt. Dies bedeutet ja, daß für jedes verdampfte Teilchen ein äquivalenter Hohlraum in der Flüssigkeit entsteht. Der aufge-

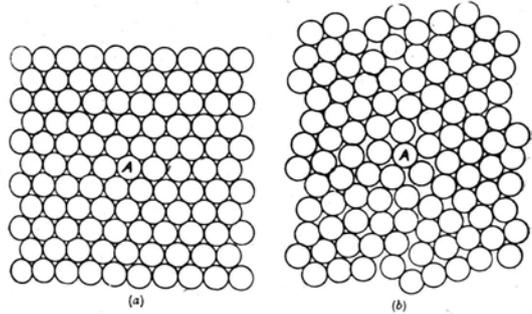


Abb. 2. „Fehlstelle“ in einer Flüssigkeit. (a) und (b) enthalten dieselbe Anzahl Kreise. In (a) ist jeder Kreis von sechs anderen umgeben; in (b) ist der Kreis A von fünf anderen umgeben, aber abgesehen davon ist größtmögliche Ordnung angestrebt worden (Bernal 1937).

wandten Energie stünde in beiden Fällen ein Entropiegewinn gegenüber, der dem größeren freien Volumen des Loches in der Flüssigkeit bzw. des Teilchens im koexistierenden Dampf entspricht. Die freie Energie und damit die Konzentration der Löcher in der Flüssigkeit und der Teilchen im Dampf wäre also etwa gleich. Von Eyring (1936) und Cremer (1944) wurden ähnliche Betrachtungen angestellt unter der aber sicher zu engen Annahme, daß in der Flüssigkeit *nur* molekulare Löcher mit einer Bildungsenergie gleich der Verdampfungswärme möglich seien. Eine quantitative Formulierung der soeben angestellten Überlegungen ist bisher nicht bekannt geworden.

§ 5. Platzwechselansatz

a) Platzwechselzahl j . Es soll sich nur um flüssigkeitseigene oder um gelöste Teilchen von ähnlicher Dimension handeln. Wie gesagt, legen viele Beobachtungen und die Analogie zum Kristall es nahe, die Zahl j der Platzwechsel *eines* Teilchens in der Sekunde in folgender Form anzusetzen:

$$j = j_0 e^{-q/kT} \quad (1)$$

Die elementare Platzwechseltheorie begründet dies folgendermaßen: Das Teilchen füllt sein Loch aus, in welchem es im Kraftfeld der Nachbarn mit der Frequenz ν schwingt. Es kann seinen Platz unter folgenden Bedingungen wechseln:

1. Es mache gerade eine Elongation seiner thermischen Schwingung in Sprungrichtung; diese „Stoßzahl“ ist offenbar 2ν .

2. Diese Elongation muß thermisch genügend angeregt sein, um die für die Überwindung der Hemmung notwendige Arbeit q_H leisten zu können. Die Wahrscheinlichkeit für diese Anregung sei durch den Boltzmann-Faktor $\exp(-q_H/kT)$ gegeben.

3. Die die Durchführung des Platzwechsels begünstigende Fehlstelle (Loch, Gitterauflockerung) der Energie q_L befände sich in der Umgebung des Teilchens; die Wahrscheinlichkeit hierfür sei proportional $\exp(-q_L/kT)$.

Damit folgt für die Anzahl j der Platzwechsel eines Teilchens in der Sekunde

$$j = 2\nu K e^{-\frac{q_H + q_L}{kT}}, \quad (2)$$

mit

$$j_0 = 2\nu K; \quad q = q_H + q_L. \quad (3)$$

K ist ein Proportionalitätsfaktor, auf den wir gleich eingehen. Die Aktivierungsenergie q des Ansatzes (1) ist also im allgemeinen eine zusammengesetzte Größe; die Einzelanteile werden an Orten aufgebracht, die in der Regel um eine Strecke von der Größe der Sprungweglänge l auseinander liegen. Dies wird sich besonders für die Überlegungen des Kap. V als wichtig erweisen. j_0 und q können von der Temperatur abhängen, doch wird im folgenden stets vorausgesetzt, daß diese Abhängigkeit neben dem Exponentialfaktor vernachlässigt werden kann. Der Platzwechselansatz (2) gilt ebenso für Teilchen im Kristallgitter, wenn man berücksichtigt, daß dort die Platzwechselkonstanten im allgemeinen richtungsabhängig sind. Unter Berücksichtigung der Wirkung der Fernordnung gelten also alle folgenden Überlegungen auch für Kristalle.

b) Die Konstante j_0 , die wir soeben als im wesentlichen durch die doppelte Oszillationsfrequenz 2ν , die „Stoßzahl“ des Teilchens, bestimmt angenommen haben, ist oft genauer diskutiert worden (Frenkel, Bradley, Eyring, Wheeler, Fowler u. Slater, Polissar, Hermans u.a.). Es ist nur dann sinnvoll, von einer Frequenz zu sprechen, wenn stets eine rücktreibende Kraft vorhanden ist. Bewegt sich das Teilchen in seinem Loch in einem Gebiet vom Durchmesser d mit konstanter potentieller Energie, gewissermaßen wie ein freies Gasteilchen, so spricht man besser von Wärmebewegungen. Fowler und Slater (1938) haben für diesen Fall als Stoßzahl berechnet ($m =$ Masse des Teilchens):

$$2\nu = \frac{3}{2d} \cdot 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \quad (4)$$

Meist hat man keinen Anhaltspunkt für d . Eyring erwartet aus allgemeinen Erwägungen $\nu \sim kT/h$. Hermans hat bei der Ionenwanderung speziell $\nu = 6kT/h$ angenommen, um Experimente wiedergeben zu können. Entspräche ν der Frequenz eines harmonischen Oszillators, so wäre es unabhängig von T ; nach (4) wäre es \sqrt{T} , nach dem Eyringschen Ansatz sogar T proportional. Wahrscheinlich befindet man sich in einem Übergangsgebiet (Hermans). ν und damit j_0 sind umgekehrt proportional der Wurzel aus der Teilchenmasse.

Der Faktor K in (2) trägt verschiedenen Einflüssen Rechnung. Nicht alle Stöße mit genügender Aktivierung müssen zum Platzwechsel führen. Man berücksichtigt das durch einen „Transmissionsfaktor“ < 1 , der in K enthalten ist. Es kann sich um sterische Ursachen oder auch um Eigenschaften des aktivierten Teilchenkomplexes handeln, wie sie z. B. Eyring (1935, 1937) in seiner Theorie des „Übergangszustandes“ in Anwendung auf verschiedene Geschwindigkeitsprozesse behandelt, falls deren Voraussetzungen erfüllt sind (vgl. Jost 1941). Wenn die Aktivierungsenergie einen temperaturabhängigen Anteil hat, z. B. von der Form

$$q = q_0 - \alpha kT, \quad (5)$$

tritt in (2) ein Faktor $\exp \alpha$ auf, der von T unabhängig ist. Bei der experimentellen Bestimmung von q aus der Temperaturabhängigkeit von j wird nur q_0 gefunden. Der zweite Term trägt zu j_0 bei. Weitere Einflüsse besprechen z. B. Barrer (1941, 1943), Wheeler u. a. In vielen Fällen ist $j_0 = 2\nu$ (§ 12, b).

c) Die Aktivierungsenergie q . Es wird vorausgesetzt, daß jedes aktivierte Teilchen in Zeiten der Größenordnung $1/\nu$ entweder seinen Platz wechselt oder an seinen Ausgangsort zurückkehrt, und dann in beiden Fällen die Aktivierungsenergie wieder dissipiert, ehe es erneut angeregt wird. Bei sonst gleicher zwischenmolekularer Wechselwirkung sollte die Aktivierungsenergie mit der Größe eines Moleküls wachsen (§ 12, b). Sie sollte ferner der zwischenmolekularen Bindungsenergie proportional sein. So stellt z. B. Barrer (1943) fest, daß Moleküle, die durch H-Brückenbindungen verknüpft sind, relativ hohe Platzwechselenergien besitzen. Beim Platzwechsel hat das Teilchen erhöhten Raumbedarf, der seinem Volumen v proportional ist. Erhöhung des äußeren Druckes um Δp muß die zur Schaffung dieses Raumes notwendige Arbeit, d. h. die Aktivierungsenergie q um $v\Delta p$ erhöhen. Man hat also exponentielle Abnahme der Platzwechselzahl j bei Druckerhöhung zu erwarten. Dies bestätigen die Beobachtungen (§ 12, c). Verhältnismäßig rasche Änderung von q mit der Temperatur oder dem Druck deutet auf Strukturänderungen hin. Mit solchen muß man vor allem in Flüssigkeiten mit stark gerichteten Kräften (z. B. Ionenschmelzen, Wasser) rechnen (Bernal 1937; § 12a).

II. Diffusion

§ 6. Anschauliche Diskussion

Die Diffusion eines Teilchens in der Flüssigkeit ist der einfachste Vorgang, dem im Sinn der entwickel-

ten Vorstellungen ein Platzwechsel zugrunde liegen kann. Die Temperaturenergie bewirkt nach Maßgabe von (1), daß jedes Teilchen ab und zu seinen Platz wechselt. Bei Zimmertemperatur kommt in vielen normalen Flüssigkeiten auf rund 10^4 bis 10^5 Elongationen ein Platzwechsel. Da die Sprünge nach allen Richtungen erfolgen, erfüllen sie die Voraussetzungen, die eine ungeordnete Brownsche Bewegung verlangt. In einem Konzentrationsgradienten gelöster Teilchen tritt Wanderung in Richtung des Gradienten aus statistischen Gründen ein.

§ 7. Diffusionskonstante D und Platzwechselzahl j

Die Konzentration der betrachteten Teilchen sei n . In x -Richtung herrsche ein Konzentrationsgradient $\partial n/\partial x$, der negativ sei. Infolgedessen diffundieren in $+x$ -Richtung mehr Teilchen als in $-x$ -Richtung. Der dadurch erzeugte Teilchenstrom S , d.h. der in der Sekunde durch 1 cm^2 einer zum Gradienten senkrechten Fläche tretende Teilchenüberschuß, ist proportional zum Gradienten:

$$S = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (6)$$

Durch diese Gleichung ist die Diffusionskonstante D [$\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$] definiert.

Im Platzwechselmodell erhält man diesen Strom S durch folgende Überlegung: S ist kinetisch die Differenz der Sprünge in x -Richtung, \vec{S} , und entgegen der x -Richtung, \overleftarrow{S} :

$$S = \vec{S} - \overleftarrow{S} \quad (7)$$

Wir betrachten 1 cm^2 der gedachten Wand. Auf beiden Seiten sei über dieser Flächeneinheit ein Parallelepiped von der Höhe der Sprungweglänge l errichtet. Ein Teilchen, das in einem der beiden Volumina in x -Richtung bzw. entgegengesetzt springt, gelangt in das andere. Ist links die mittlere Konzentration n_x (Teilchen in cm^3), rechts n_{x+l} , so ist die Zahl der Teilchen im linken Volumen $n_x \cdot l$, rechts $n_{x+l} \cdot l$. Links ist die Anzahl der Sprünge pro Sekunde also $n_x \cdot l \cdot j$, rechts $n_{x+l} \cdot l \cdot j$, von denen im Mittel, da keine Sprungrichtung bevorzugt ist, ein bestimmter Bruchteil durch die Wand hindurchführt. Wir werden im folgenden diesen Bruchteil gleich $1/6$ setzen, indem wir annehmen, daß rund je $1/6$ der Sprünge in einer der Koordinatenrichtungen gerichtet ist. In einer streng durchgeführten Rechnung an einem exakten Modell tritt hier in Analogie zur kinetischen Gastheorie ein Integral auf, das aber von dem Faktor $1/6$ nicht sehr abweichen dürfte. Damit erhält man

$$\vec{S} = 1/6 l n_x j; \quad \overleftarrow{S} = 1/6 l n_{x+l} j; \quad (8)$$

$$S = \vec{S} - \overleftarrow{S} = 1/6 l j (n_x - n_{x+l}) = -1/6 l^2 j \frac{\partial n}{\partial x} \quad (9)$$

Durch Vergleich mit (6) folgt:

$$D = l^2 j / 6 \quad (10)$$

Die Diffusionskonstante ist also der Platzwechselzahl j sowie dem Quadrat der Sprungweglänge l proportional. Nach (1) und (2) nimmt sie exponentiell mit der Temperatur zu. Der Temperaturkoeffizient ist danach:

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{q}{k T^2} \quad (11)$$

§ 8. Diskussion von Experimenten

Verhältnismäßig wenige Diffusionsmessungen sind geeignet, die exponentielle Temperaturabhängigkeit

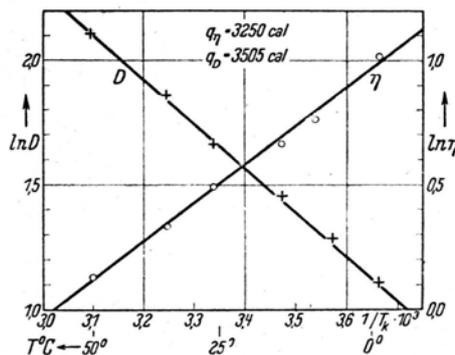


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Viskosität η von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ und der Diffusionskonstanten D von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ nach Cohen und Bruins (1923).

von D zu bestätigen. Cohen und Bruins (1924) haben mit einer Präzisionsmethode die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Tetrabromäthan ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$) in Tetrachloräthan ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$) bestimmt. In der Abb. 3 ist $\ln D$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich, wie die Theorie verlangt, eine Gerade, aus deren Neigung $q = 3505 \text{ cal mol}^{-1}$ folgt. Auf einen Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, die ebenfalls in Abb. 3 eingetragen ist, kommen wir in § 12a zurück.

Beim Wasser ändert sich die Struktur zwischen 0° und 100°C . H. S. Taylor (1938) hat Messungen der Diffusion von Mannitol in Wasser im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit ausgewertet. Er findet keine lineare Abhängigkeit von $\ln D$ von $1/T$, sondern eine leicht gekrümmte Funktion, aus der sich folgende Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Temperatur ergibt (Tab. 1).

T_K° :	273	283	293	303	313	323	333	343
q :	6,59	5,53	4,46	4,23	4,03	3,90	3,77	kcal mol ⁻¹

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie q bei der Diffusion von Mannitol in Wasser.

Von Wirtz und Hiby (1943) wurde aus Messungen verschiedener Autoren für die Diffusion von HDO in H₂O im selben Temperaturbereich die Aktivierungsenergie zu etwa 4–5 kcal·mol⁻¹ abgeschätzt. Wir werden später (§ 12a) aus der Viskosität des Wassers die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel von H₂O in Wasser ableiten, die denselben Gang und etwa dieselbe Größe wie die hier gefundenen zeigen. Die Änderung von q ist am stärksten bei Zimmertemperatur, wo die Struktur des Wassers von der Tridymit- zur Quarzform übergeht. Schon hier sieht man, daß eine wichtige Voraussetzung des Platzwechselansatzes (2) erfüllt ist, daß nämlich stets $q \gg kT$ ($kT \sim 0,6$ kcal·mol⁻¹, bei Zimmertemperatur). Aus (11) folgt, daß der Temperaturkoeffizient immer dann groß sein sollte, wenn D infolge hoher Aktivierungsenergie q klein ist, und umgekehrt. Taylor (1938) hat diesen Schluß an Hand experimenteller Daten von Öholm bestätigt (vgl. § 12b).

Aus (3) und (10) folgt, daß D die Form hat

$$D = D_0 e^{-q/kT}; \quad D_0 = l^2 j_0 / 6. \quad (12)$$

Barrer (1940) findet, daß D_0 und damit auch j_0 über viele Zehnerpotenzen streuen kann, daß aber j_0 bei den meisten Flüssigkeiten und Kristallen zwischen 10^{12} und 10^{13} liegt, was den zu erwartenden Oszillationsfrequenzen entspricht.

III. Viskosität

§ 9. Anschauliche Diskussion

Die Viskosität oder Zähigkeit mißt den Widerstand gegen die Verschiebung von Flüssigkeitsschichten gegeneinander. Der Viskositätskoeffizient η wird durch das Verhältnis der deformierenden Kraft, der „Schubspannung“, zur Deformationsgeschwindigkeit bestimmt. Molekular handelt es sich wieder um das Problem der Verschiebung der Flüssigkeitsteilchen relativ zueinander. Man wird erwarten, daß die Viskosität um so geringer ist, je leichter der elementare Platzwechsel vor sich geht, je größer also die Sprungzahl j des einzelnen Teilchens (2) ist.

Bei Einwirkung einer Kraft werden nicht alle Teilchen einer Schicht gleichzeitig relativ zur Nachbarschicht verschoben. Die hierzu notwendige Aktivierungsarbeit wäre zu groß. Ein einzelnes Teilchen aber, das infolge der Temperaturanregung nach (2) ungeordnete Platzwechsel ausführt, wird leichter in Richtung der Schubspannung als entgegengesetzt springen. Im ersten Fall leistet die Kraft Arbeit, die zur Verminderung der Platzwechselhemmung dient; im zweiten muß zusätzlich Arbeit gegen die Kraft geleistet werden, wodurch die Aktivierungsenergie erhöht wird. Die Folge ist ein Teilchenstrom in Krafrichtung, der sich makroskopisch als Verformung manifestiert.

Das Studium des Viskositätskoeffizienten bietet verschiedene Vorteile für unsere Überlegungen. Man erhält die Platzwechselkonstanten, besonders die Aktivierungsenergien von reinen Flüssigkeiten, so wie man sie aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten

ableiten würde. Während aber experimentell nur wenige Selbstdiffusionskoeffizienten mit Hilfe von Isotopen gemessen worden sind, liegt ein umfangreiches Material von Viskositätsmessungen vor. Es liefert mehr Auswertungsmöglichkeiten für die kinetischen Ansätze als irgend ein anderer Platzwechselvorgang.

§ 10. Viskositätskoeffizient η und Platzwechselzahl j

Ableitung des Newtonschen Gesetzes

Übt man auf eine Flüssigkeitsschicht seitlich die Schubspannung f [dyn·cm⁻²] aus, so verschiebt sich diese Schicht gegenüber einer benachbarten vom Abstand l mit der Geschwindigkeit c . c ist gewöhnlich proportional zu f und dem Abstand l der Schichten² (Newtonsches Gesetz):

$$f = \eta \frac{c}{l}. \quad (13)$$

Der Proportionalitätsfaktor, die Viskositätskonstante η , hat die Dimension [$ml^{-1}t^{-1}$]. Fast alle normalen Flüssigkeiten zeigen das durch (13) definierte „Newtonsche“ Verhalten, wobei η unabhängig von der Kraft f ist. In der Regel nimmt η exponentiell mit der Temperatur nach folgendem Gesetz ab:

$$\eta = \eta_0 e^{B/kT}. \quad (14)$$

Die Konstante B wird sich als die Aktivierungsenergie q des Platzwechsels herausstellen.

Die Beziehung (14) leitet man aus der Platzwechseltheorie folgendermaßen ab. Ist f die Kraft, die auf 1 cm² der betrachteten Schicht wirkt, l^2 die Fläche, die ein Teilchen in dieser Schicht einnimmt, so wirkt auf das Teilchen im Mittel die Kraft fl^2 . Ist l die Weglänge beim Sprung, und wirkt die Kraft auf dem Weg $l/2$, bis das Teilchen den Aktivierungsberg erstiegen hat³ (Abb. 4), so ist die von der Kraft geleistete Arbeit, um die sich die Aktivierungsenergie q erniedrigt:

$$\varphi = \frac{1}{2} fl^3. \quad (15)$$

Bei einem Sprung in umgekehrter Richtung erhöht sich q um denselben Betrag. Damit wird der Überschuß $\Delta j = \vec{j} - \overleftarrow{j}$ der Sprünge eines Teilchens in Krafrichtung unter der Wirkung der Kraft f nach (2) und analog zu (8):

$$\vec{j} = \frac{j_0}{6} e^{-(q-\varphi)/kT}; \quad \overleftarrow{j} = \frac{j_0}{6} e^{-(q+\varphi)/kT}, \quad (16)$$

² Im allgemeinen ist der Abstand zwischen benachbarten Teilchenschichten nicht gleich der Sprungweglänge l . Wir setzen dies hier der Einfachheit halber voraus. Für den allgemeineren Ansatz vgl. z. B. Eyring (1936).

³ Im allgemeinen muß man auf Abweichungen vom Faktor $1/2$ gefaßt sein.

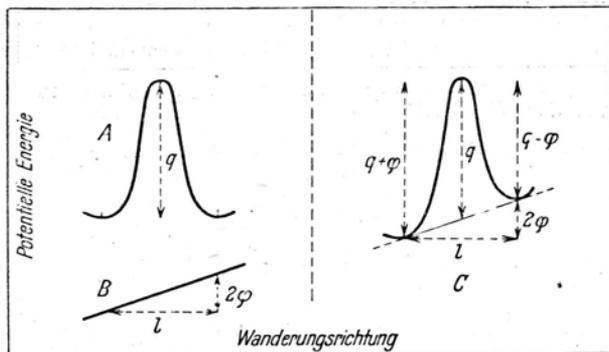


Abb. 4. Veränderung eines Aktivierungsberges q durch ein äußeres Kraftfeld (Schubspannung, elektrisches Feld). Beim Durchlaufen der Strecke l ändert sich die potentielle Energie des Teilchens um 2φ [vgl. Gl. (15) und (23)]. A: Verlauf der potentiellen Energie im Gitter ohne äußeres Feld. B: Änderung der potentiellen Energie unter der Wirkung der äußeren Kraft. C: Beide Effekte vereinigt.

woraus folgt, solange $\varphi/kT \ll 1$

$$\Delta j = \vec{j} - \overleftarrow{j} = \frac{j_0}{6} e^{-q/kT} \frac{2\varphi}{kT} = \frac{l^3 j}{6} \frac{f}{kT} \quad (17)$$

Multipliziert man Δj mit dem beim Sprung zurückgelegten Weg l , so erhält man die Geschwindigkeit des Teilchens unter Einwirkung der Kraft f :

$$c = \Delta j l \quad (18)$$

$$\frac{c}{l} = \Delta j = \frac{l^3 j}{6} \frac{f}{kT}$$

Durch Vergleich von (18) mit (13) und (14) folgt die Newtonsche Viskositätskonstante:

$$\eta = \frac{6kT}{l^3 j} = \frac{6kT}{l^3 j_0} e^{q/kT}; \quad \eta_0 = \frac{6kT}{l^3 j_0} \quad (19)$$

Hiermit sind die Konstanten η_0 und B der Gl. (14) im Platzwechselmodell ausgedrückt. Wir werden jetzt sehen, daß dieser Newtonsche Fall der Viskosität nur ein Spezialfall eines allgemeineren Zusammenhangs ist.

§ 11. Kraftabhängige Viskosität. Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten

Aus den Gln. (16) und (17) folgte das Newtonsche Gesetz nur unter der Annahme, daß die von der Schubspannung f geleistete Arbeit φ , (15), klein gegen kT ist und infolgedessen die Sprünge \vec{j} und \overleftarrow{j} in den beiden Richtungen vergleichbar häufig sind. Das kann nach (16) nur für kleine Kräfte der Fall sein. Für große Kraft f überwiegen wegen des Exponentialgliedes die Sprünge \vec{j} in Kraftrichtung bei weitem, so daß im Ausdruck (17) für Δj der Term \overleftarrow{j} neben \vec{j} vernachlässigt werden kann. Dann wird die

Zahl der Sprünge eines Teilchens in Kraftrichtung:

$$\Delta j \sim \vec{j} = \frac{j_0}{6} e^{-(q-\varphi)/kT} \quad (20)$$

und die Geschwindigkeit des Teilchens, unter Berücksichtigung von (15),

$$c = \frac{l j_0}{6} e^{-q/kT} e^{\varphi/kT} = C(T) e^{\beta f/2kT} \quad (21)$$

Hier sind rechts alle nicht von der Kraft abhängenden Glieder im temperaturabhängigen Faktor C zusammengefaßt. Die Geschwindigkeit c nimmt jetzt exponentiell mit der Schubspannung f zu. Dieses sollte für alle flüssigen (und festen) Phasen gelten, in denen der Platzwechsel ein Prozeß ist, dessen Aktivierungsenergie durch die Arbeit der Schubspannung erniedrigt werden kann. Wenn $\varphi \sim q$ wird, wird das Platzwechselmodell unbrauchbar.

Will man auch bei großer Schubspannung einen Viskositätskoeffizienten nach (13) als Proportionalitätsfaktor zwischen Kraft f und Geschwindigkeit c einführen, so hätte er, wenn man in (13) die Größe c durch (21) ausdrückt, die physikalisch sinnlose Form

$$\eta = A f e^{-Bf}, \text{ mit } A = \frac{6}{j} \text{ und } B = \frac{l^3}{2kT} \quad (22)$$

§ 12. Diskussion von Experimenten

Die Gln. (14) und (19) lehren, daß es vernünftig ist, bei experimentellen Untersuchungen von Newtonschen Flüssigkeiten nicht die absoluten Viskositäten η , sondern die Konstante η_0 und die Aktivierungsenergie q zu betrachten. Die in den beiden letzten Abschnitten abgeleitete Theorie läßt folgende Effekte erwarten:

- a) Temperaturabhängigkeit: η sollte exponentiell mit steigender Temperatur abnehmen, d. h. $\ln \eta$ sollte, gegen $1/T$ aufgetragen, eine Gerade ergeben. Abweichungen würden als Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie q zu interpretieren sein.
- b) Abhängigkeit von η_0 und Aktivierungsenergie q von Moleküleigenschaften: In homologen Serien, z. B. der Paraffine, sollte η_0 mit dem Molekülvolumen ($\sim l^3$) abnehmen bzw. $1/\eta_0$ entsprechend zunehmen. Nach § 5c sollte auch die Aktivierungsenergie q mit dem Molekülvolumen wachsen. $1/\eta_0$ und q sollten sich also im selben Sinn ändern.
- c) Druckeinfluß: Nach § 5c sollte die Aktivierungsenergie q mit wachsendem äußeren Gesamtdruck p wachsen, η also mit p exponentiell zunehmen.
- d) Einfluß der Schubspannung f : Bei großer Schubspannung f sollte die Viskosität exponentiell mit f abnehmen (Gl. 21).

Alle diese Effekte werden im folgenden unter Beiseitelassung eines großen Materials durch einzelne typische Beispiele belegt. Nicht eingegangen wird auf die große Zahl von Untersuchungen, die die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration der

T_K° :	273	283	293	303	313	323	333	343	353	363	373
q :	5,42	4,34	4,00	3,70	3,49	3,36	3,28	3,21	3,15	3,10	kcal·mol ⁻¹

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie q des Platzwechsels einer H₂O-Molekel in Wasser, abgeleitet aus der Viskosität.

Komponenten bei Mischungen, vom Einfluß suspendierter Kolloide und von gelösten Ionen und von der Molekülgestalt betreffen. Diese Einflüsse liefern weniger direkte Hinweise auf den Platzwechselprozeß, doch wäre es sicher lohnend, auch hier gelegentlich die vorliegenden Ergebnisse vom Standpunkt des Modells zu besprechen.

a) Temperaturabhängigkeit. Hatschek (1929) hat in seiner Zusammenfassung die starke Abnahme der Viskosität mit der Temperatur durch viele Beispiele belegt. Eine Reihe empirischer Interpolationsformeln wurde versucht, das Exponentialgesetz, das z. B. Raman schon 1923 angewandt hatte, jedoch nicht herangezogen. Seit den Arbeiten von Frenkel, Eyring, Ward, H.S. Taylor, Barrer u. a., die die Platzwechseltheorie benutzen, wurde (14) häufig belegt. Wir wählen zur Bestätigung der Behauptung a) die Untersuchung von Cohen und Bruins (1923), die im Zusammenhang mit den in § 8 genannten Diffusionsmessungen auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Tetrachloräthan (C₂H₂Cl₄) beobachteten. Die Auftragung von $\ln \eta$ gegen $1/T$ gibt exakt eine Gerade (eingezeichnet in Abb. 3), deren Neigung einer Platzwechselenergie $q = 3,25$ kcal·mol⁻¹ entspricht. Sie stimmt nicht mit der Platzwechselenergie $q = 3,50$ kcal·mol⁻¹ der Diffusion von C₂H₂Br₄ in C₂H₂Cl₄ überein (§ 8). Letztere ist etwas größer, wie man wegen des Einflusses der größeren Masse und Größe des Bromäthans auf die Aktivierungsenergie erwarten muß (Taylor 1933). Schließlich zeigt die Konstanz von q , daß keine Strukturänderung im untersuchten Temperaturbereich vorkommt.

Bei Wasser ist der Zusammenhang zwischen $\ln \eta$ und $1/T$ zwischen 0 und 100°C nicht linear; q ändert sich mit der Temperatur (Tab. 2).

Bei Zimmertemperatur sind die Strukturänderungen von Wasser am stärksten; hier ändert sich auch q am meisten, wie auch aus den Diffusionsmessungen schon folgte (§ 8). Dort (Tab. 1) ist der Verlauf derselbe, die Absolutwerte aber sind etwas höher, wie man bei Beteiligung des Mannitols am Platzwechsel zu erwarten hat. Auf einen bemerkenswerten Fall von Änderung der Aktivierungsenergie des viskosen Prozesses hat Ward (1937) bei Bortrioxyd B₂O₃ hingewiesen, der wahrscheinlich auf eine Umordnung zurückzuführen ist (vgl. die Erläuterungen § 5c).

b) Abhängigkeit von η_0 und Aktivierungsenergie q von Moleküleigenschaften. Tab. 3 demonstriert nach Messungen von Kierstead und Turkevich an der homologen Serie der n -Paraffine das parallele Anwachsen von $1/\eta_0$ und q . Barrer (1943) hat dasselbe bei Alkoholen, Fettsäuren, Estern usw. sowie bei Ionschmelzen und geschmolzenen Metallen jeweils an umfangreichem Material nachgewiesen. Es lassen sich

		q (cal·mol ⁻¹)	$1/\eta_0$ (Poise ⁻¹)	$1/\eta_0$ ber. (Poise ⁻¹)
n -Pentan . .	C ₅ H ₁₂	1504	5,520·10 ³	4,6·10 ³
n -Hexan . . .	C ₆ H ₁₄	1690	5,598	5,2
n -Heptan . .	C ₇ H ₁₆	1858	5,842	5,9
n -Octan . . .	C ₈ H ₁₈	2088	6,641	6,5
n -Nonan . . .	C ₉ H ₂₀	2344	8,485	7,15
n -Decan . . .	C ₁₀ H ₂₂	2778	9,940	7,8
n -Dodecan .	C ₁₂ H ₂₆	3010	11,51	9,0
n -Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	3203	11,40	10,4
n -Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	3652	16,22	11,8
n -Octadecan.	C ₁₈ H ₃₈	3891	18,40	13,2

Tab. 3. Abhängigkeit der Konstanten des Viskositätsgesetzes (14), (19) von den Moleküleigenschaften bei den n -Paraffinen (Kierstead u. Turkevich 1944); $1/\eta_0$ berechnet nach (19) mit β^3 = Molekülvolumen V_M/N_L und $j_0 = 2v = 2 \cdot 10^{12}$ sec⁻¹.

z. Tl. Inkremente für einzelne Gruppen angeben. Aus Tab. 3 schließen Kierstead und Turkevich, daß für jede CH₂-Gruppe die Größe $1/\eta_0$ um rund 1000 Poise⁻¹, die Aktivierungsenergie q um rund 200 cal·mol⁻¹ steigt. Mit den Annahmen $j_0 = 2v = 2 \cdot 10^{12}$, $\beta^3 = v$ = Molekülvolumen = Molvolumen/Loschmidt-Zahl, $kT = 4,13 \cdot 10^{-14}$ Erg bei 300° K erhält man aus (19) η_0 -berechnet, das ebenfalls in der Tabelle angegeben ist. $v = 10^{12}$ (entspr. 33 cm⁻¹) ist ein plausibler Wert, der in der Größenordnung beobachteter Raman-Frequenzen (30 bis 150 cm⁻¹) für zwischenmolekulare Schwingungen in Flüssigkeiten liegt (vgl. z. B. Kohlrausch, Raman-Effekt, 1943, S. 127). Die berechneten $1/\eta_0$ stimmen größenordnungsmäßig und weisen den richtigen Gang auf, was zeigt, daß hier unsere Annahmen über j_0 (§ 5) zutreffen.

Ewell und Eyring (1937), Frish, Eyring und Kincaid (1940) stellen fest, daß die Aktivierungsenergien für viele Substanzen einfache Bruchteile $1/n$ der Verdampfungswärme λ sind. Zum Beispiel ist bei den niedrigen Paraffinen der Tab. 3 $n = 4$, bei kugelförmigen Molekülen wie CCl₄, $n = 3$ usw. Daraus folgt, daß ebenso wie die Verdampfungswärme auch die Aktivierungsenergie durch die zwischenmolekularen Kräfte bestimmt wird. Andererseits folgt aus der Tatsache, daß nur ein Bruchteil von λ auftritt, daß die beteiligten Fehlstellen kleinere als molekulare Dimension haben müssen (§ 4).

c) Druckeinfluß. Hatschek (1929) stellt an Hand von Ergebnissen von Bridgman an 30 einfachen Flüssigkeiten fest, daß „die Viskosität mit wachsendem (äußeren) Druck p rasch in zunehmendem Maß zunimmt, so daß man, wenn man die Viskosität als Ordinate gegen den Druck als Abszisse

aufträgt, eine sich sehr rasch nach aufwärts krümmende Kurve erhält“. Bei Äthyläther und Schwefelkohlenstoff wird zwischen 5000 und 10000 kg/cm² Proportionalität zwischen $\ln \eta$ und dem Druck p gefunden. Eine neue Zusammenfassung stammt von Bridgman (1946). Danach fand Suga (1932) an 20 Ölen bis 1000 kg/cm² eine lineare Beziehung zwischen $\ln \eta$ und p . Dane und Birch (1938) untersuchen ein Borglas im Hinblick auf geophysikalische Fragestellungen, auf die wir in § 12d zurückkommen, und finden bei konstanter Temperatur folgendes empirisches Druckgesetz

$$\eta = \eta_0 \exp \alpha p,$$

mit $\alpha = 4,64 \cdot 10^{-4}$ cm²/kg bei $T = 516^\circ \text{C}$ und $\alpha = 15,10^{-4}$ cm²/kg bis $T = 359^\circ \text{C}$, wie es die Platzwechseltheorie erwarten läßt.

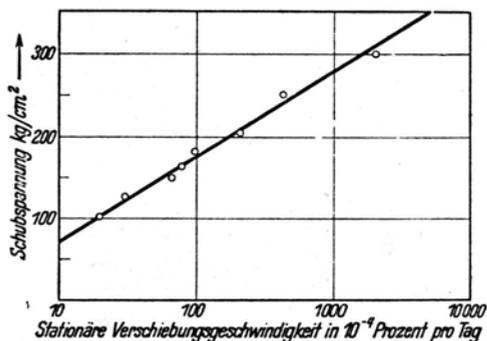


Abb. 5. Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Schubspannung bei Alabaster nach Griggs.

Im Zusammenhang mit hochviskosen Flüssigkeiten (z. B. Gläsern) wird gelegentlich die Existenz von „Mindestschubspannungen“ angenommen, unterhalb derer keine Verschiebung von Flüssigkeitsschichten möglich sein soll. Im Bereich der Anwendbarkeit des Platzwechselmodells ist dies nicht sinnvoll. Jeder endliche Schub erzeugt auch eine endliche, allerdings u. U. sehr kleine Verschiebungsgeschwindigkeit. Der exponentielle Zusammenhang kann scheinbare „Mindestschubspannungen“ (Transformationspunkte) vortäuschen.

d) Einfluß der Schubspannung; Nicht-Newton'sche Viskosität. Nicht-Newton'sches Verhalten ist besonders bei kolloiden Lösungen seit langem bekannt. Hatschek (1929) setzt sich mit dem Problem auseinander, ohne eine Deutung geben zu können. Auch Philippoff (1942) diskutiert das Problem. Dem Verf. ist aus diesen Gebieten keine Arbeit bekannt geworden, in der eine exponentielle Beziehung der Form (21) oder (22) gefunden wor-

⁴ Hatschek (1929) gibt Messungen von Herschel und Buckley (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 26 [1926], pt. 2) an Kautschuk-Solen wieder, in denen die Abhängigkeit des der Viskosität umgekehrt proportionalen Volumens bestimmt wird, das durch ein Viskosimeter fließt. Der Verf. hat diese Messungen bei Drucken zwischen 70 und 240 g/cm² gut durch ein Exponentialgesetz vom Typ (21) darstellen können.

den wäre⁴. Doch haben diese Gleichungen ihre Bestätigung durch Arbeiten von Griggs erhalten. Griggs wurde durch geophysikalische Untersuchungen über die Faltungsvorgänge bei der Gebirgsbildung zu der Ansicht geführt, daß bei genügend hohen Schubspannungen f die Viskosität der plastischen Felsmasse exponentiell mit f abnehmen müsse. Um diesen Schluß zu bestätigen, führte er Verformungsversuche an verschiedenen plastischen Gesteinen durch, die so langsam fließen, daß die Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit c von f bequem beobachtet werden kann. Eines seiner Ergebnisse ist in Abb. 5 wiedergegeben. Der Logarithmus der Geschwindigkeit verschiedener Schichten von Alabaster in 10⁻⁴-Prozenten ist in Abhängigkeit von der Schubspannung f aufgetragen. Über 4 Zehnerpotenzen ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Ähnliche Ergebnisse werden an Schiefer und anderen plastischen Gesteinen erhalten. Griggs leitet schließlich aus seinen Experimenten Gl. (22) für η ab, ohne eine theoretische Deutung zu versuchen.

IV. Ionenbeweglichkeit

§ 13. Anschauliche Diskussion

Die soeben betrachtete viskose Verformung einer Flüssigkeit kam im Platzwechselbild dadurch zustande, daß die verformende Kraft den ungeordneten Sprüngen der Flüssigkeitsteilchen eine Vorzugsrichtung überlagerte. In Richtung der Kraft werden die Hemmungen für den Übergang in eine andere Ruhelage geringer als entgegengesetzt. Dadurch entstand der Teilchenstrom in Krafrichtung.

Dieselben Verhältnisse liegen vor, wenn elektrische Kräfte an die Stelle der mechanischen treten. Ein Teilchen trage die z -fache Elementarladung e . Dann wird in einem effektiven Felde E auf das Teilchen die Kraft $z e E$ ausgeübt. Bewegt es sich in Feldrichtung um die Strecke $l/2$ bis auf die Spitze des Aktivierungsberges (Abb. 4), so leistet das Feld die Arbeit

$$\varphi = z e E l/2. \quad (23)$$

Um diesen Betrag wird die Aktivierungsenergie erhöht bzw. erniedrigt, und es resultiert ein Teilchen-, in diesem Fall ein Ionenstrom in Feldrichtung.

Die Voraussetzungen des Platzwechselmodells sind vor allem in Salzschnmelzen, bei der Ionenwanderung in Gläsern usw. erfüllt. Bei Lösungen von Ionen in Wasser tritt die Frage auf, ob das Ion allein, d. h. ohne Hydrathülle, oder ob der hydratisierte Komplex als Ganzes aktivierte Schritte machen kann, oder ob seine Bewegungen nicht richtiger durch die gewohnten hydrodynamischen Vorstellungen (Nernst, Lorenz, Stokes) zu beschreiben sind, nach denen der Hydratkomplex sich unter der Wirkung des Feldes wie ein großer Körper im Lösungsmittel der Viskosität η bewegt. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit würde in diesem Fall durch die im vorangehenden Kapitel erläuterte Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels zu erklären sein. Bekanntlich wird die hydro-

dynamische Theorie den Beobachtungen weitgehend gerecht (Ulich 1933). Die beobachteten Wasserüberföhrungszahlen sprechen dafür, daß sich ein Ion nicht ohne festgebundenes Hydratwasser bewegt. Wir werden in § 16 auf diese Fragen zurückkommen.

§ 14. Wanderungsgeschwindigkeit v und Platzwechselzahl j

a) Ohmsches Gesetz. Wie bei der Ableitung des Viskositätskoeffizienten η [Gln. (15) bis (19)] setzen wir für die Zahl der Sprünge eines Teilchens in bzw. entgegen der Feldrichtung, unter Berücksichtigung von (23),

$$\vec{j} = \frac{j_0}{6} e^{-(q-\varphi)/kT}; \quad \overleftarrow{j} = \frac{j_0}{6} e^{-(q+\varphi)/kT}. \quad (24)$$

Der Überschuß der Sprünge in Feldrichtung $\Delta j = \vec{j} - \overleftarrow{j}$ wird, solange $\varphi/kT \ll 1$,

$$\Delta j = \frac{z \varepsilon E l}{6 k T} j_0 e^{-q/kT}. \quad (25)$$

Multipliziert man diese Zahl mit dem bei jedem Sprung im Mittel zurückgelegten Weg l , so erhält man die Geschwindigkeit des Teilchens im Feld E :

$$\text{Ohmsches Gesetz: } v = \frac{z \varepsilon E l^2}{6 k T} j_0 e^{-q/kT}. \quad (26)$$

Die Ionenbeweglichkeit u in Faraday pro Gramm-äquivalent und Sekunde im Feld 1 Volt/cm, ist:

$$u = \frac{96500}{300 E} v. \quad (27)$$

b) Bei großen Feldstärken E gilt Gl. (25) nicht, da φ nicht mehr klein gegen kT ist; dann überwiegen die Sprünge \vec{j} in Feldrichtung und \overleftarrow{j} kann vernachlässigt werden. An die Stelle von (25) und (26) treten

$$\Delta j \sim \vec{j} = \frac{j_0}{6} e^{-q/kT} e^{\varphi/kT}; \quad v = \frac{l}{6} j_0 e^{z \varepsilon E l / 2 k T}. \quad (28)$$

Bei hohen Feldstärken sollte also die Geschwindigkeit v des Ions im Platzwechselmodell exponentiell von der Feldstärke E abhängen.

§ 15. Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit, Diffusion und Reibung

Führt man in Gl. (26) die Gl. (10) für die Diffusionskonstante ein, so folgt die bekannte, allgemein gültige und oft bestätigte

$$\text{Nernstsche Gleichung: } v = \frac{z \varepsilon E D}{k T}. \quad (29)$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Ionengeschwindigkeit v und der Diffusionskonstanten D muß sich aus jedem konsequent durchgeführten Modell ergeben.

Der Diffusionskoeffizient läßt sich bekanntlich auch durch den Reibungskoeffizienten ϱ ausdrücken nach der

$$\text{Einsteinschen Gleichung: } D = \frac{k T}{\varrho}. \quad (30)$$

Zusammen mit (10) erhält man hieraus die

Reibung im Platzwechselmodell:

$$\varrho = \frac{6 k T}{l^2 j}. \quad (31)$$

Handelt es sich um ein Teilchen des Lösungsmittels selbst, so folgt hieraus mit (19) für den Zusammenhang zwischen Reibungskonstante ϱ und Viskosität η eines Lösungsmittelteilchens im Platzwechselmodell:

$$\varrho = \eta l. \quad (32)$$

Es ist interessant, dies mit dem an sich für große Kugeln gültigen Stokesschen Gesetz für den Reibungskoeffizienten einer Kugel vom Radius $r = l/2$ zu vergleichen:

Stokessches Reibungsgesetz:

$$\varrho = 3 \pi \eta l, \quad (33)$$

das von (32) um den Faktor 3π verschieden ist. Bekanntlich werden Ionenradien, die auf Grund des Stokesschen Gesetzes aus Beweglichkeiten nach (34) berechnet werden, dann zu klein gefunden, d. h. würden eine Verkleinerung des Stokesschen Faktors 3π verlangen, wenn Ionenradius und Lösungsmittelradius vergleichbar werden (Ulich 1933, S. 156 ff.). Es handelt sich allerdings höchstens um Faktoren der Größe 2.

Aus (30) und (32) folgt, daß $D\eta$ konstant sein sollte, was experimentell oft bestätigt wurde (z. B. Cohen u. Bruins, 1924).

Wie gesagt, kann auch die Ionengeschwindigkeit v als Gleichgewicht zwischen der elektrischen Kraft $z \varepsilon E$ und der Reibung ϱ aufgefaßt werden:

$$\text{Lorenzsche Gleichung: } v = \frac{z \varepsilon E}{\varrho_{\text{Ion}}}, \quad (34)$$

woraus auch für Ionen mittels (26) ein Ausdruck für ϱ_{Ion} folgt:

Ionenreibung im Platzwechselmodell:

$$\varrho_{\text{Ion}} = \frac{6 k T}{l_{\text{Ion}}^2 j_{\text{Ion}}}. \quad (35)$$

Andererseits ist im hydrodynamischen Modell die

Ionenreibung nach Stokes:

$$\varrho_{\text{Ion}} = 3 \pi \eta_{\text{H}_2\text{O}} l_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \pi \frac{6 k T}{l_{\text{H}_2\text{O}}^2 j_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (36)$$

An dem Unterschied zwischen (35) und (36) müßte die weitere Diskussion über die Gültigkeit des hydrodynamischen und des Platzwechselmodells der Ionenwanderung in Lösungen einsetzen. Sicherlich müßte zunächst das Platzwechselmodell genauer ausgeführt werden. Im § 16 werden wir auf die Beziehungen zwischen diesen beiden Modellen noch von einer anderen Seite her einen Blick werfen.

Aus (11), (19) und (26) folgt schließlich noch folgende wichtige Beziehung aller Temperaturkoeffizienten zur Platzwechselenergie q :

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} - \frac{1}{T} = \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} = - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} = \frac{q}{k T^2} - \frac{1}{T}. \quad (37)$$

§ 16. Diskussion von Experimenten

a) Ohmsches Gesetz. Niedrige Beweglichkeit deutet nach (26) vor allem auf eine hohe Aktivierungsenergie q des Platzwechsels hin. Dann aber sollte der Temperaturkoeffizient nach (37) gerade sehr hoch sein. Dies ist, wie Biltz (1924), Baars u. a. hervorgehoben haben, ein allgemeiner Zug geschmolzener Salze, wäßriger Lösungen usw. Besonders bekannt ist die geringe Beweglichkeit des Li^+ -Ions in Wasser und ihr hoher Temperaturkoeffizient.

Die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit bzw. Leitfähigkeit (26), (37) ist oft gemessen worden, besonders bei Gläsern (Smekal 1936)⁵. Auch die nach (34) bis (36) zu erwartende Temperaturunabhängigkeit des Produktes von Beweglichkeit und Viskosität ist z. B. bei Salzschnmelzen bestätigt worden (Tubandt 1932).

Eine konsequente Diskussion der Ionenwanderung, speziell von KCl^6 , in unendlich verdünnter wäßriger Lösung vom Standpunkt der Platzwechseltheorie haben Polissar (1938) und Hermans (1939) durchgeführt. Sie vernachlässigen die wahrscheinlich vorhandene langsame Wanderung des Ions mit seiner Lösungsmittelhülle neben der Fortbewegung des nackten Ions durch Sprünge. Dann folgt aus dem Diffusionskoeffizienten von KCl , $D = 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, mit dem willkürlichen, aber größenordnungsmäßig sicher richtigen Wert $l = 3 \text{ \AA}$ mittels (10) die Sprunghöhe eines Teilchens zu $j = 1,12 \cdot 10^{11}$ pro Sekunde. Aus dem experimentellen Temperaturkoeffizienten $\frac{1}{v} \frac{dv}{dT} = 0,0217$ (bei 18°C) erhält man die Aktivierungsenergie $q = 4,23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Setzt man in j_0 (Gl. 3) den Faktor $K = 1$, so erhält man die Frequenz $\nu = 8,3 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$. Behandelt man das Ion als Teilchen, das in seinem Loch mit normaler thermischer Geschwindigkeit $c = 4,3 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ herumfliegt, so wäre die freie Weglänge d innerhalb dieses Loches $d = c/2\nu = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$. Die Zahl der Oszillationen im Loch zwischen zwei Platzwechseln ist $\nu/j = 740$. Die Voraussetzung, daß zwischen zwei Sprüngen Zeit zur Dissipation der Aktivierungsenergie bleibt, wäre also erfüllt.

Von diesen Folgerungen aus dem Modell und den gemachten Voraussetzungen läßt sich keine unabhängig aus Experimenten bestätigen. Die Weglänge im Loch, $d = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$, erscheint sehr klein, doch macht Hermans diesen Wert für ein Ion, *das die Elementarladung trägt*, plausibel. Die Frequenz ν ist höher, als für ein K^+ -Ion in Wasser zu erwarten ist.

Das Ion gewinnt im Feld $1 \text{ Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf dem Weg $l/2 = 1,5 \text{ \AA}$ die Energie $\varphi = 3,45 \cdot 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies ist in der Tat sehr klein gegen RT ($\sim 580 \text{ cal}$), wie wir es bei der Ableitung des Ohmschen Gesetzes (26) voraussetzen mußten. Aus der empirischen Geschwindigkeit des K^+ -Ions, $v = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ im Feld $1 \text{ Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$, folgt, daß das Ion einen Sprungüberschuß

⁵ Vgl. auch „Glastechnische Tabellen“ von Eitel, Pirani, Scheel, Springer 1932, S. 281.

⁶ K^+ und Cl^- haben fast genau gleiche Beweglichkeit.

Δj (25) von 22500 Sprüngen in der Sekunde in Feldrichtung besitzt, was sehr wenig ist, verglichen mit der Gesamtsprungzahl j . Es würde sich also bestätigen, daß die elektrischen Kräfte die unregelmäßige Temperaturbewegung des Teilchens nur unbedeutend beeinflussen.

Wie erwähnt, sprechen die beobachteten Wasserüberführungszahlen (Ulich 1933) gegen die Voraussetzung, daß das nackte Ion springt. Auch die geringe Aktivierungsenergie $q = 4,23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, die mit der von Wasser (Tab. 2) nahe übereinstimmt, legt den Verdacht nahe, daß es sich um die hydrodynamische Bewegung eines Ionenhydratkomplexes handelt, in dessen Reibungskoeffizienten die Viskosität des Wassers mit ihrer exponentiellen Temperaturabhängigkeit eingeht. Dadurch würde der Ionenwanderung nichts von dem Charakter eines aktivierten Prozesses genommen. Die elektrische Kraft würde auf die Aktivierungsenergie des den viskosen Prozeß begleitenden Platzwechsels der H_2O -Moleküle wirken. Man erhielte formal dieselben Gesetze wie in § 14. Es ist, wie auch Hermans feststellt und wie durch die erwähnten Abweichungen vom Stokesschen Gesetz nahegelegt wird, wahrscheinlich, daß der wirkliche Vorgang auf der Grenze zwischen den beiden Mechanismen steht. Jedenfalls dürfte es nützlich sein, stets beide Möglichkeiten im Auge zu haben (vgl. auch § 22).

b) Bemerkungen zu den Beobachtungen bei hohen Feldstärken. Nach (28) sollte die Beweglichkeit bei hohen Feldstärken exponentiell mit dem Feld E zunehmen, das Ohmsche Gesetz also nicht mehr gelten.

Dieses ist bei Gläsern, Paraffinwachs, Schellack, Celluloid und anderen hochviskosen Flüssigkeiten (sowie in Ionen-Kristallen) in ausgeprägtem Maß gefunden worden (Poole, Schiller, Smekal 1929, 1936, Beran u. Quittner; vgl. auch Anm. 5, S. 280 ff.). Gl. (28) findet hierdurch ihre volle Bestätigung.

Bei wäßrigen und anderen leichtflüssigen Ionenlösungen ist ein Feld-Effekt bekanntlich experimentell zuerst von Wien (1927—1929) beobachtet worden. Die bisherigen Theorien führen den Wien-Effekt durch die Debye-Hückel-Onsagersche Theorie auf Eigenschaften der Ionenwolke bei endlicher Konzentration zurück (Joos u. Blumentritt, Blumentritt; weitere Literatur bei Ulich, 1933).

Vom Standpunkt der Platzwechseltheorie wäre bei Vorliegen nur einer einzigen Sorte von Aktivierungsbergen zu erwarten, daß auch bei unendlicher Verdünnung die Beweglichkeit mit dem am Ort des Teilchens wirkenden Feld zunächst exponentiell anwächst, das Anwachsen jedoch wieder verschwindet, sobald die Arbeit φ des Feldes vergleichbar mit der Aktivierungsenergie q wird, da dann das Teilchen keine Hemmung mehr beim Platzwechsel hat [vgl. (24) und (28)]. Für $q \sim 4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sollte dies bei etwa 10^4 bis $10^5 \text{ Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$ der Fall sein. Bei größeren Feldern sollte die Leitfähigkeit wieder feldunabhängig werden. Kommen jedoch nach Ausschalten der niedrigsten Platzwechselenergie q andere Arten von

Hemmungen ins Spiel, so wird die Feldabhängigkeit komplizierter. Der Effekt sollte also auch bei unendlicher Verdünnung über die Leitfähigkeit bei kleinen Feldern hinauswachsen. Die bisherige Theorie fordert Annäherung an diesen Wert. Die Beobachtungen (Wien, Malsch u. Hartley, Schiele, Geyman) widersprechen unseren Erwartungen nicht. Die Beweglichkeit kann über den Wert bei unendlicher Verdünnung hinaus steigen. Auch das erneute Konstantwerden bei hohen Feldern wird beobachtet, es läßt sich allerdings auch durch die Elektrolythetheorie erklären. Es wäre wichtig, zu entscheiden, ob die Beobachtungen auch mit den hier entwickelten Vorstellungen zusammenhängen können.

V. Thermodiffusion

§ 17. Anschauliche Diskussion (Überführungswärme)

Bisher wurde der Platzwechsel nur im Hinblick auf den *Substanstransport* betrachtet. Bei der Wanderung eines Teilchens wird jedoch gleichzeitig auch Wärmeenergie bewegt, die sog. *Überführungswärme* Q^* . Infolgedessen ist jeder Diffusionsstrom im allgemeinen von einem Wärmestrom begleitet (*Diffusionsthermoeffekt*), der positiv oder negativ sein kann. Positiv, wenn die betrachtete Teilchensorte an dem neuen Ort die Temperatur erhöht, negativ, wenn sie sie erniedrigt. Der Umkehreffekt ist die *Thermodiffusion*. Hier entmischen sich die Komponenten wieder, wenn sie in einen Temperaturgradienten gebracht werden. Für die Thermodiffusion gilt der allgemeine Satz, daß der durch den Temperaturgradienten bewirkte Substanstransport stets in einer solchen Richtung erfolgt, daß gleichzeitig die Überführungswärme von Orten höherer nach Orten tieferer Temperatur strömt (Wirtz 1948). In dieser Formulierung sieht man unmittelbar, daß eine Verwandtschaft zu den Problemen des 2. Hauptsatzes besteht. Für alle diese Effekte ist die Überführungswärme Q^* die physikalisch wichtige Größe. Offenbar muß sie eng mit den zwischenmolekularen Kräften zusammenhängen. Im Gegensatz zu den nur kinetisch definierten Platzwechselenergien ist sie eine thermisch meßbare Größe.

Kann man diese Erscheinungen kinetisch mit Hilfe des Platzwechselmodells verstehen? Auf eine recht schematische Weise ist es möglich, sich auch hier ein Bild von den Zusammenhängen zu verschaffen. Ein Teilchen führe in einem Gitter nur dann einen Platzwechsel aus, wenn ihm in seiner Ruhelage durch thermische Schwankungen eine Oszillationsenergie $\geq q_H$ zugeführt wird. Aktivierungen der Umgebung seien nicht notwendig [$q_L = 0$ in (3)]. Diese kinetische Energie q_H wird am neuen Ruheort nach unseren bisherigen Voraussetzungen wieder frei und dissipiert, ehe das Teilchen erneut springen kann. Das Teilchen hat offenbar beim Sprung die Energie q_H vom Ausgangsort in die neue Ruhelage „überführt“. In diesem speziellen Fall ist die Überführungswärme

gleich der Aktivierungsenergie: $Q^* = q_H$. Dieser Fall, ($q_L = 0$), dürfte, wie in Kap. I erläutert, selten verwirklicht sein. Im allgemeinen kommt, wie bei der Formulierung des Platzwechselansatzes (3) besprochen wurde, ein Platzwechsel dann zustande, wenn auch in der Umgebung Änderungen der potentiellen Energie auftreten, die wir dort unter dem Begriff „Lochbildungsenergie q_L “ zusammengefaßt hatten. Tritt das Teilchen mit der Anregungsenergie q_H in das Loch über, so überführt es zwar die Energie q_H , hinterläßt aber ein „Loch“, so daß gleichzeitig mit dem Sprung die Energie q_L vom neuen Ort an den Ausgangsort verschoben erscheint. Insgesamt ist in diesem Fall also die Überführungsenergie die Differenz dieser beiden Energien:

$$Q^* = q_H - q_L, \quad (38)$$

während die Aktivierungsenergie $q = q_H + q_L$ war (3).

Bewegen sich Teilchen in großer Verdünnung auf Zwischengitterplätzen eines festen Lösungsmittels (z. B. H⁺-Ionen im Palladiumgitter), so könnte die hier geschilderte Zusammensetzung der Aktivierungsenergie q aus definierbaren Anteilen und das Wiederauftreten dieser Anteile in der Überführungswärme der Wirklichkeit entsprechen. Auch für die bekannte Trennung der beweglichen Metallkationen in Mischkristallen vom Typ α -AgCuJ₂ durch Thermodiffusion (Reinhold, Wirtz 1943) mag diese Betrachtung eine brauchbare Näherung sein. Im allgemeinen jedoch muß man von Fall zu Fall untersuchen, ob und inwieweit eine Überführungswärme in sinnvoller Weise mit der Aktivierungsenergie verknüpft werden kann. Dies ist oft sehr aufschlußreich. Besteht der Platzwechsel in einem „Platztausch“ (Abb. 1), so ist die Überführungswärme die Differenz der Energien, die das eine Teilchen nach links, das andere nach rechts trägt. Zur Formulierung genügt es in solchen Fällen oft, z. B. wenn es sich um die Bewegung eines gelösten Teilchens im Lösungsmittel handelt, die Energiegrößen alle auf ein Teilchen, z. B. das Gelöste, zu beziehen.

Wir wollen nach diesen Bemerkungen unter gebührender Berücksichtigung des schematischen Charakters den Platzwechselansatz (3) weiter benutzen und für diesen Ansatz den Zusammenhang der Temperatureffekte des Platzwechsels mit unseren bisherigen Überlegungen herstellen. Dabei ergeben sich für die Gleichgewichtszustände im Temperaturgradienten, z. B. die stationäre Substanztrennung in Mischungen (Soret-Effekt), allgemein gültige Gesetze, die die Überführungswärme Q^* enthalten, denen nichts mehr von dem speziellen Transportmodell anhaftet. Sie stimmen mit denen überein, die von Eastman (1926, 1928) und Wagner (1929) thermodynamisch abgeleitet worden sind. Der Vorteil der kinetischen Ableitung liegt nicht nur in der größeren Anschaulichkeit der Überlegung, sondern vor allem in der Möglichkeit der kinetischen Diskussion der Überführungswärme.

§ 18. Thermodiffusion und Platzwechsel, Soret-Konstante s und Überführungswärme Q^*

In einem Lösungsmittel mögen verdünnt gelöste Teilchen aktivierte Platzwechsel gemäß Gl. (3) ausführen. Es bleibe offen, ob es sich um einen Platztausch (Abb. 1) mit Lösungsmittelmolekülen handelt, oder ob das Teilchen zwischen diesen hindurch wandert. Die Platzwechselenergie q bestehe in jedem Fall aus 2 Anteilen, von denen q_H am Ausgangsort, der andere q_L am neuen Ort zur Verfügung stehen muß⁷. In einem Temperaturgradienten, den wir im Sinn unserer bisherigen Überlegungen ebenfalls als linear in x -Richtung = Wanderungsrichtung sich erstreckend annehmen, müssen q_H und q_L bei verschiedenen Temperaturen aufgebracht werden. Wir fragen, wie bei der Ableitung der Diffusionskonstanten [§ 7, (6) bis (10)], nach dem Teilchenstrom in x -Richtung durch eine gedachte Wand von 1 cm² hindurch. Offenbar ist hier in Analogie zu (8):

$$\begin{aligned} \vec{S} &= n_x \frac{l j_0}{6} e^{-q_H/kT_x} \cdot e^{-q_L/kT_{x+l}}; \\ \overleftarrow{S} &= n_{x+l} \frac{l j_0}{6} e^{-q_H/kT_{x+l}} \cdot e^{-q_L/kT_x}. \end{aligned} \quad (39)$$

Für verschwindende Temperaturgradienten folgt hieraus nach (8) der gewöhnliche Diffusionsstrom (9). Hier interessiert uns die durch den Temperaturgradienten bewirkte Konzentrationsänderung im Gleichgewichtszustand. Dieser ist erreicht, wenn

$$\vec{S} = \overleftarrow{S}. \quad (40)$$

Die Änderungen der Temperatur und der Konzentration auf der Strecke l seien klein, dann folgt aus (40) und (38) ein Ausdruck für den Soret-Koeffizienten s , d. h. für die relative Entmischung dn/n pro Grad (Wirtz, Wirtz u. Hiby 1943):

Soret-Koeffizient:

$$s = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = - \frac{q_H - q_L}{k T^2} = - \frac{Q^*}{k T^2}. \quad (41)$$

Dies ist der gesuchte allgemeine Zusammenhang zwischen s und Q^* , wie er auch aus thermodynamischen Überlegungen folgt. s mißt die „Entmischung“ des Gelösten und des Lösungsmittels.

§ 19. Thermodiffusionspotential und Soret-Effekt von Elektrolyten

Sind zwei Teilchensorten 1 und 2 im gemeinsamen Lösungsmittel verdünnt gelöst, so besitzt jedes im

⁷ Den Fall, daß auch noch „in der Mitte“ zwischen den beiden Ruhelagen eine Aktivierungsenergie q_M zur Verfügung stehen muß, z. B. in Form einer „Gitteraufweitung“, übergehen wir. q_M würde in Q^* nicht eingehen, denn es würde nicht „überführt“ (Wirtz 1943). Bei der Aufteilung der Aktivierungsenergie müßte man im allgemeinen auch noch einen solchen Anteil berücksichtigen.

Temperaturgradienten einen unabhängigen und vom anderen verschiedenen Konzentrationsgradienten: s_1 und s_2 ; die beiden Teilchen entmischen sich also auch relativ zueinander. Sind 1 und 2 die entgegengesetzt geladenen Ionen eines dissoziierten Salzes, z. B. K^+ und Cl^- , so bewirkt ihre Entmischung die Entstehung einer Potentialdifferenz. Praktisch verhindert diese jede merkliche Entmischung der Ionen. Die Potentialdifferenz selbst aber ist ein Maß für den Unterschied von s_1 und s_2 , bzw. besser der beiden zugehörigen Überführungswärmen Q_1^* und Q_2^* . Ist dV die Potentialdifferenz, die auf dem Sprungweg l entsteht, so wird die Platzwechselenergie eines Ions der Ladung $z \epsilon$ (z = Wertigkeit; ϵ = Elementarladung) in diesem Feld je nach dem Vorzeichen von z um

$$\varphi = \frac{1}{2} z \epsilon dV$$

erhöht oder erniedrigt. Die Gl. (39) entsprechenden Teilchenströme für Ion 1 werden also:

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 &= n_x^1 \frac{l j_0^1}{6} e^{-(q_H^1 - \varphi_1)/kT_x} \cdot e^{-q_L^1/kT_{x+l}}; \\ \overleftarrow{S}_1 &= n_{x+l}^1 \frac{l j_0^1}{6} e^{-(q_H^1 + \varphi_1)/kT_{x+l}} \cdot e^{-q_L^1/kT_x}. \end{aligned} \quad (42)$$

Entspr. Gleichungen erhält man für \vec{S}_2 und \overleftarrow{S}_2 . Im Gleichgewicht gilt:

$$\vec{S}_1 = \overleftarrow{S}_1 \quad \text{und} \quad \vec{S}_2 = \overleftarrow{S}_2. \quad (43)$$

Daraus folgen zunächst zwei Gleichungen für die einzelnen Soret-Koeffizienten, die gegenüber (41) um ein Glied, das vom Thermodiffusionspotential herührt, erweitert sind:

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dT} = - \frac{Q_1^*}{k T^2} - \frac{z_1 \epsilon}{k T} \frac{dV}{dT}; \\ s_2 &= \frac{1}{n_2} \frac{dn_2}{dT} = - \frac{Q_2^*}{k T^2} - \frac{z_2 \epsilon}{k T} \frac{dV}{dT}. \end{aligned} \quad (44)$$

Diese Soret-Koeffizienten der beiden Ionen müssen praktisch gleich sein, $s_1 = s_2$, da die Ionen sich aus elektrostatischen Gründen nicht entmischen können. Durch Elimination des Thermodiffusionspotentials dV/dT bzw. der Soret-Koeffizienten s_1 und s_2 erhält man für den Soret-Koeffizienten des Salzes im Lösungsmittel:

$$s = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = \frac{z_2 Q_1^* - z_1 Q_2^*}{(z_1 - z_2) k T^2} \quad (45)$$

bzw. für das Thermodiffusionspotential:

$$\frac{dV}{dT} = - \frac{Q_1^* - Q_2^*}{(z_1 - z_2) \epsilon T}. \quad (46)$$

Für ein-einwertige Elektrolyte ($z_1 = 1, z_2 = -1$) geht dies in die einleuchtenden Beziehungen über:

Soret-Koeffizient eines 1-1-wertigen Elektrolyten:

$$s = - \frac{Q_1^* + Q_2^*}{2 k T^2}, \quad (47)$$

Thermodiffusionspotential eines 1-1-wertigen Elektrolyten:

$$\frac{dV}{dT} = - \frac{Q_1^* - Q_2^*}{2 \varepsilon T}. \quad (48)$$

In allen diesen Beziehungen ist Q^* aus den kinetischen Ansätzen durch die Bedingung $Q^* = q_H - q_L$ hervorgegangen. Versteht man jedoch unter Q^* die wahre thermodynamische Überführungswärme, so sind die vorstehenden Beziehungen allgemein gültig. Der Soret-Koeffizient eines Elektrolyten ergibt sich als das arithmetische Mittel, das Thermodiffusionspotential als die Differenz der den einzelnen Ionen zugehörigen Überführungswärmen. Bei gleichzeitiger Kenntnis besteht die Möglichkeit, die Überführungswärme einzelner Ionen zu berechnen (§ 22).

§ 20. Nicht-stationärer Teilchen- und Wärmestrom

Fragt man nicht nach der stationären Konzentrationsverteilung im Temperaturgradienten, sondern nach dem Teilchenstrom S in Abhängigkeit vom Konzentrations- und Temperaturgradienten, so folgt aus den Gl. (39), (10) und (41):

$$s = \vec{s} - \overset{\leftarrow}{s} = \frac{zj}{6} \left(- \frac{\partial n}{\partial x} - n \frac{q_H - q_L}{k T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (49)$$

$$= -D \frac{\partial n}{\partial x} + n D s \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (50)$$

Der Teilchenstrom wird durch 2 Glieder bestimmt. Das erste ist der gewöhnliche Diffusionsstrom, das zweite der Thermodiffusionsstrom. Die gewöhnliche Diffusion (9), (10) ist ein Spezialfall der allgemeineren Gl. (49), (50) für verschwindenden Temperaturgradienten.

An Stelle des Soret-Koeffizienten s pflegt man in (50) oft den dimensionslosen *Thermodiffusionsfaktor*

$$\alpha = s T = - \frac{Q^*}{k T} \quad (51)$$

einzuführen und schreibt in Analogie zu der bekannten Transportgleichung in Gasen

$$s = -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} - n \alpha \frac{\partial \ln T}{\partial x} \right). \quad (52)$$

Dieser Teilchenstrom S führt nach unseren bisherigen Überlegungen folgende Energie mit sich

$$Q = s Q^* = -s \alpha k T. \quad (53)$$

Man kann also auch sagen, daß in einem Diffusionsstrom jedes Teilchen den Energiebetrag $\alpha k T$ transportiert. Da bei der gewöhnlichen Diffusion der durch die Überführungswärme erzeugte Temperaturgradient klein bleibt, kann man das 2. Glied in (52) in erster Näherung vernachlässigen. Dann wird die transportierte Wärme (53):

$$Q = \alpha k T D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (54)$$

Die Gl. (50) bis (54) gelten allgemein unabhängig vom Platzwechselmodell für alle Phasen. Wir haben sie hier auf sehr einfache Weise gewonnen.

Im Platzwechselmodell kommt dieser Wärmestrom anschaulich dadurch zustande, daß ein Teilchen nur dann seinen Platz wechselt, wenn es zufällig unter „Abkühlung“ seiner Umgebung viel kinetische Energie aufgenommen hat. Diese Energie wird am neuen Ort wieder frei und erwärmt dort die Umgebung ($Q^* > 0$). Ist zum Platzwechsel eine Erhöhung der Energie der neuen Ruhelage erforderlich, dann strömt diese Energie beim Platzwechsel in umgekehrter Richtung ($Q^* < 0$): Der Diffusionsstrom bringt dann gewissermaßen „Kälte“ mit.

Waldmann hat gezeigt, wie man aus der durch den Wärmestrom Q verursachten Erwärmung bzw. Abkühlung experimentell die Diffusionskonstanten D und den Thermodiffusionsfaktor α bzw. die Überführungswärme Q^* ermitteln kann. In homogenen flüssigen Systemen ist bisher der Diffusionsthermoeffekt experimentell nicht nachgewiesen worden. Waldmann hat abgeschätzt, daß die große Temperaturleitfähigkeit der Flüssigkeiten nur Temperaturänderungen von einigen hundertstel Grad erwarten läßt.

§ 21. Diskussion von Experimenten (Überführungswärmen von Ionen in Wasser)

Es gibt nur wenige Messungen von Soret-Effekten und Thermodiffusionspotentialen in Flüssigkeiten, die zu einer Prüfung des Zusammenhangs mit den Platzwechselvorstellungen geeignet sind. Bei Ionenkristallen, wo die Platzwechselvorstellungen konkreter sind und man weiß, daß einzelne nackte Ionen wandern, sind die Verhältnisse günstiger. Hier gestattete die kinetische Theorie einige Züge der Experimente zu deuten (Wirtz 1943).

Bei Flüssigkeiten sind vor allem wäßrige Elektrolytlösungen genauer untersucht worden. Für ihre Soret-Koeffizienten folgte aus den Gl. (45) und (47), daß die Überführungswärme Q^* der Salze ein Mittelwert aus den Überführungswärmen Q_1^* und Q_2^* der Ionen ist. Die einzelnen Q_1^* , Q_2^* hatten wir wiederum als Differenz von Platzwechselenergieanteilen $q_H - q_L$ gedeutet (38). Daraus folgt, daß bei großen Soret-Koeffizienten von Salzen die Überführungswärmen Q^* von der Größenordnung der Platzwechselenergien $q = q_H + q_L$ sein müssen. Denn großes Q^* bedeutet, daß in der Differenz $q_H - q_L$ eine Größe stark überwiegt. Dann sollten Summe und Differenz von gleicher Größenordnung sein. Dies kann man einfach prüfen. Aus dem Temperaturkoeffizienten der gewöhnlichen Ionenbeweglichkeit erhält man nach (37) den Wert q . Wir behaupten, daß Überführungswärmen von Ionen bzw. ihre Mittelwerte Q^* in Salzen höchstens von der Größenordnung q sein können. Diese Prüfung wird in Tab. 4 vorgenommen. Sie zeigt das erwartete Resultat. Die Überführungswärmen schwanken stark. Meist sind sie kleiner als q , aber von derselben Größenordnung. Wenn sie groß werden, wie bei $ZnSO_4$ und

Substanz	q_1	q_2	q	Q^*
LiCl . .	4,4	3,62	4,0	0
NaCl . .	4,1	3,62	3,9	1,14
KCl . .	3,6	3,62	3,6	1,35
RbCl . .	4,0	3,62	3,8	2,07
KBr . .	3,6	3,60	3,6	1,49
KJ . . .	3,6	3,57	3,6	0,64
LiBr . .	4,4	3,6	4,0	0,27
LiJ . . .	4,4	3,57	4,0	0
Li ₂ SO ₄ .	4,4	3,8	4,1	1,24
K ₂ SO ₄ .	3,6	3,8	3,7	3,5
ZnSO ₄ .	4,3	3,8	4,0	5,9
CaCl ₂ . .	4,1	3,6	3,9	0,52

Tab. 4. Vergleich der von Hiby und Wirtz (1940) bei 323°K gemessenen Überführungswärmen $Q^* = 1/2 \cdot (Q_1^* + Q_2^*)$ von Salzen in Wasser mit dem Mittelwert der Platzwechselenergien $q = 1/2 (q_1 + q_2)$ (1 = Kation; 2 = Anion; Einheiten: kcal · mol⁻¹).

Kationen	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Zn ⁺⁺	Ca ⁺⁺
Q^* (kcal · mol ⁻¹)	0	2,3	2,6	2,1	6,3	1,6
Anionen	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	SO ₄ ⁻⁻		
Q^* (kcal · mol ⁻¹)	0	0,4	-1,3	4,5		

Tab. 5. Einzelüberführungswärmen Q^* der Ionen in Wasser.

K₂SO₄, dann sind sie etwa von derselben Größe wie die zugehörigen Mittelwerte von q .

Im Prinzip wären die Einzelüberführungswärmen der Ionen aus den Mittelwerten der Tab. 4 bestimmbar, wenn man noch mittels des Thermodiffusionspotentials nach (46) und (48) ihre Differenz wenigstens in einem Fall ableiten könnte. Bis heute ist es nicht gelungen, Thermodiffusionspotentiale in homogener Lösung frei von unbekanntem Temperaturkoeffizienten von Elektrodenpotentialen zu messen. Darum kann dieser allein exakte Weg nicht beschrieben werden. Es läßt sich jedoch plausibel machen, daß die Einzelüberführungswärme des Li⁺-Ions verschwindet (E a s t m a n n, W i r t z 1948). Mit dieser Annahme erhält man aus den Werten der Tab. 4 die in Tab. 5 angegebenen Einzelüberführungswärmen der Ionen in Wasser. Dabei ist angenommen, daß die Q^* additiv und unabhängig vom jeweiligen Partner sind. Aus den bisherigen Experimenten gewinnt man den Eindruck, als ob dies nicht immer ganz der Fall sei. Das merkwürdige und unregelmäßige Verhalten der Q^* bei den verschiedenen Ionen läßt sich nur durch die für die Platzwechselvorstellung wichtige Folgerung erklären, daß die Ionen mit ganz verschiedenen Hydrathüllen wandern. Die Überführungswärme scheint um so kleiner zu sein, je größer die Hydratation pro Ladungs- und Oberflächeneinheit ist. Doch ist dieser Schluß nur als vorläufig zu betrachten. Er entspricht

* Aus den von Kohlrausch bei 18°C gemessenen Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit für unendliche Verdünnung nach Gl. (37) berechnet.

den Folgerungen der hydrodynamischen Theorie (Ulich 1937), nach der das Li⁺ so stark hydratisiert ist, daß der Komplex außen „wasserähnlich“ ist. Ein wasserähnliches Ion aber sollte in Wasser verschwindende Überführungswärme besitzen. Für unsere bei den Problemen der Ionenwanderung (Kap. IV) aufgeworfenen Fragen folgt also auch aus diesen Ergebnissen, daß die Polissarsche Annahme, daß die Beweglichkeit die Folge von Platzwechseln nackter Ionen ist, kaum in vollem Umfange zutreffen dürfte.

Literaturverzeichnis

Zusammenfassende Darstellungen

- Barrer, R. M., Diffusion in and through solids. Cambridge Univ. Press [1941].
 Darmois, E., L'état liquide de la matière. Albin Michel, Paris [1943].
 Frenkel, J., Kinetic theory of liquids. Clarendon Press, Oxford [1946].
 Glasstone, S., K. J. Laidler u. H. Eyring, The theory of rate processes. New York and London [1941].
 de Groot, S. R., Diffusion thermique dans les phases condensées (Thermodiffusion in kondensierten Phasen). N.V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, Amsterdam [1945].
 Hatschek, E., Die Viskosität der Flüssigkeiten. Th. Steinkopff, Dresden [1929].
 Jost, W., Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig [1937]; Kinetische Grundlagen der Katalyse. Handb. d. Katalyse 1, 64 [1941].
 Philippoff, W., Viskosität der Kolloide. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig [1942].
 Tubandt, C., Leitfähigkeit und Überführungszahlen in flüssigen und festen Elektrolyten. Handb. d. Experimentalphysik 12/1 [1932].
 Ulich, H., Elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten und Lösungen. Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik 6, IIB, 120 [1933].

Einzelarbeiten

- Altar, W., A study of the liquid state. J. chem. Physics 5, 577 [1937].
 Andrade, E. N. da C., A theory of the viscosity of liquids. Philos. Mag. J. Sci (7) 17 I, 497; II, 698 [1934].
 Andrade u. G. Dodd, The effect of an electric field on the viscosity of liquids. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, 187, 296 [1946].
 Auluck, F. C. u. D. S. Kothari, Hole theory of liquids. Nature [London] 153, 777 [1944]; Proc. Cambridge philos. Soc. 41, 180 [1945].
 Baars, E., Elektrizitätsleitung in Flüssigkeiten. Handb. d. Physik 13, 397 [1928].
 Barrer, R. M., Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. Trans. Faraday Soc. 35, 628 [1939]; Activated diffusion in membranes. Trans. Faraday Soc. 35, 644 [1939]; Some aspects of diffusion in solids. Proc. phys. Soc. 52, 58 [1940]; Permeability of organic polymers. Trans. Faraday Soc. 36, 644 [1940]; Migration in crystal lattices. Trans. Faraday Soc. 37, 590 [1941]; Transition state theory of diffusion in crystals. Trans. Faraday Soc. 38, 78 [1942]; Permeability in relation to viscosity and structure of rubber. Trans. Faraday Soc. 38, 322 [1942]; Viscosity of liquids. I. Non polymerised

- liquids. II. Polymerised liquids. *Trans. Faraday Soc.* **39**, 48, 79 [1943]; The zone of activation in rate processes. *Trans. Faraday Soc.* **39**, 237 [1943]. — u. D. A. Ibbittsch, Kinetic of formation of zeolitic solid solutions. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 206 [1944]; Thermodynamics and statistics of zeolitic solid solutions. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 374 [1944]; Measurement of diffusion and thermal conductivity "constants" in non-homogeneous media, and in media, where these "constants" depend respectively on concentrations or temperature. *Proc. phys. Soc.* **58**, 321 [1946].
- Beran, D. u. F. Quittner, Die Feldstärkenabhängigkeit von Gegenspannungen und wahren Leitvermögen in Ionenkristallen. *Z. Physik* **34**, 760 [1930].
- Bernal, J. D., An attempt at a molecular theory of liquid structure. *Trans. Faraday Soc.* **33**, 27, 279 [1937].
- Biltz, W., Notiz über den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens. *Z. anorg. allg. Chem.* **133**, 306 [1924].
- Blumentritt, M., Das Verhalten verdünnter Elektrolyte bei hohen Feldstärken. *Ann. Physik* (4) **85**, 812 [1928]; Genauere Berechnung des Wienschen Spannungseffektes bei Elektrolyten. *Ann. Physik* (5) **1**, 195 [1929].
- Boltzmann, L., Vorlesungen über Gastheorie. § 1. Leipzig [1896].
- Born, M. u. H. S. Green, A general kinetic theory of liquids. III. *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A, **190**, 455 [1947].
- Bradley, R. St., The rate of reactions in solution. *J. chem. Soc. [London]* **1934**, 1910; The rate of unimolecular and bimolecular reactions in solution as deduced from a kinetic theory of liquids. *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1185 [1937].
- Braune, H., Über Diffusion in Mischkristallen. *Z. physik. Chem.* **110**, 147 [1924].
- Bridgman, P. W., Recent work in the field of high pressure. *Rev. mod. Physics* **18**, 1 [1946].
- Cohen, E. u. H. R. Bruins, Über die Gültigkeit des Stokes-Einsteinschen Gesetzes für diffundierende Moleküle. *Z. physik. Chem.* **103**, 404 [1923]; The relation between velocity of diffusion, viscosity and external pressure. *Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam* **27**, 873 [1924].
- Copley, G. N., Viscosities of three classes of liquids. *Nature [London]* **147**, 207 [1941].
- Cremer, E., Zur Deutung der Regel von Cailliet und Mathias. *Z. physik. Chem.* **193**, 287 [1944].
- Dane, E. B. jr. u. F. Birch, The effect of pressure on the viscosity of boric anhydride glass. *J. appl. Physics* **9**, 669 [1938].
- Debye, P., Die quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **45**, 174 [1939].
- Dow, R. B., The effects of pressure and temperature on the viscosity of lubricating oils. *J. appl. Physics* **8**, 367 [1937]; Viscosity of liquids at high hydrostatic pressures. *Philos. Mag. J. Sci.* (7) **28**, 403 [1939].
- Eastman, E. D., Thermodynamics of non-isothermal systems. *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 1482 [1926]; Theory of the Soret-effect. *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 283 [1928]; Electromotive force of electrolytic thermocouples and thermocells and the entropy of transfer and absolute entropy of ions. *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 292 [1928].
- Einstein, A., Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Physik* **17**, 549 [1905].
- Eley, D. D. u. D. C. Pepper, Mechanisms for the relaxation theory of viscosity. *Nature [London]* **154**, 427 [1944].
- Eyring, H., The activated complex in chemical reactions. *J. chem. Physics* **3**, 107 [1935]; Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. chem. Physics* **4**, 283 [1936].
- Eyring, H. u. W. F. K. Wynne-Jones, The absolute rate of reactions in condensed phases. *J. chem. Physics* **3**, 492 [1935].
- Ewell, R. H., The temperature, pressure and volume coefficients of the viscosity of fluids. *J. chem. Physics* **5**, 571 [1937]; The reaction rate theory of viscosity and some of its applications. *J. appl. Physics* **9**, 252 [1938].
- Ewell, R. H. u. H. Eyring, Theory of the viscosity of liquids as a function of temperature and pressure. *J. chem. Physics* **5**, 726 [1937].
- Falkenhagen, H., Thermodynamik und Elektrolyse flüssiger elektrolytischer Lösungen. *Physik regelmäÙ. Ber.* **4**, 145 [1936]; Struktur elektrolytischer Lösungen. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **14**, 130 [1935].
- Fowler, R. H. u. N. B. Slater, Collision numbers in solutions. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 81 [1938].
- Frenkel, J., Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. *Z. Physik* **35**, 652 [1926].
- Frish, D., H. Eyring u. J. F. Kincaid, Pressure and temperature effects on the viscosity of liquids. *J. appl. Physics* **11**, 75 [1940].
- Fürth, R., L. S. Ornstein u. J. M. W. Milatz, Pressure and temperature effects on the viscosity of liquids. *Proc. phys. Soc.* **52**, 768 [1940]; Zur Theorie der Flüssigkeiten. *Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam* **42**, 107 [1939].
- Fürth, R., On the theory of the liquid state. III. The hole theory of the viscous flow of liquids. *Proc. Cambridge philos. Soc.* **37**, 281 [1941].
- Geymant, A., Zur Frage der starken Elektrolyte. *Physik. Z.* **29**, 289 [1928].
- Griggs, D. T., Deformation of rocks under high confining pressure. *J. Geology* **44**, 544 [1936]; Deformation of single calcite crystals under high confining pressures. *Amer. Mineralogist* **23**, 28 [1938]; Creep of rocks. *J. Geology* **47**, 225 [1939]; A theory of mountain building. *Amer. J. Sci.* **237**, 611 [1939]; Experimental Flow of rocks under conditions favoring recrystallisation. *Bull. geol. Soc. America* **51**, 1002 [1940].
- Grünberg, L. u. A. H. Nissan, Energy of viscosity as a measure of the cohesion of liquids. *Nature [London]* **154**, 146 [1944].
- Hermans, J. J., The application of the cage theory of liquids to the problem of ion mobility. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58**, 917 [1939].
- Hiby, J. W. u. K. Wirtz, Untersuchungen zum Clusiusschen Trennungsvorgang in Flüssigkeiten. *Physik. Z.* **41**, 77 [1940].
- Hirschfelder, J., D. Stevenson u. H. Eyring, A theory of liquid structure. *J. chem. Physics* **5**, 896 [1937].
- Holz Müller, W., Temperaturabhängigkeit von Viskosität, dielektrischer Relaxation und der Platzwechselforgänge in amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten. *Physik. Z.* **42**, 273 [1941].
- Jenckel, E., Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Schmelzen. *Z. physik. Chem., Abt. A*, **184**, 309 [1939].

- Joos, G. u. M. Blumentritt, Über das Verhalten Debyescher Elektrolyte bei hohen Feldstärken. *Physik. Z.* **28**, 836 [1927]; Die theoretische Deutung von Spannungs- und Frequenzabhängigkeiten der elektrolytischen Leitfähigkeit. *Physik. Z.* **29**, 755 [1928].
- Jost, W., Diffusion and electrolytic conduction in crystals (ionic semiconductors). *J. chem. Physics* **1**, 466 [1933].
- Kierstead, H. A. u. J. Turkevich, Viscosity and structure of pure hydrocarbons. *J. chem. Physics* **12**, 24 [1944].
- Kincaid, J. F., H. Eyring u. E. A. Stearn, The theory of absolute reaction rates and its application to viscosity and diffusion in the liquid state. *Chem. Reviews* **28**, 301 [1941].
- Kirkwood, J. G., Statistical mechanical theory of transport processes. *J. chem. Physics* **14**, 180 [1946].
- Kohlrausch, F. u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen. B. G. Teubner, Leipzig [1898]; 2. Aufl. [1916].
- Korsching, H. u. K. Wirtz, Trennung von Flüssigkeitsgemischen mittels kombinierter Thermodiffusion und Thermosiphonwirkung. *Naturwiss.* **27**, 110 [1939]; Zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen im Clusiusschen Trennrohr. *Naturwiss.* **27**, 367 [1939]; Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Thermodiffusion. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **73**, 249 [1940].
- Korsching, H., Trennung von Benzol und Hexadeuterobenzol durch Thermodiffusion in der Flüssigkeit. *Naturwiss.* **31**, 348 [1943].
- Kyropoulos, S., On the viscosity of nonpolar liquids. *J. chem. Physics* **7**, 52, 1939 [1938].
- Langmuir, J. u. S. Dushman, The diffusion coefficient in solids and its temperature coefficient. *Physic. Rev.* **20**, 113 [1922].
- Leontjeva, A. A., Activation energy for ionic liquids. *Acta Physicochimica URSS* **11**, 861–864 [1939].
- Lorenz, R., Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen IV. Die Koinzidenz der Durchmesser der Atome und derjenigen von Ionen, welche dem Lösungsmittel fremd sind. *Z. physik. Chem.* **73**, 252 [1910].
- Madge, E. W., The variation of the viscosity of liquids with temperature. *J. physic. Chem.* **34**, 1599 [1930].
- Malsch, J. u. Hartley, G. S., Über den Wien-Effekt eines langkettigen Salzes in wäßrigen Lösungen und eine für kurze Stoßdauer zweckmäßige Abänderung der Meßmethode. *Z. physik. Chem., Abt. A*, **170**, 321 [1934].
- Mark, H. u. R. Simha, Zur Diffusion in kondensierten Systemen. *Naturwiss.* **25**, 833 [1937].
- Mie, G., Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper. *Ann. Physik* **11**, 657 [1903].
- Morgan, H. E. u. R. B. Dow, The effect of pressure and temperature on the viscosity of monosubstituted toluenes. *Physic. Rev.* **54**, 312 [1938].
- Nernst, W., Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper. *Z. physik. Chem.* **2**, 613 [1888].
- Nissan, Boiling point and viscosity. *Nature [London]* **152**, 630 [1943].
- Podzus, E., Thermoelektrische Kräfte in Elektrolyten. *Ann. Physik* **27**, 859 [1908].
- Polissar, M. J., A kinetic approach to the theory of conductance of infinitely dilute solutions, based on the "Cage" model of liquids. *J. chem. Physics* **6**, 833 [1938].
- Poole, H. H., On the dielectric constant and electrical conductivity of mica in intense fields. *Philos. Mag. J. Sci.* **32**, 112 [1916]; On the temperature variation of the electrical conductivity of mica. *Ebenda* **34**, 195 [1917]; On the electrical conductivity of some dielectrics. *Ebenda* **42**, 488 [1921].
- Powell, R. E. u. H. Eyring, Mechanisms for the relaxation theory of viscosity. *Nature [London]* **154**, 427 [1944].
- Prasad, B., Viscosity of fused salts and Andrade-Sheppard formula for the viscosity of liquids. *Philos. Mag. J. Sci.* **16**, 263 [1933].
- Prigogine, J., Remarque sur la viscosité des liquides. *Physica* **9**, 405 [1942].
- Rabinowitch, E., Collision, co-ordination, diffusion and reaction velocity in condensed systems. *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1225 [1937]; **34**, 113 [1937].
- Raman, G. V., A theory of the viscosity of liquids. *Nature [London]* **111**, 532, 600 [1923].
- Schäfer, K., Über den Selbstdiffusionskoeffizienten und die Viskosität einatomiger Flüssigkeiten. *Kolloid-Z.* **100**, 313 [1942].
- Schiele, J., Über den Spannungseffekt der Leitfähigkeit bei starken und schwachen Säuren. *Ann. Physik (5)* **13**, 811 [1932].
- Schiller, H., Elektrolytische Leitung bei hohen Feldstärken. *Ann. Physik (4)*, **83**, 137 [1927].
- Sheppard, S. E., Relation of fluidity of liquids to temperature. *Nature [London]* **125**, 489, 709 [1930].
- Silverman, Daniel, A contribution to the theory of liquid viscosity. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 1285 [1933].
- Simha, R., On transport phenomena in the cage model of liquids. *J. chem. Physics* **7**, 202 [1939].
- Smekal, A., Zur Feldstärkeabhängigkeit der Ionenleitung in Salzkristallen. *Z. Physik* **56**, 579 [1929]; Elektrophysik der Festkörper I. (Feste Ionenleiter.) *Physik regelmäÙ.* *Ber.* **4**, 17 [1936].
- Srinivasan, M. K. u. B. Prasad, The variation of viscosity of liquids with temperature. *Philos. Mag. J. Sci. VII.* **33**, 258 [1942].
- Stearn, A. E. u. H. Eyring, Absolute rate of solid reactions. *Diffusion. J. physic. Chem.* **44**, 955 [1940].
- Stearn, A. E., E. M. Irish u. H. Eyring, Theory of diffusion in liquids. *J. physic. Chem.* **44**, 981 [1940].
- Suga, Y., Viscosity of oil under pressure. *Bull. physic. Chem. Res. Tokyo* **11**, 877 [1932].
- Taylor, H. S., The temperature variation of diffusion processes. *J. chem. Physics* **6**, 331 [1938].
- Telang, M. S., Correlation of viscosities of liquids with temperatures. *J. physic. Chem.* **49**, 579 [1945]; Application and derivation of the new viscosity-temperature relationship of liquids. *J. physic. Chem.* **50**, 373 [1946]; The temperature dependence of viscosities of liquids and activation energy. *J. chem. Physics* **15**, 525 [1947].
- Thomas, L. H., The dependence of viscosities of liquids on reduced temperature and a relation between viscosity, density and chemical constitution. *J. chem. Soc.* **1946**, 573; A relationship between viscosity, density and vapour pressure of liquids. *J. chem. Soc.* **1947**, 822.
- Wagner, C., Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen. *Ann. Physik (5)* **3**, 629 [1929]; Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in

- nicht isothermen Systemen II. Ann. Physik (5) **6**, 370 [1930].
- Waldmann, L., Die Temperaturscheinungen bei der Diffusion. Z. Naturforschg. **1**, 59 [1946]; Die Temperaturscheinungen bei der Diffusion in ruhenden Gasen und ihre meßtechnische Anwendung. Z. Physik **124**, 2 [1947].
- Ward, A. G., The viscosity of pure liquids. Trans. Faraday Soc. **33**, 88 [1937].
- Wheeler, T. S., On the theory of liquids I. Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **8**, 521 [1934]; On the theory of liquids II. Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **1**, 105 [1934]; The theory of liquids. Current Sci. **3**, 347 [1935]; On the theory of liquids III. Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **1**, 795 [1935]; On the theory of liquids IV. Ebenda **2**, 1 [1935]; On the theory of liquids V. Ebenda **2**, 466 [1935]; The rate of reactions in liquids (On the theory of liquids VI). Ebenda **4**, 291 [1936]; On the theory of liquids VII. Diffusion and vapour pressure phenomena. Ebenda **4**, 298 [1936].
- Wien, M., Über eine Abweichung vom Ohmschen Gesetze bei Elektrolyten. Ann. Physik (4) **83**, 327 [1927]; Über den Spannungseffekt der Leitfähigkeit von Elektrolyten in niedrigen Feldern. Ann. Physik (4) **85**, 795 [1928]; Über den Spannungseffekt der elektrolytischen Leitfähigkeit in sehr starken Feldern. Ann. Physik (5) **1**, 405 [1929].
- van Wijk, W. R. u. W. A. Seeder, The influence of the temperature and the specific volume on the viscosity of liquids. I. Physica **4**, 1073 [1937]; II. Ebenda **6**, 129 [1939].
- Willie, G., The hole theory of diffusion. Proc. Roy. Soc. [London] **59**, 694 [1947].
- Wirtz, K., Thermodiffusion in Flüssigkeiten. Naturwiss. **27**, 369 [1939]; Zur Kinetik der Thermodiffusion in Flüssigkeiten. Ann. Physik **36**, 295 [1939]; Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter. Physik. Z. **44**, 221 [1943]; Vorzeichen der Thermodiffusion in Alkohol-Wasser-Mischungen. Naturwiss. **31**, 416 [1943]; Isotopentrennung durch Thermodiffusion nach der kinetischen Theorie. Naturwiss. **31**, 349 [1943].
- Wirtz, K. u. J. W. Hiby, Kinetische Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten. Physik. Z. **44**, 369 [1943].
- Wirtz, K., Thermodiffusion und Überführungswärme in kondensierten Phasen. Z. Physik **124**, 482 [1948].

IN MEMORIAM

Werner Kolhörster †

Am 26. Juni 1946 verunglückte Werner Kolhörster auf der Autobahn Frankfurt—Darmstadt und starb wenige Wochen darauf an den Folgen des Unfalls. Mit ihm verlor die Physik einen Mann, der, sein Leben lang von der Ungunst äußerer Verhältnisse behindert, sich dennoch mit V. F. Heß in den Ruhm der Entdeckung der Höhenstrahlung teilt.

Schon im ersten Jahrzehnt radioaktiver Forschung war den Geophysikern bekannt, daß am Erdboden eine beträchtliche Strahlungsintensität nachweisbar ist, die mit wachsender Höhe abnimmt, wie Wulf am Eiffelturm, Bergwitz und Gockel im Freiballon zeigten. Nur ein geringer Anteil dieser Strahlungsaktivität konnte von der Atmosphäre herrühren, alles andere erwies sich als eine Radioaktivität des Erdbodens selbst. Am 28. August 1911 unternahm Heß in Wien einen Ballonaufstieg bis zu einer Höhe von 1000 m über dem Erdboden und fand im Gegensatz zur Erwartung innerhalb der Fehlergrenzen dort keine verringerte Intensität. Es blieben nun zwei Möglichkeiten, entweder war die Absorption der Bodenstrahlung in der Atmosphäre viel geringer als man annahm, oder in der Atmosphäre selbst war „ein anderer, uns noch unbekannter Ionisator wirksam“. Heß setzte seine Aufstiege fort bis zu etwa 5000 m Höhe und fand 1912 eine Zunahme der Strahlungsintensität mit wachsender Höhe, aus der er schloß: „Die Ergebnisse der vorliegenden Beobachtungen scheinen am ehesten durch die Annahme erklärt werden zu können, daß eine Strahlung von sehr hoher Durchdringungskraft von oben her in unsere Atmosphäre ein-

dringt.“ Noch waren die Beobachtungen aber keineswegs eindeutig. Manche Physiker, die auf dem gleichen Gebiet arbeiteten, unter anderen Bergwitz und Wulf, zweifelten die Ergebnisse von Heß noch an, und dieser selbst untersuchte noch 1913, ob die wachsende Ionisation nicht vielleicht doch eine Folge des RaC-Gehaltes der atmosphärischen Luft sei. In dieser noch unklaren Situation wandte sich der junge Kolhörster dem Problem zu. Aus der radioaktiven Schule von E. Dorn in Halle hervorgegangen und als Mitglied des Hallischen Aerophysikalischen Forschungsfonds über die Ionisierung in geschlossenen Gefäßen arbeitend, erweiterte er die Heßschen Ballonaufstiege 1913 bis zu 6200 m und später bis zu 10 000 m Höhe und konnte damit gegenüber allen Zweifeln die Richtigkeit der Heßschen Schlüsse sichern.

Kolhörster wandte sich mit der Besessenheit des jungen Wissenschaftlers der weiteren Erforschung der neuentdeckten Höhenstrahlung zu, studierte ihre Absorption und unternahm bereits die ersten Versuche unter Wasser. 1914 nach Charlottenburg in Geigers Laboratorium an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu weiterer Ausbildung auf radioaktivem Gebiet übergesiedelt, sollte er im Herbst des gleichen Jahres die Leitung des physikalisch-meteorologischen Observatoriums in Davos übernehmen. Der Kriegsausbruch unterbrach seine Laufbahn und nahm ihm zunächst die Möglichkeit der Weiterarbeit auf dem neuerschlossenen Gebiet. Luftelektrische Messungen in Waniköi am Bosphorus in den Jahren 1916—1918 ließen ihn stärker mit der meteorologischen Seite in Berührung kommen, wie er sich