

## Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern.

Von J. Frenkel in Leningrad.

(Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

I. Die Wärmebewegung der Atome in festen kristallinischen Körpern wird analysiert — auf Grund der Jofféschen Vorstellung der partiellen Dissoziation — und quantitativ charakterisiert durch Wahrscheinlichkeiten, die sich auf die Dissoziation der Atome, ihre Verschiebung im Zwischengitterraum und die Wiedervereinigung mit leeren Plätzen beziehen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Größe wird näherungsweise bestimmt und daraus die elektrische Leitfähigkeit von binären Salzen als Funktion der Temperatur berechnet. II. Die Wärmebewegung in Flüssigkeiten wird mit der Bewegung der dissozierten Atome in Kristallen identifiziert und durch Anwendung des Stokeschen Gesetzes auf die Flüssigkeitsatome der Viskositätskoeffizient von einfachen Flüssigkeiten (wie Hg) richtig — hinsichtlich der Größenordnung und Temperaturabhängigkeit — berechnet.

### I. Feste Körper.

§ 1. Nach der üblichen Vorstellung besteht die Wärmebewegung im festen Zustande in Schwingungen der Atome (oder Ionen) um gewisse feste Gleichgewichtslagen, die ein für den betreffenden Körper charakteristisches Raumgitter bilden.

Dieses Bild ist aber sicher unvollkommen. Die Erscheinung der Diffusion, die bei der Mischkristallbildung und vermittelst radioaktiver Isotope beobachtet werden kann, beweist nämlich in ganz unzweifelhafter Weise, daß die schwingenden Atome eines festen Körpers ihre Gleichgewichtslage, d. h. ihre Plätze im Kristallgitter, wechseln können.

Diesen „Platzwechsel“ kann man sich nun in zweifacher Weise vorstellen — entweder als einen direkten Übergang der betreffenden Atome von gewissen Punkten des Kristallgitters zu anderen (nächstliegenden), oder als einen indirekten Übergang, bei dem jedes Atom sich eine Zeitlang außerhalb der normalen Gitterpunkte, also im „Zwischengitterraum“, bewegt, bis es eine neue Gleichgewichtslage, welche mit einem anderen Punkte des Kristallgitters zusammenfällt, annimmt.

Nach der ersten Vorstellung, die von v. Hevesy herrührt, sollte der Platzwechselvorgang durch eine gleichzeitige Verschiebung einer Kette von Atomen (oder Ionen) geschehen. Dabei könnten diese Ketten geschlossen oder ungeschlossen sein. Im ersten Falle hätte man es mit „zyklischen Verschiebungen“ zu tun, die die äußere Begrenzung des Körpers nicht beeinflussen. Im letzteren Falle würde die Kette der sich

verschiebenden Atome auf der Körperoberfläche beginnen und enden; dies würde offenbar dem Stromdurchgang durch einen elektrolytisch leitenden Kristall entsprechen. Wir müßten uns also nach Hevesy vorstellen, daß beim Elektrizitätsdurchgang durch einen heteropolaren Kristall die Ionen sich nicht unabhängig voneinander in Richtung des Feldes verschieben, sondern daß jedesmal eine Kette, die aus Milliarden von Ionen gleichen Vorzeichens gebildet ist, als Ganzes um einen Schritt vorrückt.

Das wäre eine recht monströse Vorstellung, und es ist das Verdienst A. Joffé klar festgestellt zu haben, daß der Elektrizitätsdurchgang in dielektrischen Kristallen ganz anders geschieht. A. Joffé hat nämlich gezeigt, daß nicht alle Ionen (wie bei Hevesy) an dem Elektrizitätstransport direkt teilnehmen, sondern nur solche, die als „dissoziiert“ betrachtet werden können. Dabei ist gemeint, daß ein Teil der Ionen dauernd außerhalb der normalen Gleichgewichtslagen, die den Kristallgitterpunkten entsprechen, bleibt, und daß nur diese Ionen beweglich sind (also die Rolle der „freien Elektronen“ in Metalleitern spielen).

Es gelang A. Joffé, aus seinen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Quarz den Dissoziationsgrad des Kristallgitters zu berechnen und ihn von der Beweglichkeit der einzelnen (dissoziierten) Ionen zu trennen<sup>1)</sup>. Er hat ferner gezeigt, daß auch fremde Ionen durch ein gegebenes Kristallgitter hindurchgehen können, ohne dieses zu stören. Daraus erhellt, daß außerhalb der um die Kristallgitterpunkte schwingenden Ionen noch ein sehr großer Raum zur Verfügung steht. In diesem „Zwischengitterraum“ müssen sich also die dissoziierten Ionen (oder Atome) auch bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes bewegen.

§ 2. Wird ein fester Körper in einem ganz evakuierten Raume eingeschlossen, so muß er schneller oder langsamer verdampfen. Dies bedeutet, daß die Atome, welche die Oberfläche des Körpers bilden, sich früher oder später von ihren Plätzen losreißen und in den äußeren Raum hineinfliegen.

Wenden wir uns den inneren Atomen zu, so müssen wir ein ähnliches Bild erwarten; nur ist der äußere Raum hier durch den Zwischengitterraum zu ersetzen. Dem Dissoziationsvorgang muß offenbar eine gewisse Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden; diese Wahrscheinlichkeit, auf ein bestimmtes Atom und die Zeiteinheit bezogen, wollen wir

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **72**, 481, 1923. Siehe auch Rapports du IV Congrès Solvay, 1924. Zeitschrift für Physik. Bd. XXXV.

mit  $\alpha$  bezeichnen und als eine noch unbestimmte Funktion der Temperatur betrachten. Es sei bemerkt, daß sie viel größer sein muß als die entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Verdampfungsvorgang, da im letzteren Falle die zum totalen Losreißen eines Atoms notwendige Energie größer ist als bei der Dissoziation.

Was nun die dissozierten Atome anbetrifft, so kann man sich vorstellen, daß ihre Wärmebewegung entweder in einem einfachen kontinuierlichen „Kriechen“ in dem Zwischengitterraum besteht, oder daß sie, ebenso wie die undissozierten (gebundenen) Atome, an gewissen Gleichgewichtslagen im komplementären „Zwischenraumgitter“ haften, also um diese „irregulären“ Gleichgewichtslagen schwingen und nur nach einer vielleicht recht großen Anzahl von Schwingungen nach einer anderen nächstliegenden irregulären Gleichgewichtslage übergehen. Diese Vorstellung scheint mir die richtige zu sein, da die Beweglichkeit der dissozierten Atome so klein ist, daß die Zeit, welche für eine elementare Verrückung notwendig ist, sich im allgemeinen als ein sehr großes Vielfaches der Schwingungsperiode ergibt.

Dementsprechend wollen wir neben  $\alpha$  die Losreibungswahrscheinlichkeit  $\alpha'$  für ein dissoziertes Atom (oder Ion) einführen;  $\alpha'$  bedeutet also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein um eine irreguläre Gleichgewichtslage schwingendes Atom sich innerhalb der Zeiteinheit losreißen und (praktisch momentan) zu einer nächstliegenden auch irregulären Gleichgewichtslage übergehen wird. (Selbstverständlich muß  $\alpha'$  viel größer als  $\alpha$  sein.)

In solcher Weise wird ein dissoziiertes Atom im ganzen Kristall herumwandern, bis es auf eine leere Stelle des Kristallgitters trifft, welche es dann besetzen wird. Mit diesem Akte, den wir als „Assoziation“ bezeichnen werden, kommt ein Vorgang zu Ende, der einem eigentlichen „Platzwechsel“ (in Hevesyschem Sinne) entspricht. Der Platzwechsel der Atome im Kristallgitter muß also durch eine sehr lange Reihe von elementaren Verrückungen im Zwischengitterraum verwirklicht werden.

Bevor wir diese Vorstellungen präzisieren, müssen wir noch die folgende Erscheinung betrachten. — Es sei  $A$  ein freier (leerer) Platz des Kristallgitters. Die diesen Platz umgebenden „gebundenen“ (nicht dissozierten) Atome können — wie alle anderen — aus ihren Gleichgewichtslagen losgerissen werden. Es ist aber dabei möglich, daß eines von ihnen nicht in den Zwischengitterraum — also in eine irreguläre Gleichgewichtslage — übergeht, sondern sogleich den erwähnten leeren Platz übernehmen wird. Diesen Vorgang, dessen Wahrscheinlichkeit wir

mit  $\alpha''$  bezeichnen wollen, kann man am besten als eine elementare Verückung des leeren Platzes auffassen.

§ 3. Wir sehen also, daß die Wärmebewegung in einem festen kristallinischen Körper sich im allgemeinen aus den folgenden Bewegungstypen zusammenstellt:

1. Die Schwingung der Atome um ihre (reguläre oder irreguläre) Gleichgewichtslage.
2. Die Dissoziation der gebundenen Atome.
3. Die Wanderung der dissozierten Atome (durch elementare Verückungen im Zwischengitterraum).
4. Die Assoziation der dissozierten Atome.
5. Die Wanderung der freien (leeren) Plätze.

Für 2., 3. und 5. haben wir schon gewisse quantitative Maße in den (noch unbestimmten) Wahrscheinlichkeiten  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  gefunden. Um 4. quantitativ zu beschreiben, wollen wir annehmen, daß es eine gewisse Wahrscheinlichkeit  $\beta$  gibt für das Zusammentreffen eines dissozierten Atoms mit einem leeren Platze. Da die Wanderung der dissozierten Atome und der leeren Plätze ganz ungeordnet ist, so muß diese Wahrscheinlichkeit dem Produkt ihrer Anzahl ( $n'$  bzw.  $n''$ ) pro Volumeneinheit proportional sein. Wir haben also

$$\beta = \gamma n' n'', \quad (1)$$

wo  $\gamma$  ein Koeffizient ist, der ebenso wie  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $\alpha''$  nur von der Temperatur abhängt.

Im einfachsten Falle, wenn die dissozierten Atome sich im Kristall gleichmäßig verteilen, kann man  $n'' = n'$  setzen und folglich

$$\beta = \gamma n'^2. \quad (1a)$$

Die zeitliche Änderung von  $n'$  ( $= n''$ ) muß im allgemeinen (im nicht stationären Zustand) durch die folgende Differentialgleichung bestimmt werden:

$$\frac{dn'}{dt} = \alpha(n_0 - n') - \gamma n'^2, \quad (2)$$

wo  $n_0$  die totale Anzahl der Atome in der Volumeneinheit bedeutet;  $n = n_0 - n'$  ist also die Anzahl der gebundenen (nicht dissozierten) Atome pro Volumeneinheit.

Im stationären Zustand hat man nach (2)

$$\gamma n'^2 + \alpha n' - \alpha n_0 = 0,$$

das heißt

$$n' = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4\gamma\alpha n_0}}{2\gamma}. \quad (3)$$

Ist die Anzahl der dissoziierten Atome in bezug auf  $n_0$ , also der Dissoziationsgrad  $\frac{n'}{n_0} = \nu$  sehr gering, so kann man (3) durch die angenäherte Gleichung

$$n' \simeq \sqrt{\frac{\alpha n_0}{\gamma}} \quad (3a)$$

oder

$$\frac{n'}{n_0} = \nu = \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma n_0}} \quad (3b)$$

ersetzen.

Zum Schluß dieses Paragraphen sei bemerkt, daß die dargestellte Auffassung des Dissoziationsvorgangs in festen Körpern eine auffallende Analogie mit dem Dissoziationsvorgang in zweiatomigen Gasen (oder Lösungen) zeigt. Dabei spielen die leeren Plätze eine mit den dissoziierten Atomen gleichberechtigte Rolle: der Assoziationsprozeß wird nämlich als eine Vereinigung von zwei selbständigen Dingen — einem dissoziierten Atom und einem leeren Platz — betrachtet.

Wegen der oben erwähnten Beweglichkeit der leeren Plätze (sofern sie tatsächlich realisiert wird), kann man sie als eine Art „negativer Atome“ — die aber im Gegensatz zu den reellen Atomen nicht dissoziiert werden können — behandeln.

§ 4. Die Abhängigkeit der Größen  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  und  $\gamma$  von der Temperatur kann durch eine Formel bestimmt werden, die ich in Verbindung mit einer Theorie der Adsorptionserscheinungen aufgestellt habe [und auf den Dissoziationsvorgang in Kristallen schon damals anzuwenden versuchte]<sup>1)</sup>. Diese Formel lautet:

$$\frac{1}{\alpha} = \tau = \tau_0 e^{\frac{U_0}{kT}}, \quad (4)$$

wo  $\tau$  die mittlere Verweilzeit eines gebundenen Atoms,  $\tau_0$  die Periode seiner freien (Wärme-) Schwingungen und  $U_0$  die Arbeit, welche erforderlich ist, um es aus seiner (regulären) Gleichgewichtslage in den Zwischen-gitterraum zu entfernen, bedeuten. Die obige Formel zeigt also, daß die Anzahl Schwingungen, die ein gebundenes Atom um seine (reguläre) Gleichgewichtslage macht, durchschnittlich gleich  $e^{\frac{U_0}{kT}}$  ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **26**, 117, 1924.

<sup>2)</sup> Wenn dies auch nicht genau gilt, so ist es doch sicher, daß die Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  im großen und ganzen durch Gleichung (4) richtig wiedergegeben wird und daß der Koeffizient  $\tau_0$  die Größenordnung der Periode der freien Schwingungen hat.

Wir wollen eine ganz analoge Formel für die mittlere Anzahl der Schwingungen eines dissozierten Atoms um irgend eine irreguläre Gleichgewichtslage annehmen, also  $\alpha'$  durch die folgende Gleichung bestimmen:

$$\frac{1}{\alpha'} = \tau' = \tau'_0 e^{\frac{U'_0}{kT}}. \quad (4a)$$

Die physikalische Bedeutung der Energie  $U'_0$  bleibt dabei etwas unklar, da die Energie eines dissozierten Atoms in zwei verschiedenen (irregulären) Gleichgewichtslagen durchschnittlich denselben Wert hat. Es ist natürlich anzunehmen, daß  $U'_0$  gleich ist der Arbeit, die aufgewandt werden muß, um ein in einer irregulären Gleichgewichtslage ruhendes Atom zur Grenze eines nächstliegenden Gebiets derselben Art zu bringen.  $U'_0$  muß offenbar klein in bezug auf  $U_0$  sein (was  $\alpha' \gg \alpha$  bei  $\tau_0 \approx \tau'_0$  entspricht).

Eine Formel desselben Typus wie (4) und (4a) muß offenbar für  $\alpha''$  bestehen, also

$$\frac{1}{\alpha''} = \tau'' = \tau''_0 e^{\frac{U''_0}{kT}}, \quad (4b)$$

wo aber den Größen  $\tau''_0$  und  $U''_0$  keine anschauliche mechanische Bedeutung zukommt.

Was nun den Koeffizienten  $\gamma$  anbetrifft, so kann man ihn näherungsweise folgendermaßen bestimmen. Es sei  $\varrho$  der „effektive Durchmesser“ eines Atoms. Dabei ist gemeint, daß das Zusammentreffen eines dissozierten Atoms mit einem leeren Platze — also eine Assoziation — nur dann stattfindet, wenn der Abstand ihrer Zentren voneinander = oder  $< \varrho$  ist. Legt das dissozierte Atom bei seiner Wanderung im Zwischen-gitterraum einen Weg  $L$  zurück, so beschreibt sein „effektiver Querschnitt“  $\sigma = \pi \varrho^2$  ein Volumen vom Betrage  $\pi \varrho^2 L = \sigma L$ . Die mittlere Weglänge  $\bar{L}$ , die einem Assoziationsakt entspricht, muß offenbar durch die Gleichung

$$n'' \sigma \bar{L} = 1 \quad (5)$$

bestimmt werden (ebenso wie die freie Weglänge in der kinetischen Gas-theorie, wenn von der Bewegung der Moleküle abgesehen wird).

Dieser Weg  $\bar{L}$  wird schrittweise zurückgelegt, indem jeder Schritt eine elementare Verrückung um die Strecke  $\delta$  bedeutet, welche gleich dem Abstand zwischen zwei nächstliegenden irregulären Gleichgewichtslagen im Zwischenraumgitter — also ungefähr gleich dem Abstand zwischen zwei Nachbaratomen im normalen (undissozierten) Kristallgitter — ist. Die entsprechende elementare Zeit muß offenbar (im Mittel) mit der Verweilzeit  $\tau'$  zusammenfallen. Die mittlere Geschwindigkeit  $v$ ,

mit welcher ein dissoziiertes Atom sich im Zwischengitterraum bewegt, wird also gleich

$$v = \frac{\delta}{\tau'} = \frac{\delta}{\tau'_0} e^{-\frac{U'_0}{kT}}. \quad (6)$$

Der Weg  $\bar{L}$  muß daher in einer Zeit  $t = \frac{\bar{L}}{v} = \frac{\tau'}{n'' \sigma \delta}$  zurückgelegt werden. Daraus ergibt sich leicht, daß die Anzahl der Assoziationsakte pro Zeit und Volumeneinheit gleich

$$n' \cdot \frac{1}{t} = n' n'' \frac{\sigma \delta}{\tau'}$$

sein muß. Vergleichen wir diese Formel mit (1), so bekommen wir den folgenden Ausdruck für den Koeffizienten  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{\sigma \delta}{\tau'}. \quad (7)$$

Das Produkt  $\sigma \delta$  ist seiner Größenordnung nach gleich dem Volumen, das einem Atom des betrachteten Kristalls zukommt. Wir können dementsprechend

$$\sigma \delta = \frac{g}{n_0}$$

setzen, wo  $g$  einen Zahlenkoeffizienten von der Größenordnung 1 bedeutet, und daher (7) in der folgenden Form umschreiben:

$$\gamma = \frac{g}{n_0 \tau'}. \quad (7a)$$

Setzt man diesen Wert von  $\gamma$  in (3b) ein, so wird

$$v \simeq \sqrt{\frac{\tau'}{g \tau}} = \sqrt{\frac{\tau'_0}{g \tau_0}} e^{-\frac{U_0 - U'_0}{2kT}}. \quad (8)$$

Es scheint ferner interessant, die obigen Formeln auf den Fall der Einstellung des stationären Zustandes anzuwenden. Beschränken wir uns auf kleine Dissoziationsgrade, so wird nach (2)

$$\frac{dn'}{dt} \simeq \alpha n_0 - \gamma n'^2$$

und folglich, wie leicht einzusehen:

$$\gamma(t + c) = \frac{1}{2k} \lg \left| \frac{k + n'}{k - n'} \right|,$$

wo  $k = \sqrt{\frac{\alpha n_0}{\gamma}} = \frac{n_0}{v}$  [nach (7a) und (8)], also  $\frac{1}{k}$  = dem normalen, dem stationären Zustand entsprechenden Werte von  $n'$  ist. Bezeichnet

man diesen Normalwert von  $n'$  mit  $\bar{n}'$  und beachtet, daß  $\gamma k = \sqrt{\tau\tau'}$ , so kann man die obige Formel in die Gestalt bringen

$$\frac{2}{\sqrt{\tau\tau'}}(t+c) = \lg \frac{1+n'/\bar{n}'}{|1-n'/\bar{n}'|}. \quad (9)$$

Dabei bedeutet  $c$  eine Integrationskonstante, deren Wert sich aus den Anfangsbedingungen leicht bestimmen läßt. Wenn der Anfangswert von  $n'/\bar{n}'$  (für  $t=0$ ) sehr groß oder sehr klein ist (was einer beträchtlichen Entfernung von dem Normalzustand entspricht), so wird  $c \approx 0$  und folglich die Zeit  $t_1$ , welche für die Einstellung des Normalzustandes nötig ist, praktisch gleich

$$t_1 = \sqrt{\tau\tau'} = \sqrt{\tau_0\tau'_0} e^{-\frac{U_0+U'_0}{2kT}}, \quad (9a)$$

d. h. gleich dem geometrischen Mittelwert von  $\tau$  und  $\tau'$ .

§ 5. Die Wanderung der Atome im Kristallgitter (oder Zwischen-gitterraum) kann als eine Art von Diffusion bzw. „Selbstdiffusion“ aufgefaßt werden<sup>1)</sup>. Betrachten wir nur die dissozierten Atome, so kann man den entsprechenden Diffusionskoeffizienten durch die bekannte Gleichung

$$D' = \frac{1}{6} \frac{\delta^2}{\tau} \quad (10)$$

definieren.

Fassen wir eine bestimmte Menge von dissozierten Atomen (z. B. solche, die zur Zeit  $t=0$  sich in einem gewissen Volumen  $V$  befinden) ins Auge, so wird die raumzeitliche Veränderung ihrer Konzentration (Anzahl pro Volumeneinheit)  $N'$  durch die gewöhnliche Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial N'}{\partial t} = D' \Delta^2 N'$$

bestimmt sein, sofern von neuen Dissoziations- bzw. Assoziationsakten abgesehen wird.

Man kann aber die Bewegung der Atome im Kristall von einem anderen Standpunkt aus betrachten, indem nicht die Wanderung der dissozierten Atome, sondern nur der Platzwechsel der gebundenen berücksichtigt wird. Da jedes gebundene Atom früher oder später dissoziert werden muß, um nach einem vielleicht längeren Herumwandern wieder an einer anderen Stelle gebunden zu werden, so kann man von diesem Herumwandern ganz absehen und nur die Endpunkte des ganzen Vor-

<sup>1)</sup> Vgl. meine Arbeit über die Elektronentheorie der Metalle (ZS. f. Phys. 29, 214, 1924).

gangs in Betracht ziehen. — Von diesem Standpunkt aus müssen alle Atome an dem Selbstdiffusionsvorgang teilnehmen. Bezeichnen wir den entsprechenden Diffusionskoeffizienten (der in der Hevesyschen Theorie auftritt und als „Platzwechselkonstante“ bezeichnet wird) mit  $D$ , so ist:

$$D n_0 = D' n',$$

das heißt

$$D = D' \nu = \frac{\delta^2}{6 \sqrt{g \tau_0 \tau'_0}} e^{-\frac{U_0 + U'_0}{2 k T}} \quad (11)$$

[nach (8) und (10)]. Diese Beziehung folgt unmittelbar aus dem Umstand, daß  $D' \frac{\partial N'}{\partial x}$  dieselbe Anzahl der Atome wie  $D \frac{\partial N}{\partial x}$  bedeuten soll ( $N' = \nu N$ ). Zu demselben Ergebnis kann man auch in folgender Weise kommen.

Die Wanderung eines dissozierten Atoms dauert im Mittel während einer Zeit  $\frac{1}{\gamma n'}$ . Addieren wir dazu die mittlere Verweilzeit  $\tau$  eines gebundenen Atoms, so bekommen wir die Zeit  $\tau + \frac{1}{\gamma n'}$ , welche einem vollendeten Übergang von einer regulären Gleichgewichtslage zu einer anderen entspricht. Bezeichnen wir mit  $A^2$  das mittlere Abstandsquadrat beider Lagen, so wird offenbar  $A^2$  gleich  $\delta^2$  mal der Anzahl der elementaren Verrückungen  $\frac{1}{\gamma n' \tau}$ , d. h.  $A^2 = \frac{\delta^2}{\gamma n' \tau}$ .

Der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt sich durch die Gleichung  $D = \frac{A^2}{6(\tau + \frac{1}{\gamma n'})}$ , welche nach Einsetzen des vorangehenden Ausdrucks für  $A^2$  die Gestalt

$$D = \frac{\delta^2}{6 \tau' (1 + \tau \gamma n')} = \frac{D'}{1 + \tau \gamma n'}$$

oder, da

$$\gamma n'^2 = \frac{n}{\tau} \approx \frac{n_0}{\tau}, \quad \text{d. h. } \gamma n' \tau = \frac{n_0}{n'} = \frac{1}{\nu} \gg 1,$$

$$D = D' \nu$$

nimmt.

Aus der obigen Überlegung wird ersichtlich, daß Joffés Vorstellung der Diffusionsbewegung nur dissoziierter Atome mit dem Hevesyschen „Platzwechselvorgang“, an welchem alle Atome als gleichberechtigt

teilnehmen, praktisch äquivalent ist — solange die Beziehung (11) berücksichtigt wird.

Hevesy hat seine Platzwechselkonstante aus der elektrischen Leitfähigkeit  $\lambda$  des betreffenden Kristalls mittels der bekannten Einstein'schen Relation berechnet und in einigen Fällen mittels radioaktiver Isotope an der Erfahrung direkt geprüft<sup>1)</sup>.

Dabei war vorausgesetzt, daß in elektrolytisch leitenden Kristallen — wie z. B. NaCl, PbCl<sub>2</sub> usw. — nur Ionen einer Gattung beweglich sind. Unter solchen Umständen kann man einen zweiatomigen Kristall, z. B. NaCl, in derselben Weise behandeln, wie es oben für einen einfachen Körper getan wurde.

Die zusätzliche Geschwindigkeit, welche die (beweglichen) Ionen unter dem Einfluß einer äußeren Kraft  $F$  bekommen, ist dieser Kraft proportional, also gleich  $v = \frac{F}{f}$ , wo  $f$  den „Reibungskoeffizienten“ bedeutet. Dieser Reibungskoeffizient ist mit dem Diffusionskoeffizienten („Platzwechselkonstante“)  $D$  durch die Einstein'sche Gleichung

$$fD = kT \quad (12)$$

verknüpft. — Betrachten wir nur die dissoziierten Ionen, so muß offenbar  $f$  durch einen anderen Reibungskoeffizienten  $f' = \frac{kT}{D'}$ , d. h.

$$f' = \frac{f}{v} \quad (12a)$$

ersetzt werden. (Dies entspricht Joffé's Auffassung.) In beiden Fällen bekommt man denselben Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit des Kristalls, nämlich

$$\lambda = \frac{n_0 \epsilon^2}{f} = \frac{n' \epsilon^2}{f'},$$

wo  $\epsilon$  die Ladung eines Ions bedeutet, oder

$$\lambda = \frac{n_0 \epsilon^2 D}{kT} = \frac{n' \epsilon^2 D'}{kT} = \frac{n_0 \epsilon^2}{kT} v D', \quad (13)$$

d. h. nach (11):

$$\lambda = \frac{n_0 \epsilon^2 \delta^2}{6 \sqrt{g \tau_0 \tau'_0}} e^{-\frac{U_0 + U'_0}{2kT}} \quad (13a)$$

Dabei wird von der Beweglichkeit der leeren Plätze ganz abgesehen. Diese kann man leicht berücksichtigen, indem man die leeren Plätze als

---

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. 2, 148, 1920.

Ionen entgegengesetzten Vorzeichens behandelt mit einem Diffusions-

koeffizienten  $D'' = \frac{\delta^2}{6\tau''} = \frac{\delta^2}{6\tau'_0} e^{-\frac{U'_0}{kT}}$  und der Konzentration  $n'' = n'$ .

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich aus den von Hevesy angeführten Daten für die Platzwechselkonstante  $D$  die Schwingungsperiode  $\tau_0$  und die Abtrennungsenergie  $U_0$  der Pb-Ionen im  $\text{PbCl}_2$ -Kristall mittels der einfachen Formel

$$D = \frac{d^2}{6\tau_0} e^{-\frac{U_0}{kT}}$$

zu berechnen versucht. Es ist nun ersichtlich, daß diese Formel keinen Sinn hat und durch die Formel (11) ersetzt werden muß. Wir müssen also unsere früheren  $U_0$  durch das arithmetische Mittel  $\frac{U_0 + U'_0}{2}$ , und  $\tau_0$

durch das geometrische Mittel  $\sqrt{\tau_0 \tau'_0}$  (multipliziert mit  $\sqrt{g}$ ) ersetzen. Identifizieren wir  $d$  (Abstand zwischen Nachbaratomen) mit  $\delta$  und beachten, daß  $g$  von der Größenordnung 1 ist, so bekommen wir aus der obigen Rechnung  $\sqrt{\tau_0 \tau'_0} \cong 10^{-13}$  sec und  $U_0 + U'_0 \cong 30$  kcal/Mol.

Es wäre interessant, die beiden Größen  $U_0$  und  $U'_0$  voneinander zu trennen. Dazu müßte man den Dissoziationsgrad des betrachteten Kristalls kennen. Leider gibt es experimentelle Daten dieser Art nur für Quarz<sup>2)</sup>, wo es noch ganz unklar ist, welche Ionen für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Deshalb müssen wir diese Frage vorläufig offenlassen.

## II. Die Wärmebewegung in Flüssigkeiten.

§ 6. Es ist üblich, den flüssigen Zustand als mit dem gasförmigen ähnlich zu betrachten und beide vom festen Zustand streng zu trennen. Ohne diese Ähnlichkeit zu bestreiten, möchte ich darauf hinweisen, daß der flüssige Zustand in mancher Hinsicht, wie energetisch und auch in Hinsicht auf das spezifische Volumen, viel näher dem festen als dem gasförmigen Zustand liegt, und daß dementsprechend die Wärmebewegung in Flüssigkeiten eine viel größere Analogie zu der Wärmebewegung in festen Körpern als zu der in Gasen aufweisen muß. In dem Falle amorpher fester Körper, die man üblicherweise als „unterkühlte Flüssigkeiten“ bezeichnet, muß diese Tatsache jedenfalls anerkannt werden. Was nun den Unterschied zwischen amorphen und kristallinischen

<sup>1)</sup> J. Frenkel, ZS. f. Phys. **26**, 137, 1924.

<sup>2)</sup> A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 481, 1923.

festen Körpern in bezug auf den Charakter der Wärmebewegung ihrer Atome anbetrifft, so muß dieser Unterschied darauf zurückgeführt werden, daß im ersten Falle, im Gegensatz zu dem zweiten, keine regulären, ein Raumgitter bildende Gleichgewichtslagen der Atome existieren. Mit anderen Worten: ein amorpher fester Körper muß als ein vollständig dissoziierter Kristall angesehen werden, dessen Atome nur um irreguläre Gleichgewichtslagen schwingen und — ganz wie die dissozierten Atome eines Kristalls — sich von einer Gleichgewichtslage dieser Art zu einer anderen allmählich verschieben.

Da es in Hinsicht auf den kinematischen Charakter der Wärmebewegung zwischen amorphen festen Körpern und Flüssigkeiten (jedenfalls unterhalb der kritischen Temperatur) keinen Unterschied geben kann, so muß das obige Bild auch bei den Flüssigkeiten richtig bleiben. Die übliche Vorstellung, nach welcher die Flüssigkeitsmoleküle aufeinander „wie Würmer kriechen“, ist also absolut falsch. In Wirklichkeit müssen diese Moleküle oder Atome — bei einfachen Substanzen — eine Zeitlang um gewisse irreguläre Gleichgewichtslagen schwingen; ihre Verschiebung in dem von dem Körper eingenommenen Raume geschieht schrittweise durch eine Reihe von elementaren Verrückungen aus einer Gleichgewichtslage zu der nächsten.

§ 7. Die mittlere Anzahl der Schwingungen, welche von einem Flüssigkeitsatom auf derselben Stelle gemacht werden, muß — ganz wie bei den dissozierten Atomen eines Kristalls — gleich dem Ausdruck  $e^{\frac{U'_0}{kT}}$  sein, wobei die Energie  $U'_0$  und die Schwingungsperiode  $\tau'_0$  bei derselben Substanz in beiden Fällen angenähert den gleichen Wert haben muß (sofern dieser Wert von der Wärmeausdehnung unabhängig bleibt, was in Wirklichkeit kaum möglich ist — besonders in bezug auf  $U'_0$ ).

Wir können also den Diffusionskoeffizienten (oder Selbstdiffusionskoeffizienten) einer monoatomaren Flüssigkeit durch die Formel

$$D' = \frac{\delta^2}{6\tau'_0} e^{\frac{U'_0}{kT}}$$

bestimmen, und daraus den Reibungskoeffizienten  $f'$  durch die Einsteinsche Gleichung:

$$f' = \frac{kT}{D'}.$$

Im Falle der geschmolzenen Salze, deren Moleküle — wie im festen Zustand — vollständig in ihre Ionen dissoziiert sind, kann man daraus die elektrische Leitfähigkeit berechnen [indem man in der Gleichung (13)

einfach  $\nu = 1$  setzt und die entsprechenden Ausdrücke für verschiedene Ionenarten addiert].

Auf diese Frage wollen wir nicht eingehen, da hier nichts Neues gesagt werden kann.

Es gibt aber eine andere Frage — nämlich die Frage nach der Viskosität der Flüssigkeiten, die mittels der obigen Betrachtungen quantitativ gelöst werden kann.

Bezeichnen wir den Viskositätskoeffizienten der betrachteten (einfachen) Flüssigkeit mit  $\eta$ , so wird die Reibungskraft, mit welcher die Flüssigkeit auf eine sich mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegende Kugel vom Radius  $a$  wirkt, durch die bekannte Stokesche Formel  $F = 6\pi\eta av$  gegeben. Diese hydrodynamische Formel bleibt wie bekannt auch im Bereich sehr kleiner Radien gültig und kann auf einzelne Moleküle und Atome angewandt werden<sup>1)</sup>.

Wir können sie speziell auf den Fall der Atome selbst der betrachteten Flüssigkeit anwenden, indem diese Atome als sehr kleine Kugeln vom Radius  $a$  angesehen werden. In diesem Falle muß das Verhältnis  $\frac{F}{v} = 6\pi\eta a$  mit unserem Reibungskoeffizienten  $f'$  identisch sein.

Aus der Gleichsetzung beider Größen ergibt sich folgende Formel für den Viskositätskoeffizienten  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\tau'_0 k T}{\pi a \delta^2} e^{-\frac{U'_0}{k T}}, \quad (14)$$

welche seine Temperaturabhängigkeit und seine absolute Größe (oder wenigstens Größenordnung) richtig bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die  $\eta$ -Werte für Hg bei verschiedenen Temperaturen (von  $-20$  bis  $300^\circ\text{C}$ ) angeführt, und für jedes (kleinstes) Temperaturintervall die Größen  $U'_0$  (in kcal/Mol) und  $\frac{\tau'_0}{a \delta^2} (\times 10^{-11})$  berechnet.

$t^\circ\text{C}$	-20	0	50	100	200	300
$\eta$	0,0186	0,0169	0,0141	0,0122	0,0101	0,0093
$U'_0$	1,21	1,23	1,39	1,43	1,41	
$\frac{\tau'_0}{a \delta^2} \times 10^{-11}$	1,55	1,53	1,32	1,14	1,11	

<sup>1)</sup> Zum Beispiel hat Einstein damit die Größe der Zuckermoleküle (aufgelöst in Wasser) berechnet.

$U'_0$  ergibt sich also gleich etwa dem Dreifachen der Schmelzwärme von Quecksilber (0,57 kcal/Mol). Setzt man ferner  $a \cong \delta \cong 10^{-8}$  cm, so wird  $\tau'_0 \cong 10^{-13}$ , d. h. auch von der richtigen Größenordnung<sup>1)</sup>.

Die obige Formel (14) bleibt gültig nur bei einfachen Substanzen. Im Falle des Wassers z. B. gibt sie für  $U'_0$  etwa 5,7 bis 3,6 kcal/Mol (zwischen  $t = -9,3$  und  $100^\circ\text{C}$ ), während der Koeffizient  $\frac{\tau'_0}{a\delta^2}$  in demselben Temperaturintervall zwischen  $6 \cdot 10^7$  und  $7,2 \cdot 10^8$  variiert. Für geschmolzene Salze bekommt man bessere Resultate, z. B.  $U'_0 = 5,4$  und  $\frac{\tau'_0}{a\delta^2} = 1,34 \cdot 10^{10}$  für  $\text{KNO}_3$ ,  $U'_0 = 9,45$  und  $\frac{\tau'_0}{a\delta^2} = 0,37 \cdot 10^{10}$  für  $\text{PbCl}_2$  (in beiden Fällen wurden die entsprechenden Moleküle als einfache Atome betrachtet, was sicher unrichtig ist). Doch auf die Weiterentwicklung der Theorie für zusammengesetzte Körper wollen wir hier nicht eingehen<sup>2)</sup>.

§ 8. Um die prinzipielle Möglichkeit der angeführten Methode zur Berechnung des Viskositätskoeffizienten von Flüssigkeiten zu sichern, werden wir dieselbe Methode noch auf komprimierte Gase anwenden und den entsprechenden Ausdruck von  $\eta$  mit dem üblichen Ausdruck der kinetischen Gastheorie

$$\eta = \varrho D', \quad (15)$$

wo  $\varrho$  das spezifische Gewicht des betrachteten Gases bedeutet, vergleichen.

Der elementaren Verrückung  $\delta$ , mit welcher wir bei der Betrachtung von festen und flüssigen Körpern operierten, entspricht in der Gastheorie die freie Weglänge  $l$ . Es sei aber bemerkt, daß der Mittelwert von  $l^2$  nicht gleich  $(\bar{l})^2$  ist, sondern doppelt so groß. Berücksichtigt man nämlich die Verteilung der freien Weglängen um den Mittelwert  $\bar{l}$  nach der bekannten Clausiusschen Gleichung, so wird

$$\bar{l}^2 = \int_0^\infty l^2 e^{-l/\bar{l}} \frac{dl}{\bar{l}} = 2(\bar{l})^2.$$

1) Wir haben die Größe  $\frac{\tau'_0}{a\delta^2}$  als temperaturunabhängig betrachtet, was offenbar nicht genau zutrifft.

2) Es sei bemerkt, daß nach Messungen von Warburg, Babo und Faust (siehe L. Brillouin, Journ. de phys. 3, 326, 1922) der Viskositätskoeffizient von Flüssigkeiten sich als eine bei konstantem Volumen konstante, d. h. temperaturunabhängige Größe ergibt. In Wirklichkeit aber könnte in diesem Falle der Einfluß der Temperatur durch den Einfluß des Druckes kompensiert werden.

Daraus folgt für den Selbstdiffusionskoeffizienten des Gases, nach der allgemeinen Formel  $D' = \frac{\bar{l}^2}{6\tau}$ ,

$$D' = \frac{1}{3} \frac{(\bar{l})^2}{\tau}, \quad (16)$$

wo  $\tau'$  die mittlere Zeit der freien (geradlinigen) Bewegung bedeutet. Setzt man  $\frac{\bar{l}}{\tau'} = \bar{v}$  = der mittleren Geschwindigkeit der Gasatome, so bekommt man die gewöhnliche Formel für den Diffusionskoeffizienten:

$$D' = \frac{1}{3} \cdot \bar{l} \cdot \bar{v}. \quad (16 \text{ a})$$

Nach der Einstein'schen Beziehung und der Stokes'schen Formel haben wir andererseits

$$f' = \frac{kT}{D'} = 6\pi a \eta,$$

d. h.

$$\eta = \frac{kT}{6\pi a D'}. \quad (17)$$

Aus dem Vergleich dieser Formel mit (15) ergibt sich der folgende Ausdruck für den Atomradius  $a$ :

$$a = \frac{kT}{2\pi \varrho D'^2} = \frac{3kT}{2\pi n m \bar{l}^2 \bar{v}^2},$$

wo  $m$  die Masse eines Atoms und  $n$  deren Anzahl pro Volumeneinheit ( $n m = \varrho$ ) bedeuten. Da  $m \bar{v}^2 = 3kT$  und  $\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi a'^2 n}$ , wo  $a'$  der gewöhnliche „gaskinetische“ Atomradius ist, so nimmt die obige Formel die folgende Gestalt an:

$$a = \pi n a'^4. \quad (18)$$

Um diese Beziehung übersichtlicher zu machen, wollen wir noch den mittleren Abstand der Gasatome voneinander durch  $r = \frac{1}{\sqrt[3]{n}}$  definieren. Dabei wird

$$\frac{a}{a'} = \pi \left( \frac{a'}{r} \right)^3. \quad (18 \text{ a})$$

Bei stark komprimierten Gasen ist  $r$  von derselben Größenordnung wie  $a'$  und deshalb, nach (18 a), der „Stokes'sche“ Radius  $a$  von derselben Größenordnung wie der „wahre“ Radius  $a'$ .

Es sei bemerkt, daß die Zeit  $\tau' = \frac{\bar{l}}{v}$  der freien Bewegung dabei (für gewöhnliche Temperaturen) von der Größenordnung  $10^{-12}$  bis  $10^{-13}$  sec wird, d. h. von derselben Größenordnung wie unsere obige Verweilzeit  $\tau' = \tau'_0 e^{-\frac{U'_0}{kT}}$  bei verschwindender  $U'_0$ .

Es sei ferner bemerkt, daß für die Berechnung des Viskositätskoeffizienten der Gebrauch der Stokeschen Formel nicht notwendig ist. Man könnte z. B. so fortfahren. Es seien  $A$  und  $B$  zwei parallele Nachbarschichten der betreffenden Flüssigkeit. Denken wir uns, daß  $A$  ruht, während  $B$  mit einer (sehr kleinen) Geschwindigkeit auf  $A$  gleitet, so bekommen wir für die Kraft  $K$ , welche auf die Flächeneinheit von  $B$  wirken muß, nach der Definition des Viskositätskoeffizienten den Ausdruck

$$K = \eta \frac{v}{\delta}.$$

Da die Flächeneinheit ungefähr  $\frac{1}{\delta^2}$  Atome enthält, so wird die auf jedes Atom wirkende Kraft gleich  $F \approx K \delta^2$ . Diese Kraft ist mit der Geschwindigkeit  $v'$  eines Atoms relativ zu seiner Umgebung durch die Beziehung  $F = f v'$  verknüpft. Da in unserem Falle ungefähr  $v' = \frac{1}{3} v$  ist (wegen der relativen Ruhe der Atome derselben Schicht), so folgt

$$\eta = \frac{f}{3\delta},$$

d. h. wegen  $f = \frac{kT}{D}$

$$\eta = \frac{2kT}{\delta^3} \tau'_0 e^{\frac{U'_0}{kT}},$$

was mit (14) angenähert übereinstimmt (für  $a = \frac{\delta}{2\pi}$ ).

§ 9. Zum Schluß wollen wir die Größe der Verweilzeit  $\tau'$ , für die wir oben den aus der Adsorptionstheorie entnommenen Ausdruck benutztten, etwas näher betrachten und sie direkt aus den Verhältnissen, die dem flüssigen Zustand entsprechen, berechnen.

Während wir im Falle adsorbiertener Atome deren Bewegung nur in einer Richtung (normal zur Oberfläche des adsorbierenden Körpers) betrachteten, müssen wir jetzt alle Schwingungsrichtungen als gleichberechtigt berücksichtigen.

Die potentielle Energie eines schwingenden Atoms in einer Entfernung  $r$  von seiner Gleichgewichtslage kann — sofern  $r$  genügend klein bleibt — in der Form

$$= U'_0 + \frac{2\pi^2}{\tau_0^2} m r^2$$

dargestellt werden, wo  $\tau_0$  die wahre Schwingungsperiode bedeutet<sup>1)</sup>.

Für den Betrag des reduzierten Phasenvolumens, der einer Anzahl  $n$  von schwingungsfähigen Atomen entspricht, bekommen wir also

$$\varphi' = n e^{\frac{U'_0}{kT}} \int_0^\infty e^{-\mu r^2} 4\pi r^2 dr = n e^{\frac{U'_0}{kT}} \left(\frac{\pi}{\mu}\right)^{3/2}, \quad (19)$$

wo zur Abkürzung

$$\mu = \frac{2\pi^2 m}{\tau_0^2 k T} \quad (19a)$$

gesetzt ist.

Wenn  $V$  das von dem ganzen Körper eingenommene Volumen bedeutet, so kann das reduzierte Phasenvolumen, welches einem aus seiner Gleichgewichtslage losgerissenen und nach einer nächsten Gleichgewichtslage übergehenden Atom entspricht, durch die Formel

$$\varphi'' = V - b \quad (20)$$

ausgedrückt werden, wo  $b$  etwa das „wahre“ Volumen der  $n$  Atome bedeutet.

Betrachten wir unseren aus  $n$  Atomen bestehenden Körper in einem willkürlichen Augenblick  $t$ , so werden nur  $n' < n$  Atome um irgend eine Gleichgewichtslage schwingen, während die anderen  $n'' = n - n'$  den Übergang von einer Gleichgewichtslage zur nächsten machen. Das Verhältnis  $\frac{n''}{n'}$  muß offenbar gleich dem Verhältnis der entsprechenden reduzierten Phasenvolumina  $\frac{\varphi''}{\varphi'}$  sein. Andererseits muß (nach einem für beliebige ergodische oder quasi-ergodische Systeme geltenden Satze) dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis der Zeiten  $\tau''$  und  $\tau'$ , die ein Atom durchschnittlich in beiden Zuständen verbringt, sein. Wir haben also

$$\frac{\tau''}{\tau'} = \frac{\varphi''}{\varphi'}.$$

Die Zeit  $\tau''$  ist näherungsweise gleich  $\frac{\delta}{v}$ , wo  $v$  die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung ( $v \approx \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ ) bedeutet. Deshalb können wir aus

<sup>1)</sup> Vgl. meine schon zitierte Arbeit, ZS. f. Phys. **26**, 124—125, 1924.

der obigen Gleichung mittels (19) und (20) die uns interessierende Größe  $\tau'$  berechnen. Es ergibt sich in solcher Weise die Formel (4a)

$$\tau' = \tau'_0 e^{\frac{U'_0}{kT}}$$

mit

$$\tau'_0 = \frac{\delta}{v} \frac{n}{V-b} \left( \frac{\pi}{\mu} \right)^{3/2} = \frac{\delta}{\delta'^3} \frac{kT}{2\pi m} \tau_0^3, \quad (21)$$

wo

$$\delta'^3 = \frac{V-b}{n} \quad (21a)$$

das sich auf ein Atom beziehende Kovolumen bedeutet. Da  $\delta'$  von derselben Größenordnung wie  $\delta$  sein muß, so erhalten wir aus (21)

$$\frac{\tau'_0}{\tau_0} \simeq \frac{\tau_0^3}{\delta^2} \frac{kT}{2\pi m} \simeq \left( \frac{\tau_0}{\delta/v} \right)^2. \quad (21b)$$

Wie schon oben behauptet, wird bei gewöhnlichen Temperaturen  $\delta/v$  von derselben Größenordnung wie  $\tau_0$  und deshalb  $\tau'_0 \simeq \tau_0$ , im Einklang mit unserer Annahme bezüglich der Definition von  $\tau'_0$  [in Gleichung (4a)]. Es würde aber vielleicht richtiger sein, für  $\tau'_0$  den Ausdruck (21a) zu benutzen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. I. Estermann für die Durchsicht des Manuskripts und der Korrektur herzlich danken.

Dem International Education Board bin ich für die Gelegenheit, ins Ausland zu reisen, ebenfalls zum Danke verpflichtet.

Hamburg, Dezember 1925.