

Niveaus zueinander von der der exakten wenig abweicht. Die Spin-Bahn-Kopplung würde unsere Ergebnisse auch nicht wesentlich ändern, da nur Übergänge Spin parallel \rightarrow Spin parallel bzw. antiparallel \rightarrow antiparallel vorkommen. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung verlangt, daß man einen Topf endlicher Tiefe benutzt. Die Energiedifferenzen bei solchen Übergängen sind daher nicht wesentlich verschieden von den entsprechenden Übergängen ohne Spin-Bahn-Kopplung.

Wir sehen also, daß das Modell der unabhängigen Teilchen mit einem unendlich tiefen Topf (für asymptotisch große Kerne) Resultate gibt, die ziemlich gut

mit dem phänomenologischen Flüssigkeitsmodell ohne spezielle Annahmen übereinstimmen. Also ist die Interpretation der (γ, n) -Prozesse als Resonanzvorgang in sehr gutem Einklang mit unserer Rechnung. Dazu haben wir bereits in Teil I erklärt, wie in diesem Modell die Wechselwirkung durch die Oberflächenschwingungen übertragen und die γ -Energie auf alle Freiheitsgrade verteilt wird, also wie die Dämpfung dieser Prozesse zustande kommt.

Ich danke Herrn Prof. W. Heisenberg für freundliche Aufnahme in seinem Institut sowie für wertvolle Ratschläge und viele interessante Diskussionen.

Zur Mikroreibung in Flüssigkeiten

Von A. SPERNOL und K. WIRTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 8a, 522—532 [1953]; eingegangen am 25. Juni 1953)

Clemens Schaefer zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Experimente zeigen für Teilchen von Moleküldimensionen Abweichungen von den Stokesschen Reibungsgesetzen. Sie können zwei Ursachen haben. Entweder werden die Stokesschen Gesetze durch die Struktur der Flüssigkeit modifiziert, die Reibung bleibt aber durch die Viskositätskonstante und geometrische Daten allein bestimmt, oder es kommen Bewegungsmechanismen ins Spiel, die nichts mit dem viskosen Prozeß zu tun haben. Beide Einflüsse können empirisch durch einen „Mikroreibungsfaktor“ berücksichtigt werden, mit dem das Stokessche Gesetz zu erweitern ist. Für große Räden muß er den Wert 1 annehmen. Für kleine Räden kann aus dem experimentellen Material für Translations- und Rotationsbewegungen der empirische Wert des Mikroreibungsfaktors in Abhängigkeit vom Radienverhältnis r/r_L des Gelösten und des Lösungsmittels bestimmt werden. Für neutrale kugelförmige Moleküle findet man für $r/r_L = 1$ aus Diffusionsmessungen den Mikroreibungsfaktor der Translation $\varrho_t \approx 0,6$, aus der Dipolorientierung den der Rotation $\varrho_r \approx 0,1$ bis 0,2. Beide zeigen erwartungsgemäß einen Anstieg mit wachsendem Radienverhältnis.

1. Formulierung des Problems

Führt eine starre Kugel mit dem Radius r in einer homogenen inkompressiblen Flüssigkeit mit der Viskosität η unter dem Einfluß der Kraft K eine Translationsbewegung mit der Geschwindigkeit v aus, so besteht nach Stokes zwischen der Reibungskonstanten ϱ_t der Translation und η die Beziehung

$$\frac{K}{v} \equiv \varrho_t = 6\pi\eta r. \quad (1)$$

Rotiert die Kugel unter dem Einfluß eines Drehmoments M mit der Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$, so gilt entsprechend für die Reibungskonstante ϱ_r der Rotation

$$\frac{M}{\dot{\varphi}} \equiv \varrho_r = 8\pi\eta r^3. \quad (2)$$

Diese beiden Stokesschen Gleichungen, die für große Kugeln abgeleitet sind, gelten erfahrungsgemäß größtenteils auch noch für Teilchen von molekularen Dimensionen. In diesem Fall erhält man die Reibungskonstanten z. B. aus der Diffusionskonstanten D , der Ionenbeweglichkeit u , oder, im Falle der Rotation, aus der Relaxationszeit τ der Orientierung:

$$\varrho_t = \frac{kT}{D}, \quad \varrho_r = \frac{zeE}{u}, \quad \varrho_r = 2kT\tau. \quad (3)$$

Die bekannten Gesetzmäßigkeiten vom Typus $D \cdot \eta = \text{const} \cdot T$, $u \cdot \eta = \text{const}$ und ähnliche stellen Bestätigungen der Stokesschen Auffassung für Moleküle dar. Sie zeigen folgendes: a) Der viskose Bewegungsprozeß, der den Stokesschen Gleichungen zugrunde liegt, wirkt auch im molekularen Bereich,



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 digitized 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.

d. h. der Translations- bzw. Rotationsbewegung der Kugel entspricht eine gegenseitige Verschiebung von Flüssigkeitsschichten in dem die Kugel umgebenden Medium; b) zwischen Kugeloberfläche und erster Flüssigkeitsschicht herrscht derselbe Reibungsprozeß wie zwischen den Flüssigkeitsschichten selbst.

Es sei jedoch daran erinnert, daß $u \cdot \eta = \text{const}$ z. B. bei Salzschmelzen manchmal erst bei höheren Temperaturen angenähert wird, während bei tiefen Temperaturen die Viskosität η rascher mit T sinkt, als die Beweglichkeit steigt¹. In diesen Fällen tritt also erst bei höheren Temperaturen der Stokessche Prozeß rein hervor. Hierhin gehört auch die Beobachtung², daß bei gewissen Salzen, u. a. bei CuJ, CuBr, AgJ, AlCl₃, am Erstarrungspunkt trotz völligem Verschwinden der Fluidität fast keine Änderung der Ionenleitfähigkeit eintritt, — während in der Regel Änderungen um viele Größenordnungen stattfinden, wie es nach Stokes zu erwarten ist. Beide Beobachtungen können dahin interpretiert werden, daß es in speziellen Fällen außer dem Stokesschen viskosen Prozeß noch andere Bewegungsmechanismen geben kann. Solche Mechanismen sind aus der Diffusion und der Ionenwanderung in Kristallen, in denen viskoser Fluß nicht vorhanden ist, wohl bekannt. Es genügt, auf die bekannten Darstellungen hinzuweisen³, in denen gezeigt wird, daß die Bewegung in diesen Fällen durch „selbständige Platzwechsel“ im Gitter zustande kommt. Das Teilchen kann in einem diskreten, aktivierten Schritt seine Lage relativ zu *allen seinen Nachbarn* ändern. Solche selbständigen Platzwechsel kann es naturgemäß auch im nahgeordneten Verband der Flüssigkeitssmoleküle geben, nur treten sie meist gegenüber dem Stokesschen Prozeß zurück, bei dem, wie gesagt, an die Stelle des „selbständigen Platzwechsels“ eine Vielzahl von kleineren Schritten im umgebenden Medium tritt. Würde ein Bewegungsvorgang, an dem beide Mechanismen beteiligt sind, vom Standpunkt des Stokesschen Gesetzes diskutiert, so würde eine Erniedrigung der Viskosität η vorgetäuscht

¹ L. Ebert, Hdb. der Exp. Physik, Bd. XII, 1 S. 276 ff.

² C. Tubandt, Hdb. der Exp. Physik, Bd. XII, 1 S. 384 ff.

³ W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Verlag Steinkopf, Dresden 1937 und New York 1953. Handb. der Katalyse, Springer-Verlag, Berlin 1941. Bd. 1, S. 64.

⁴ H. Ulich, Hdb. der chem. Physik, Bd. 6, Teil II b; A. Eucken, Lehrb. der chem. Physik, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig. 2. Aufl., Bd. II, 2 § 169.

werden, die „*Mikroreibung*“ wäre also kleiner als die normale.

Das Auftreten einer kleineren Mikroreibung ist jedoch nicht auf derartige spezielle Fälle beschränkt. Es gibt auch in normalen Lösungen, z. B. in wäßrigen Ionenlösungen, viele Beobachtungen über kleinere Abweichungen vom Stokesschen Gesetz, und zwar auch dann, wenn der Stokessche Mechanismus offenbar vorherrscht⁴. Diese Erscheinung hat bekanntlich lange Zeit bei der Bestimmung von Ionenradien aus der Beweglichkeit irritiert. Auch bei der Rotation ist sie wohl bekannt⁵. Es ist versucht worden, den Effekt durch Einführung einer um einen Faktor f verkleinerten Mikroreibung.

$$\varrho = f \cdot \varrho_{\text{Stokes}} \quad (4)$$

zu berücksichtigen, jedoch ist bisher ein allgemein brauchbares f (Eucken⁴ nimmt es zu etwa 0,5 an) nicht aus den Beobachtungen gewonnen worden. Es ist wohl sicher, daß sich diese Mikroreibung, wie sie z. B. bei der Ionenbeweglichkeit in verdünnten wäßrigen Lösungen beobachtet wird, nicht vorwiegend auf „selbständige Platzwechsel“ zurückführen läßt. Es ist vielmehr zu vermuten, daß es sich hier um die gleichen Elementarprozesse wie beim viskosen Fluß, also um eine echte Abweichung vom Stokesschen Gesetz handelt, die mit der molekularen Struktur des Mediums zusammenhängt und deshalb allein auf geometrische Daten und die Viskosität reduzierbar sein sollte⁶.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst versucht, aus experimentellen Beobachtungen über die Bewegung von Molekülen in Flüssigkeiten empirische Mikroreibungsfaktoren in Abhängigkeit von der Teilchengröße zu bestimmen.

Hierfür ist die unabhängige Bestimmung der Molekularadien von Gelöstem und Lösungsmittel erforderlich. Man teilt dazu das Molvolumen V der reinen Substanz in N_L gleiche Kugeln vom Radius r^m

$$r^m = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{V}{N_L} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5)$$

⁵ F. H. Müller u. Chr. Schmelzer, Ergeb. exakt. Naturwiss. 25, 359 [1951], speziell S. 437 ff. G. Martin, Physik. Z. 37, 665 [1936]. E. Fischer, Z. Naturforschg. 4a, 707 [1949].

⁶ N. Riehl u. G. Wirths, Z. physik. Chem. 194, 97 [1944]; Zum Platzwechselmodell der Viskosität in „normalen“ Flüssigkeiten, vgl. z. B. S. Glasstone, K. J. Leidler u. H. Eyring, „Theory of Rate Processes“ New York und London 1941, S. 490; R. E. Powell, J. C. Roseveare u. H. Eyring, Ind. Eng. Chem. 33, 430 [1941]; K. Wirtz, Z. Naturforschg. 3a, 672 [1948].

Nr.	Lösungsmittel	Formel	Gelöster Stoff	Formel	D		T °C	r ^m Å	r _L ^m Å	r/r _L	η cP	f _t	
					cm ² /d	6							
1	2	3	4	5									
1	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	Nitromethan	CH ₃ NO ₂	0,77	16	2,77	3,84	0,72	2,49	0,37	10	
2	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	Aceton	(CH ₃) ₂ CO	0,83	17	3,07	3,84	0,80	2,43	0,36	10	
3	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	Nitromethan	CH ₃ NO ₂	0,81	19	2,77	3,42	0,81	2,14	0,42	10	
4	Mesitylen	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	Äthylchlorid	C ₂ H ₅ Cl ₂	1,24	7	3,15	3,82	0,83	0,85	0,52	11	
5	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	Methyljodid	CH ₃ J	1,93	7	2,90	3,48	0,83	0,69	0,45	11	
6	Dekalin	C ₁₀ H ₈	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	0,41	7	3,45	3,96	0,86	2,90	0,46	11	
7	p-Cymol	CH ₃ C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,02	7	3,45	3,99	0,87	1,03	0,49	11	
8	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	Äthylacetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	0,68	16	3,38	3,84	0,88	2,51	0,38	10	
9	Benzotrichlorid	C ₆ H ₅ CCl ₃	Äthylacetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	0,66	20	3,38	3,83	0,88	2,38	0,40	10	
10	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	0,57	17	3,42	3,84	0,89	2,28	0,42	10	
11	Benzol	C ₆ H ₆	Methyljodid	CH ₃ J	1,78	7	2,90	3,27	0,89	0,80	0,41	11	
12	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	Aceton	(CH ₃) ₂ CO	0,76	17	3,07	3,42	0,90	2,07	0,41	10	
13	Mesitylen	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,13	7	3,45	3,82	0,90	0,85	0,53	11	
14	Dibenzyläther	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ O	α-Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₈ Br	0,13	7	3,81	4,22	0,90	7,86	0,45	11	
15	Tetralin	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₄	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	0,416	7	3,45	3,78	0,92	2,87	0,42	11	
16	Hexan	C ₆ H ₁₄	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	2,24	7	3,45	3,73	0,93	0,365	0,61	11	
17	m-Xylol	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,31	7	3,45	3,66	0,94	0,72	0,53	11	
18	Äthylbenzol	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,24	7	3,45	3,64	0,95	0,79	0,52	11	
19	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	Benzol	C ₆ H ₆	0,91	7	3,27	3,45	0,95	1,40	0,42	11	
20	Benzol	C ₆ H ₆	Äthylchlorid	C ₂ H ₅ Cl ₂	2,11	15	3,15	3,27	0,96	0,70	0,40	12	
21	Benzol	C ₆ H ₆	Chloroform	CHCl ₃	1,82	15	3,15	3,27	0,96	0,70	0,45	12	
22	Dekalin	C ₁₀ H ₁₈	α-Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₈ Br	0,29	7	3,81	3,96	0,96	2,90	0,54	11	
23	Benzol	C ₆ H ₆	Äthylchlorid	C ₂ H ₅ Cl ₂	1,53	7	3,15	3,27	0,96	0,80	0,45	11	
24	Benzol	C ₆ H ₆	Chinon	C ₄ H ₄ (CO) ₂	1,45	15	3,19	3,27	0,97	0,70	0,56	12	
25	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	Benzol	C ₆ H ₆	1,21	20	3,27	3,37	0,97	0,64	0,48	12	
26	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	Benzol	C ₆ H ₆	1,06	20	3,27	3,37	0,97	0,64	0,55	14	
27	Benzol	C ₆ H ₆	Äthyljodid	C ₂ H ₅ J	1,53	7	3,18	3,27	0,97	0,80	0,45	11	
28	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	0,63	20	3,37	3,42	0,98	0,96	0,40	15	
29	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	0,50	20	3,37	3,42	0,98	0,96	0,50	15	
30	Benzol	C ₆ H ₆	Äthylenbromid	C ₂ H ₄ Br ₂	1,70	15	3,25	3,27	0,99	0,70	0,47	12	
31	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	Äthylacetat	C ₂ H ₅ CO ₂ CH ₃	0,64	17	3,38	3,42	0,99	2,11	0,44	10	
32	Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	0,99	7	3,45	3,50	0,99	1,23	0,42	11	
33	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,37	7	3,45	3,48	0,99	0,69	0,53	11	
34	α-Methylnaphthalin	C ₁₀ H ₈ CH ₃	α-Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₈ Br	0,197	7	3,81	3,38	1,00	4,86	0,48	11	
35	Äthyläther	(C ₂ H ₅) ₂ O	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	2,80	7	3,42	3,44	1,00	0,265	0,68	11	
36	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	Benzotrichlorid	C ₆ H ₅ CCl ₃	0,36	15	3,83	3,84	1,00	2,55	0,53	10	
37	Benzotrichlorid	C ₆ H ₅ CCl ₃	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	0,45	20	3,84	3,83	1,00	2,36	0,45	10	
38	Benzol	C ₆ H ₆	Bromoform	CHBr ₃	1,46	20	3,26	3,27	1,00	0,64	0,58	16	
39	Benzol	C ₆ H ₆	Bromoform	CHBr ₃	1,40	15	3,26	3,27	1,00	0,70	0,57	12	
40	Äthyläther	(C ₂ H ₅) ₂ O	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	3,02	7	3,45	3,44	1,00	0,265	0,63	11	
41	Cyclohexan	C ₆ H ₁₀	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,29	7	3,45	3,41	1,01	0,77	0,52	11	
42	Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	α-Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₈ Br	0,31	7	3,81	3,78	1,01	2,87	0,51	11	
43	Benzol	C ₆ H ₆	n-Propylbromid	C ₃ H ₇ Br	1,48	7	3,30	3,27	1,01	0,80	0,45	11	
44	Äthylacetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	1,89	18	3,42	3,38	1,01	0,46	0,52	10	
45	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	Tetrabromkohl.	CBr ₄	1,11	7	3,51	3,48	1,01	0,694	0,64	11	
46	Hexan	C ₆ H ₁₄	α-Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₈ Br	1,86	7	3,80	3,72	1,02	0,365	0,67	11	
47	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	0,77	20	3,42	3,37	1,02	0,96	0,73	13	
48	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	Jodbenzol	C ₆ H ₅ J	1,33	7	3,53	3,48	1,02	0,694	0,54	11	
49	Heptan	C ₇ H ₁₆	Heptylbromid	C ₇ H ₁₅ Br	1,68	7	3,96	3,87	1,02	0,474	0,55	11	
50	Octan	C ₈ H ₁₈	Octylbromid	C ₈ H ₁₇ Br	1,26	7	4,10	4,02	1,02	0,66	0,51	11	
51	Hexan	C ₆ H ₁₄	Hexylbromid	C ₆ H ₁₃ Br	2,00	7	3,82	3,72	1,03	0,365	0,63	11	
52	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	Brom-äthylbenzoat	C ₆ H ₄ BrCO ₂ C ₂ H ₅	0,29	7	3,93	3,84	1,03	2,97	0,52	11	
53	Chloroform	CHCl ₃	Bromoform	CHBr ₃	1,39	7	3,26	3,16	1,03	0,64	0,60	11	
54	Benzol	C ₆ H ₆	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	1,30	7	3,37	3,27	1,03	0,80	0,50	11	
55	Benzol	C ₆ H ₆	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	1,63	20	3,37	3,27	1,03	0,64	0,41	15	
56	Benzol	C ₆ H ₆	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	1,15	20	3,37	3,27	1,03	0,64	0,59	13	
57	Benzol	C ₆ H ₆	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	1,22	7	3,37	3,27	1,03	0,80	0,52	11	
58	Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	Brom-cyclohexan	C ₆ H ₁₁ Br	0,76	7	3,62	3,50	1,04	1,23	0,51	11	
59	Benzol	C ₆ H ₆	n-Propyljodid	C ₃ H ₇ J	1,44	7	3,39	3,27	1,04	0,80	0,45	11	
60	Tetrachloräthan	C ₂ H ₂ Cl ₄	Tetrabromäthan	C ₂ H ₂ Br ₄	0,30	0,4	3,57	3,42	1,04	2,66	0,60	17	

Tab. 1.

Nr.	Lösungsmittel	Formel	Gelöster Stoff	Formel	D	T	r^m	r_L^m	r/r_L	η	f_t	
					cm ² /d	°C	Å	Å	cP			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
61	Tetrachloräthan	C ₂ H ₂ Cl ₄	Tetrabromäthan	C ₂ H ₂ Br ₄	0,36	7,7	3,59	3,44	1,04	2,27	0,60	¹⁷
62	Tetrachloräthan	C ₂ H ₂ Cl ₄	Tetrabromäthan	C ₂ H ₂ Br ₄	0,43	15	3,59	3,45	1,04	1,95	0,60	¹⁷
63	Tetrachloräthan	C ₂ H ₂ Cl ₄	Tetrabromäthan	C ₂ H ₂ Br ₄	0,53	25	3,60	3,46	1,04	1,64	0,60	¹⁷
64	Tetrachloräthan	C ₂ H ₂ Cl ₄	Tetrabromäthan	C ₂ H ₂ Br ₄	0,64	35,6	3,61	3,47	1,04	1,40	0,60	¹⁷
65	Tetrachloräthan	C ₂ H ₂ Cl ₄	Tetrabromäthan	C ₂ H ₂ Br ₄	0,83	50	3,62	3,49	1,04	1,13	0,59	¹⁷
66	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	<i>o</i> -Bromtoluol	BrC ₆ H ₄ CH ₃	1,28	7	3,62	3,48	1,04	0,694	0,55	¹¹
67	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	<i>m</i> -Bromtoluol	BrC ₆ H ₄ CH ₃	1,31	7	3,63	3,48	1,04	0,694	0,54	¹¹
68	Äthylenchlorid	C ₂ H ₅ Cl ₂	Äthylenbromid	C ₂ H ₂ Br ₂	0,96	7	3,24	3,11	1,04	1,02	0,55	¹¹
69	Äthyläther	(C ₂ H ₅) ₂ O	Brom-äthyläther	C ₂ H ₅ BrOC ₂ H ₅	3,00	7	3,58	3,44	1,04	0,265	0,61	¹¹
70	Benzol	C ₆ H ₆	Jodoform	CHJ ₃	0,97	7	3,40	3,27	1,04	0,80	0,66	¹¹
71	Benzol	C ₆ H ₆	Jodoform	CHJ ₃	1,19	15	3,40	3,27	1,04	0,70	0,64	¹²
72	Benzol	C ₆ H ₆	Benzaldehyd	C ₆ H ₅ CHO	1,49	15	3,42	3,27	1,04	0,70	0,51	¹²
73	Benzol	C ₆ H ₆	Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	1,86	15	3,42	3,27	1,04	0,70	0,42	¹²
74	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	Tetrabromkohl.	CBr ₄	0,70	7	3,51	3,37	1,05	1,20	0,59	¹¹
75	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	<i>p</i> -Bromtoluol	BrC ₆ H ₄ CH ₃	1,07	7	3,64	3,48	1,05	0,694	0,52	¹¹
76	Phenetol	C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅	Bromphenetol	BrC ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	0,53	7	3,86	3,68	1,05	1,42	0,60	¹¹
77	Benzol	C ₆ H ₆	Diäthyläther	(C ₂ H ₅) ₂ O	1,91	15	3,43	3,27	1,05	0,70	0,41	¹²
78	Benzol	C ₆ H ₆	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ (NO) ₂	1,59	15	3,43	3,27	1,05	0,70	0,48	¹²
79	Benzol	C ₆ H ₆	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,61	15	3,45	3,27	1,06	0,70	0,48	¹²
80	Benzol	C ₆ H ₆	Chloranilin	ClC ₆ H ₄ NH ₂	1,35	15	3,46	3,27	1,06	0,70	0,56	¹²
81	Benzol	C ₆ H ₆	Dinitrobenzol	C ₆ H ₄ (NO) ₂	1,33	15	3,48	3,27	1,06	0,70	0,56	¹²
82	Benzol	C ₆ H ₆	Brombenzol	BrC ₆ H ₅	1,26	7	3,45	3,27	1,06	0,80	0,50	¹¹
83	Benzol	C ₆ H ₆	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	1,23	7	3,45	3,27	1,06	0,80	0,51	¹¹
84	Aceton	(CH ₃) ₂ CO	Bromoform	CHBr ₃	2,38	20	3,26	3,07	1,06	0,33	0,71	¹⁶
85	Benzol	C ₆ H ₆	<i>n</i> -Butylbromid	C ₆ H ₉ Br	1,45	7	3,49	3,27	1,07	0,80	0,44	¹¹
86	Cyclohexan	C ₆ H ₁₀	Brom-cyclohexan	C ₆ H ₁₁ Br	1,15	7	3,64	3,41	1,07	0,77	0,54	¹¹
87	Benzol	C ₆ H ₆	Naphthalin	C ₁₀ H ₈	1,03	7	3,52	3,27	1,07	0,80	0,60	¹¹
88	Dioxan	(CH ₂) ₂ (CH ₂ O) ₂	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	0,576	7	3,45	3,22	1,07	1,69	0,52	¹¹
89	Äthyläther	(C ₂ H ₅) ₂ O	Isoamylbromid	C ₆ H ₁₁ Br	3,10	7	3,69	3,44	1,08	0,265	0,58	¹¹
90	Benzol	C ₆ H ₆	Tetrabromkohl.	CBr ₄	0,97	7	3,52	3,27	1,08	0,80	0,64	¹¹
91	Benzol	C ₆ H ₆	Bromanilin	C ₆ H ₄ BrNH ₂	1,22	15	3,53	3,27	1,08	0,70	0,60	¹²
92	Benzol	C ₆ H ₆	Jodbenzol	C ₆ H ₅ J	1,17	7	3,53	3,27	1,08	0,80	0,53	¹¹
93	Benzol	C ₆ H ₆	Jodbenzol	C ₆ H ₅ J	1,30	15	3,53	3,27	1,08	0,70	0,57	¹²
94	Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	Methylenjodid	CH ₂ J ₂	1,78	7	3,16	2,91	1,09	0,49	0,63	¹¹
95	Benzol	C ₆ H ₆	<i>o</i> -Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	1,40	7	3,55	3,27	1,09	0,80	0,44	¹¹
96	Benzol	C ₆ H ₆	<i>n</i> -Butyljodid	C ₆ H ₉ J	1,32	7	3,57	3,27	1,09	0,80	0,46	¹¹
97	Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	α -Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₇ Br	1,34	7	3,81	3,50	1,09	1,23	0,51	¹¹
98	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	α -Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₇ Br	1,07	7	3,81	3,48	1,10	0,694	0,62	¹¹
99	Benzol	C ₆ H ₆	<i>m</i> -Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	1,36	7,6	3,56	3,27	1,10	0,80	0,45	¹¹
100	Benzol	C ₆ H ₆	<i>p</i> -Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	1,23	7,6	3,57	3,27	1,10	0,80	0,49	¹¹
101	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	Benzotrichlorid	C ₆ H ₅ CCl ₃	1,14	7	3,83	3,48	1,10	0,69	0,58	¹¹
102	Benzol	C ₆ H ₆	Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	1,64	15	3,57	3,27	1,10	0,70	0,46	¹²
103	Benzol	C ₆ H ₆	Brom-cyclohexan	C ₆ H ₁₁ Br	1,19	7	3,62	3,27	1,11	0,80	0,50	¹¹
104	Benzol	C ₆ H ₆	Dibrombenzol	C ₆ H ₄ Br ₂	1,18	15	3,63	3,27	1,11	0,70	0,61	¹²
105	Aceton	(CH ₃) ₂ CO	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	2,49	18	3,42	3,07	1,11	0,35	0,53	¹⁰
106	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	0,45	20	3,84	3,42	1,12	2,18	0,47	¹⁰
107	Benzol	C ₆ H ₆	<i>n</i> -Amylbromid	C ₆ H ₁₁ Br	1,23	7	3,65	3,27	1,12	0,80	0,49	¹¹
108	Benzol	C ₆ H ₆	Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	1,16	7	3,66	3,27	1,12	0,80	0,51	¹¹
109	Benzol	C ₆ H ₆	Tetrachlorbenzol	C ₆ H ₂ Cl ₄	1,07	7	3,67	3,27	1,13	0,80	0,55	¹¹
110	Äthylacetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	Benzotrichlorid	C ₆ H ₅ CCl ₃	1,65	19	3,83	3,38	1,13	0,46	0,55	¹⁰
111	Äthylacetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	1,55	18	3,84	3,38	1,13	0,47	0,57	¹⁰
112	Benzol	C ₆ H ₆	<i>n</i> -Amyljodid	C ₆ H ₁₁ J	1,22	7	3,74	3,27	1,14	0,80	0,48	¹¹
113	Benzol	C ₆ H ₆	Äthilenjodid	C ₂ H ₄ J ₂	1,21	15	3,75	3,27	1,14	0,70	0,57	¹²
114	Benzol	C ₆ H ₆	Hexachlorbenzol	C ₆ Cl ₆	0,883	7	3,76	3,27	1,15	0,80	0,65	¹¹
115	Benzol	C ₆ H ₆	Chlornaphthalin	C ₁₀ H ₇ Cl	1,04	15	3,77	3,27	1,15	0,70	0,66	¹²
116	Benzol	C ₆ H ₆	α -Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₇ Br	1,12	15	3,81	3,27	1,17	0,70	0,60	¹²
117	Benzol	C ₆ H ₆	α -Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₇ Br	0,917	7	3,81	3,27	1,17	0,80	0,63	¹¹
118	Benzol	C ₆ H ₆	Benzotrichlorid	C ₆ H ₅ CCl ₃	0,96	7	3,83	3,27	1,17	0,80	0,59	¹¹
119	Dioxan	(CH ₂) ₂ (CH ₂ O) ₂	α -Brom-naphthalin	C ₁₀ H ₇ Br	0,419	7	3,81	3,22	1,18	1,69	0,64	¹¹
120	Acetonitril	CH ₃ CN	Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	2,33	18	3,29	2,74	1,20	0,38	0,61	¹⁸
121	Benzol	C ₆ H ₆	<i>p</i> -Brom-diphenyl	C ₁₂ H ₉ Br	0,88	7	3,98	3,27	1,23	0,80	0,63	¹¹
122	Benzol	C ₆ H ₆	<i>q</i> -Brom-anthrazen	C ₁₄ H ₉ Br	0,747	7	4,00	3,27	1,23	0,80	0,72	¹¹
123	Benzol	C ₆ H ₆	Benzolhexachlorid	C ₆ H ₆ Cl ₆	0,79	7	3,98	3,27	1,23	0,80	0,69	¹¹

Tab. 1.

Nr.	Lösungsmittel	Formel	Gelöster Stoff	Formel	D		T °C	r ^m Å	r _L ^m Å	r/r _L	η cP	f _t
					1	2	3	4	5	6	7	8
124	Aceton	(CH ₃) ₂ CO	Äthylbenzoat	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	2,08	18	3,84	3,07	1,25	0,34	0,57	10
125	Benzol	C ₆ H ₆	Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	0,82	7	4,10	3,27	1,26	0,80	0,65	11
126	Benzol	C ₆ H ₆	Brom-phenanthren	C ₁₄ H ₉ Br	0,82	7	4,18	3,27	1,28	0,80	0,64	11
127	Benzol	C ₆ H ₆	Octylbromid	C ₈ H ₁₇ Br	1,01	7	4,15	3,27	1,30	0,80	0,54	11
128	Benzol	C ₆ H ₆	Bleitetraäthyl	Pb(C ₂ H ₅) ₄	0,98	7	4,28	3,27	1,30	0,80	0,53	11
129	Benzol	C ₆ H ₆	Bleitetraphenyl	Pb(C ₆ H ₅) ₄	0,77	25	5,10	3,27	1,56	0,60	0,79	11
130	Benzol	C ₆ H ₆	Zinntetraphenyl	Sn(C ₆ H ₅) ₄	0,76	25	5,26	3,27	1,61	0,60	0,78	11
131	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	Paraffin	C ₃₁ H ₇₀	0,37	25	6,10	3,37	1,84	0,90	0,90	19
132	Tetrachlorkohl.	CCl ₄	Paraffin	C ₃₁ H ₇₀	0,38	25	6,10	3,37	1,84	0,90	0,89	19
133	Wasser	H ₂ O	Albumin	$M \approx$	0,063	13	21,8	1,92	11,35	1,18	1,06	20
134	Wasser	H ₂ O	Ovalbumin	35 000	0,067	15	21,8	1,92	11,35	1,21	1,01	21
135	Wasser	H ₂ O	Ovalbumin	$\varrho \approx 1,33$	0,0616	10	21,8	1,92	11,35	1,30	1,01	22
136	Wasser	H ₂ O	Hämoglobin	$M \approx$	0,0671	20	27,5	1,92	14,3	1,00	0,99	23
137	Wasser	H ₂ O	Katalase	70 000	0,0673	20	27,5	1,92	14,3	1,00	0,99	24
				$\varrho \approx 1,33$								

Tab. 1. Daten zur Mikroreibung der Translation, gewonnen aus Diffusionsmessungen nicht assoziierender, annähernd kugelförmiger, neutraler Stoffe. D = Diffusionskonstante; T = Meßtemperatur; r^m = Radius des diffundierenden Teilchens, r_L^m = Radius der Lösungsmittelmoleküle mit $\chi = 1$; η = Viskosität des Lösungsmittels; f_t = Mikroreibungsfaktor der Translation (Gl. 8) (mit $\chi = 1$). Spalte 13 gibt die Fußnoten an.

Tab. 1 und Tab. 5 wurden im Sommer 1952 abgeschlossen.

Den Umstand, daß die Kugeln nicht lückenlos aneinanderstoßen, kann man durch einen Raumerfüllungsfaktor $\chi < 1$ berücksichtigen⁷. Der wirkliche Radius wird dann

$$r = r^m \chi^{1/3}. \quad (6)$$

Bei dichtester Kugelpackung, die in vielen Flüssigkeiten angenähert sein dürfte und die wir im folgenden voraussetzen wollen, ist $\chi = 0,74$. Bei der späteren Bildung des Radienverhältnisses r/r_L von Gelöstem und Lösungsmittel fällt $\chi^{1/3}$ in erster Näherung heraus. In den empirisch gebildeten Mikroreibungsfaktor geht χ dagegen ein. Wir sind uns der Probleme, welche eine brauchbare Radienbestimmung mit sich bringen, bewußt und fanden den von uns eingeschlagenen Weg als den der Aufgabenstellung angemessensten.

2. Mikroreibung der Translation

Um Unsicherheiten in der Radienbestimmung zu vermeiden, beschränken wir uns hier auf Vorgänge, die möglichst frei von Assoziationseffekten sind. Die Moleküle von Lösungsmittel und Gelöstem sollen ungeladen und annähernd kugelförmig sein. Die Kräfte zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel sollen ähnlich denen der Lösungsmittelmoleküle untereinander sein. Dies entspricht

⁷ R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leopold Voss, Leipzig 1922.

der von Stokes im makroskopischen Fall gemachten Voraussetzung, daß die bewegte Kugel von einer festhaftenden Schicht der umgebenden Flüssigkeit bedeckt sein soll. Die Beweglichkeit geladener Ionen wird deshalb nicht zur Bestimmung der Reibung herangezogen. Wir beschränken uns vielmehr auf Diffusionsmessungen neutraler Moleküle in neutralen Lösungsmitteln. Die Reibung ϱ hängt mit der Diffusionskonstanten D nach der Einsteinschen Beziehung zusammen:

$$\varrho = \frac{kT}{6\pi\eta rD}. \quad (7)$$

Nach (4) wird damit der Mikroreibungsfaktor der Translation:

$$f_t = \frac{kT}{6\pi\eta r D}. \quad (8)$$

In Tab. 1 ist in Spalte 12 der mittels (8) aus den Diffusionsmessungen verschiedener Autoren berechnete Mikroreibungsfaktor angegeben, geordnet nach wachsendem Radienverhältnis r/r_L der diffundierenden (r) und der Lösungsmittelmoleküle (r_L). Die Beeinflussung der Viskosität des Lösungsmittels durch das Gelöste wurde bei hohen Konzentrationen, z. B. im Fall der Messungen von Dummer, berücksichtigt. Nur in wenigen Fällen war es möglich, auf die Konzentration Null bei Meßtemperatur zu extrapoliieren. Die Radien wurden nach (5) bei Meßtemperatur bestimmt; sie hängen kaum von der Temperatur ab. Die Werte für f_t in Tab. 1 sind mit

der Raumerfüllung $\chi = 1$ gewonnen. f_t für $\chi \neq 1$ erhält man durch Multiplikation mit $\chi^{-\frac{1}{3}}$.

Tab. 1 ist in Gruppen mit wachsendem Radienverhältnis r/r_L eingeteilt. Bildet man innerhalb dieser Gruppen die Mittelwerte für r/r_L und für die Mikroreibungsfaktoren, so erhält man die Spalten 1 und 2 der Tab. 2.

$$f_t = 0,16 + 0,4 \frac{r}{r_L}. \quad (9)$$

Erwartungsgemäß steigt der Mikroreibungsfaktor f_t mit wachsenden r/r_L an. Bei $r/r_L = 1$ ist $f_t = 0,56$ in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen bei der Ionenwanderung⁴. Wären an Stelle der korrigierten Werte von f_t die unkorrigierten

1	2	3	4	5	6
r/r_L	f_t $\chi = 1$	f_t (korrigiert) $\chi = 1$	f_t (korrigiert) $\chi = 0,74$	Anzahl der gemittelten Messungen	Intervall von r/r_L
0,72	0,37	0,38	0,42	1	—
0,82	0,44	0,46	0,51	4	0,80—0,83
0,90	0,46	0,47	0,52	14	0,86—0,95
0,99	0,51	0,50	0,55	26	0,96—1,01
1,04	0,54	0,53	0,59	34	1,02—1,05
1,10	0,55	0,54	0,60	36	1,06—1,15
1,20	0,63	0,60	0,66	9	1,17—1,25
1,27	0,65	0,62	0,69	2	1,26—1,28

Tab. 2. Mittelwerte des Radienverhältnisses r/r_L und des Mikroreibungsfaktors f_t der Translation, gebildet aus den Daten der Tab. 1. Korrigierte Werte nach Abschn. 3.

In Spalte 3 sind die Mittelwerte f_t (korr.) der korrigierten Einzelwerte der Tab. 1 angegeben. Die angebrachten geringfügigen Korrekturen werden im folgenden Abschn. 3 erläutert. Spalte 4 der Tab. 2 gibt die Mittelwerte f_t (korr.) für die Raumerfüllung $\chi = 0,74$ an. Diese Mittelwerte stellen unsere Resultate für den Mikroreibungsfaktor der Translation dar. Sie sind in Abb. 1 in Abhängigkeit von

Werten von f_t aus Spalte 2 der Tab. 2 verwandt worden, so wäre die Lage der Mittelwertkurve kaum beeinflusst worden. Die im folgenden vorgeschlagenen und z. Tl. vielleicht etwas willkürlich erscheinenden Korrekturen beeinflussen unser Resultat also nur unwesentlich.

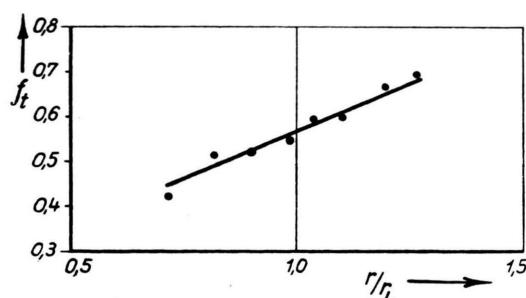


Abb. 1. Mittelwerte der empirischen Mikroreibungsfaktoren der Translation, gewonnen aus Diffusionsmessungen, in Abhängigkeit vom Radienverhältnis r/r_L mit $\chi = 0,74$. Punkte: Mittelwerte nach Tab. 2, Spalte 4; Kurve: Ausgleichende Gerade durch die Meßwerte (Mittelwertskurve), die der Gleichung $f_t = 0,16 + 0,4 r/r_L$ gehorcht.

r/r_L dargestellt. Eine die Mittelwerte ausgleichende Gerade ist eingezeichnet. Sie wird im folgenden „Mittelwertkurve“ genannt und wird durch folgende Funktion wiedergegeben:

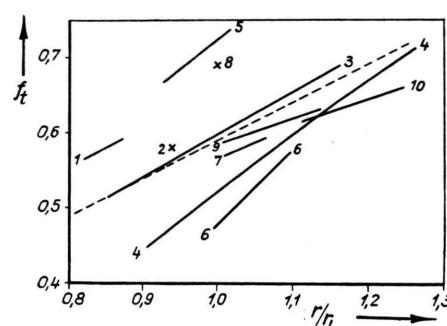


Abb. 2. Mikroreibung der Translation in verschiedenen Lösungsmitteln mit $\chi = 0,74$. 1. Mesitylen; 2. *m*-Xylol; 3. Toluol; 4. Benzol; 5. Hexan; 6. Cyclohexan; 7. Cyclohexen; 8. Äthyläther; 9. Äthylacetat; 10. Aceton. Gestrichelt: Mittelwertskurve aus Abb. 1.

3. Korrekturen

Folgende Betrachtungen werfen ein Licht auf die Frage, wie nahe die Werte von f_t Tab. 2 der Wahrheit kommen. In Abb. 2 sind außer der Mittelwertkurve der Abb. 1 die einzelnen Meßwerte der Tab. 1 getrennt nach verschiedenen Lösungsmitteln eingezeichnet. Jedes Lösungsmittel zeigt einzeln ungefähr dieselbe Ra-

dienabhängigkeit, doch sind sie in Ordinatenrichtung gegeneinander verschoben.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt Abb. 3. Dort ist für chemisch und strukturell nahe verwandte Stoffe das Anwachsen des Mikreibungsfaktors f_t mit r/r_L dargestellt. In allen Fällen entspricht der Verlauf etwa dem der Mittelwertskurve (Abb. 1). Die Absolutwerte von f_t schwanken jedoch z. Tl. beträchtlich. Daraus

Diese Unsicherheit läßt sich noch etwas einschränken, wenn man berücksichtigt, daß der Mikreibungsfaktor offenbar noch von der Temperatur, ausgedrückt in einer reduzierten, für den Stoff charakteristischen Skala, abhängt. Diese reduzierte Temperatur sei

$$T_r = \frac{T - T_e}{T_s - T_e} \quad (10)$$

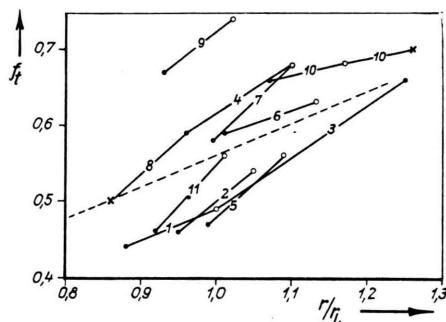


Abb. 3. Mikreibung der Translation chemisch und strukturell verwandter Stoffe ($\chi = 0,74$).

- | | | | |
|------|---|---|---|
| 1 ● | Äthylacetat in Benzotrichlorid, | ○ | Äthylbenzoat in Benzotrichlorid. |
| 2 ● | Benzol in Brombenzol, | ○ | Brombenzol in Benzol. |
| 3 ○ | Äthylbenzoat in Benzotrichlorid, | ● | Äthylbenzoat in Aceton. |
| 4 ● | α -Br-Naphthalin in Dekalin, | ○ | α -Br-Naphthalin in Toluol. |
| 5 ● | Brombenzol in Cyclohexan, | ○ | α -Br-Naphthalin in Cyclohexan. |
| 6 ● | Nitrobenzol in Äthylacetat, | ○ | Benzotrichlorid in Äthylacetat. |
| 7 ● | Brombenzol in Toluol, | ○ | α -Br-Naphthalin in Toluol. |
| 8 × | Brombenzol in Dekalin, | ● | α -Br-Naphthalin in Dekalin. |
| 9 ● | Brombenzol in Hexan, | ○ | α -Br-Naphthalin in Hexan. |
| 10 ● | Naphthalin in Benzol, ○ α -Br-Naphthalin in Benzol, × Phenanthren in Benzol. | — | α -Br-Naphthalin in Tetralin. |
| 11 ● | Brombenzol in Tetralin, | — | Mittelwertskurve aller Meßergebnisse entsprechend Formel (9). |

folgt, daß der Verlauf des Anstiegs der Mittelwertskurve mit r/r_L in Abb. 1 verhältnismäßig sicher sein dürfte und die wahre Kurve jedoch 10 bis 20% über oder unter der Mittelwertskurve der Abb. 1 verlaufen könnte.

Stoff	$\frac{\Delta f}{f}$ für $\frac{r}{r_L} = 1$	T_r
CH_3J	-0,13	0,70
Chinon	-0,10	-0,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	-0,12	0,66
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	-0,10	0,04
CHBr_3	0,10	0,07
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	-0,15	0,70
$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	-0,17	0,55
CHJ_3	0,18	-0,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	-0,07	0,19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	-0,12	0,05
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	-0,12	0,24
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	-0,08	0,24
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	-0,21	0,58
C_{10}H_8	0,07	-0,35
CBr_4	0,15	-0,85
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	0,07	-0,01
$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	0,06	0,17
$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	0,01	0,17
$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	-0,19	0,54
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	0,05	0,05
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	-0,15	0,45
$\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$	-0,03	-0,3
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$	0,12	0,13
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	0,05	0
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	0	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	-0,02	0,05
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	-0,02	-0,35

Tab. 3. Abweichung der empirischen Mikrozähligkeit in Benzol $\Delta f/f$ vom Mittelwert und reduzierte Temperatur $T_r = (T - T_e)/(T_s - T_e)$.

mit T = Meßtemperatur, T_e = Schmelztemperatur, T_s = Siedetemperatur. T_r sagt physikalisch etwas über die molekularen Kräfte aus, von denen Schmelz- und Siedetemperatur abhängen. Verschiedenes T_r wäre also ein Maß für die Unterschiede der zwischenmolekularen Kräfte. Wir nehmen an, daß diese Kräfte in erster Näherung eine Eigenschaft der einzelnen Moleköl sind und sich deshalb für jedes Molekelpaar additiv aus Beiträgen der beiden Moleküle zusammensetzen. Dies dürfte vor allem für die zwischenmolekularen Dispersionskräfte gelten. Hierdurch wird man zu folgender Überlegung geführt.

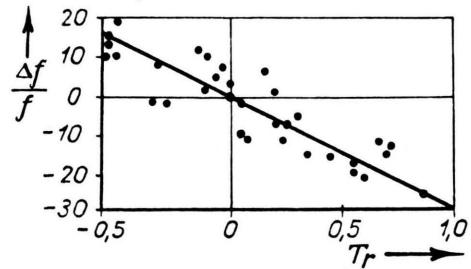


Abb. 4. Punkte: Korrekturen nach Tab. 4. Kurve: $\Delta f/f$ nach Gl. (11).

Man bilde für ein bestimmtes Lösungsmittel, z. B. für Benzol (Abb. 2) die reduzierte Temperatur T_r des gelösten Stoffes, d. h. mit T_L und T_s des Gelösten. Außerdem bilde man die Abweichung Δf des Mikreibungsfaktors dieses Gelösten von der empirischen Mittelwertskurve f der Abb. 1 und trage $\Delta f/f$ gegen T_r auf. Tab. 3 und Abb. 4 zeigen das Ergebnis. Es besteht eine offenbar gesetzmäßige Abhängigkeit des $\Delta f/f$ von T_r . Die Gerade in Abb. 4, die diese Abhängigkeit näherungsweise darstellt, gehorcht der Gleichung

$$\Delta f/f = -0,25 T_r. \quad (11)$$

Im folgenden wird angenommen, daß diese Funktion in grober Näherung unabhängig vom Lösungsmittel ist. Wir korrigieren deshalb alle empirischen Werte f der Tab. 1 mittels (11).

Dann wird derselbe Vorgang bei allen Lösungsmitteln wiederholt. D. h. wir suchen für die verschiedenen Lösungsmittel (ähnlich wie es bereits in Abb. 2 geschah) die zu ihm gehörenden Werte $\Delta f/f$. Das ist deshalb möglich, weil, wie bereits Abb. 2 zeigte, die Kurve der Faktoren f in *einem* bestimmten Lösungsmittel zwar denselben Anstieg wie der Mittelwert f als Funktion von r/r_L zeigt, aber gegen f etwas verschoben

Lösungsmittel	$\frac{\Delta f}{f}$ für $\frac{r}{r_L} = 1$	T_r
Hexan	0,24	0,62
Äthyläther	0,19	0,82
Tetrachlorkohlenstoff	0,09	0,30
Aceton	0,10	0,67
Dioxan	0	0,33
Mesitylen	0,11	0,28
<i>m</i> -Xylol	0,06	0,31
Toluol	0,04	0,50
Benzol	-0,06	0,03
Äthylacetat	-0,11	0,25
Dekalin	0,02	0,22
Cyclohexan	-0,12	0,01
Benzotrichlorid	-0,11	0,05
Paracymol	0,04	0,32
Tetralin	-0,02	0,16
Nitrobenzol	-0,11	0,01
Äthylbenzoat	-0,09	0,09

Tab. 4. Abweichung der mittleren empirischen Mikrozähligkeit in verschiedenen Lösungsmitteln vom Mittelwert $\Delta f/f$; $T_r = (T - T_E)/(T_s - T_E)$.

sein kann. Die Verschiebung $\Delta f/f$ dieser Kurve ist in Tab. 4 für verschiedene Lösungsmittel zusammenge stellt und in Abb. 5 wiedergegeben. Es zeigt sich ebenfalls ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen $\Delta f/f$ und der reduzierten Temperatur T_r des Lösungsmittels. Die Gleichung der die Punkte mittelnden Geraden ist in diesem Fall:

$$\Delta f/f = -0,1 + 0,4 T_r. \quad (12)$$

Wie gesagt ist diese Korrektur als unabhängig von (11) anzusehen und berücksichtigt den Anteil des Lösungsmittels an der Abweichung der Kraft zwischen Gelöstem und Lösungsmittel von der zwischen den Lösungsmittelmolekülen.

Diese beiden Korrekturen sind vom Standpunkt unserer in Abschn. 1 formulierten Problems vernünftig, da eine der Voraussetzungen für die Gültigkeit der hydrodynamischen Gesetze (1) von Stokes ist, daß zwischen Gelöstem und Lösungsmittel dieselben Kräfte herrschen wie im Lösungsmittel selbst. Bringt man beide Korrekturen an (Spalte 3, Tab. 2), so ergeben sich Werte für f für alle Diffusionskoeffizienten der Tab. 1, die im Mittel nur um etwa 8% von der Mittelwertskurve der Abb. 1 abweichen, während die Abweichung der unkorrigierten Werte im Mittel etwa 12%

beträgt. Dieser Fehler ist von der Größenordnung, die man bei der großen experimentellen Unsicherheit vieler Diffusionsmessungen erwarten sollte.

Eine weitere Korrektur hängt mit der endlichen Konzentration des diffundierenden Stoffes zusammen. In der Regel zeigt sich, daß ein Diffusionskoeffizient mit wachsender Verdünnung wächst. Wir suchen f_t für den Fall, daß es nur von Lösungsmittelmolekülen vom Radius r_L umgeben ist, d. h. für unendliche Verdünnung. Die meisten Diffusionsmessungen sind jedoch bei endlicher Konzentration gemacht. D ist also kleiner als D_∞ . Im Mittel dürften deshalb alle Werte D

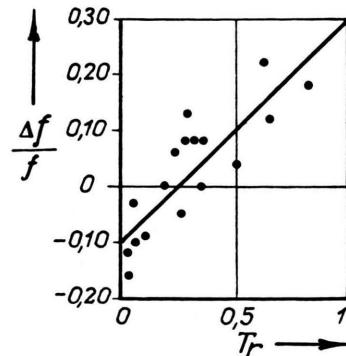


Abb. 5. Punkte: Korrekturen nach Tab. 5; Kurve: $\Delta f/f$ nach Gl. (12).

der Tab. 1 um einige Prozent zu groß sein, und es wären deshalb wegen (8) die Werte f_t im Mittel um ebensoviel Prozente zu groß. Wir haben dies dadurch berücksichtigt, daß wir die Werte f_t (korrig.) um 5% verkleinert haben. In der Abb. 6 sind alle auf diese Weise korrigierten Mikroreibungsfaktoren der Tab. 1 sowie die Mittelwertskurve nach Gleich. (9) eingezeichnet.

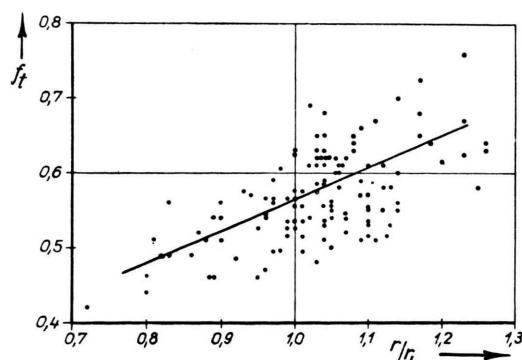


Abb. 6. Punkte: Mit (11) und (12) korrigierte Mikroreibungsfaktoren der Translation der in Tab. 1 aufgeführten Messungen. ($\chi = 0,74$). Eingezeichnet ist die Mittelwertskurve nach Gl. (9).

Trotz der Streuung der Punkte werden die Radienabhängigkeit und die Größe von f_t auch durch diese Darstellung gestützt. Aus Abb. 6 folgt jedoch insgesamt, was im Hinblick auf die in der folgenden Arbeit

Nr.	Gelöster Stoff	Formel	Lösungsmittel	Formel	$\tau \cdot 10^{12}$		T °C	η cP	r^m Å	r_L^m Å	r/r_L	f_r	
					1	2							
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13			
1	Chloroform	CH_3Cl	Cyclohexan	C_6H_{12}	3,2	20	0,97	3,16	3,50	0,90	0,033	8	
2	Chloroform	CH_3Cl	Tetrachlork.	CCl_4	5,0	20	0,97	3,16	3,36	0,94	0,053	8	
3	Chloroform	CH_3Cl	Benzol	C_6H_6	7,1	20	0,65	3,16	3,27	0,97	0,111	8	
4	Chloroform	CH_3Cl	Benzol	C_6H_6	7,7	18	0,65	3,16	3,27	0,97	0,125	8a	
5	Chloroform	CH_3Cl	Benzol	C_6H_6	8,4	23	0,65	3,16	3,27	0,97	0,14	5	
6	Chloroform	CH_3Cl	Schwefelkohl.	CS_2	2,7	20	0,37	3,16	2,89	1,09	0,075	8	
7	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Cyclohexan	C_6H_{12}	9,5	20	0,97	3,43	3,50	0,98	0,078	8	
8	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Tetrachlork.	CCl_4	15,2	20	0,97	3,43	3,36	1,02	0,125	8	
9	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Benzol	C_6H_6	12,8	20	0,65	3,43	3,27	1,05	0,155	8	
10	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Benzol	C_6H_6	11,5	19	0,65	3,43	3,27	1,05	0,145	8a	
11	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Benzol	C_6H_6	11,6	19	0,65	3,43	3,27	1,05	0,145	25	
12	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Benzol	C_6H_6	11,3	19	0,65	3,43	3,27	1,05	0,14	26	
13	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Benzol	C_6H_6	13,0	19	0,65	3,43	3,27	1,05	0,160	27	
14	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Benzol	C_6H_6	13,2	23	0,63	3,43	3,27	1,05	0,165	5	
15	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Schwefelkohl.	CS_2	8,6	20	0,37	3,43	2,89	1,19	0,187	8	
16	Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Cyclohexan	C_6H_{12}	7,8	20	0,97	3,42	3,50	0,98	0,065	8	
17	Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Benzol	C_6H_6	8,3	20	0,65	3,42	3,27	1,05	0,101	8	
18	Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Benzol	C_6H_6	7,5	19	0,65	3,42	3,27	1,05	0,092	8a	
19	Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Benzol	C_6H_6	10,8	19	0,65	3,42	3,27	1,05	0,132	27	
20	Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Benzol	C_6H_6	10,6	23	0,63	3,42	3,27	1,05	0,132	5	
21	Brombenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Cyclohexan	C_6H_{12}	10,4	20	0,97	3,45	3,50	0,98	0,084	8	
22	Brombenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Benzol	C_6H_6	10,6	20	0,65	3,45	3,27	1,05	0,128	8	
23	Brombenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Benzol	C_6H_6	10,0	19	0,65	3,45	3,27	1,05	0,12	8a	
24	Brombenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Benzol	C_6H_6	11,0	19	0,65	3,45	3,27	1,05	0,132	28	
25	Brombenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Benzol	C_6H_6	10,5	19	0,65	3,45	3,27	1,05	0,127	27	
26	Brombenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Benzol	C_6H_6	12,3	23	0,63	3,45	3,27	1,05	0,164	5	
27	Nitromethan	CH_3NO_2	Benzol	C_6H_6	3,9	19	0,65	2,79	3,27	0,85	0,087	5	
28	<i>o</i> -Dichlor-benzol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	Dekalin	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	28,2	23	2,35	3,55	3,96	0,90	0,087	8	
29	Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Benzol	C_6H_6	3,2	19	0,65	3,10	3,27	0,95	0,053	8a	
30	Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Benzol	C_6H_6	3,3	20	0,65	3,10	3,27	0,95	0,053	28	
31	Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Benzol	C_6H_6	3,3	19	0,65	3,10	3,27	0,95	0,053	25	
32	Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Benzol	C_6H_6	3,3	19	0,65	3,10	3,27	0,95	0,053	27	
33	Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Benzol	C_6H_6	3,3	23	0,63	3,10	3,27	0,95	0,054	5	
34	Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Benzol	C_6H_6	2,5	23	0,63	3,10	3,27	0,95	0,042	29	
35	Methylacetat	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	Benzol	C_6H_6	3,1	20	0,65	3,16	3,27	0,96	0,049	8a	
36	12 Dichlor-äthan	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	Benzol	C_6H_6	6,6	23	0,63	3,14	3,27	0,96	0,112	5	
37	12 Dibrom-äthan	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	Benzol	C_6H_6	7,6	23	0,63	3,23	3,27	0,99	0,118	5	
38	Cyclopentanon	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	Benzol	C_6H_6	5,5	23	0,63	3,28	3,27	1,00	0,082	29	
39	Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	Benzol	C_6H_6	10,9	23	0,63	3,42	3,27	1,05	0,144	5	
40	Benzonitril	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Benzol	C_6H_6	12,8	23	0,63	3,44	3,27	1,05	0,165	5	
41	Cyclohexanon	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	Benzol	C_6H_6	6,8	23	0,63	3,46	3,27	1,06	0,083	29	
42	<i>o</i> -Dichlor-benzol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	Tetrachlork.	CCl_4	23,6	23	0,93	3,55	3,36	1,06	0,187	5	
43	Benzylchlorid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	Benzol	C_6H_6	9,9	23	0,63	3,57	3,27	1,09	0,118	5	
44	<i>o</i> -Dichlor-benzol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	Benzol	C_6H_6	10,4	23	0,63	3,55	3,27	1,09	0,122	5	
45	<i>o</i> -Dichlor-benzol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	Benzol	C_6H_6	15,4	20	0,65	3,55	3,27	1,09	0,18	26	
46	<i>o</i> -Dichlor-benzol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	Benzol	C_6H_6	21,3	23	0,63	3,55	3,27	1,09	0,25	5	
47	<i>o</i> -Dibrom-benzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$	Benzol	C_6H_6	12,9	23	0,63	3,62	3,27	1,11	0,144	5	
48	α -Chlor-naphthalin	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$	Benzol	C_6H_6	15,7	23	0,63	3,79	3,27	1,16	0,149	5	
49	α -Brom-naphthalin	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	Benzol	C_6H_6	17,7	23	0,63	3,81	3,27	1,17	0,169	5	
50	Chloroform	CHCl_3	Heptan	C_7H_{16}	3,1	20	0,42	3,16	3,86	0,82	0,075	8	
51	Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Heptan	C_7H_{16}	6,8	20	0,42	3,43	3,86	0,89	0,13	8	
52	α -Brom-naphthalin	$\alpha\text{BrC}_{10}\text{H}_7$	Heptan	C_7H_{16}	16,0	19	0,42	3,80	3,86	0,98	0,23	8a	
53	Campher	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Methyl- Cyclopentan	$\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3$	5,8	20	0,50	3,93	3,54	1,11	0,062	8	
54	Campher	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$		C_6H_{12}	7,1	20	0,97	3,93	3,50	1,12	0,039	8	
55	Campher	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Tetra-Chloräthan	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	10,7	20	0,90	3,93	3,93	1,14	0,063	8	
56	Campher	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Tetrachlork.	CCl_4	10,7	20	0,97	3,93	3,36	1,17	0,060	8	
57	Campher	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Benzol	C_6H_6	9,5	20	0,65	3,93	3,27	1,20	0,079	8	
58	Campher	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Schwefelkohl.	CS_2	7,5	20	0,37	3,93	2,89	1,36	0,11	8	
59	<i>p</i> -Xylool	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	rein		9,5	20	0,64	3,65	3,65	1,00	0,097	8b	
60	Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$				20	0,59	3,48	3,48	1,00	0,097	8b	
61	α -Brom-naphthalin	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$			64	20	5,2	3,80	3,80	1,00	0,071	9	

Tab. 5. Daten zur Mikroreibung der Rotation, gewonnen aus dielektrisch gemessenen Relaxationszeiten schwach assoziierender, annähernd kugelförmiger, neutraler Stoffe. τ = Relaxationszeit; T = Meßtemperatur; η = Zähigkeit des Lösungsmittels; r^m = Radius des rotierenden Teilchens; r_L = Radius der Lösungsmittelmoleküle; f_r = Mikrozähigkeitsfaktor der Rotation nach Gleichung (13) (mit $\chi = 1$).

versuchte Aufstellung einer Theorie der Mikroreibung wichtig ist, daß die Lage der Mittelwertskurve (9) wohl noch um 10 bis 20% unsicher ist. Es lag uns jedoch zunächst daran, eine rein empirische Darstellung für f_r zu finden.

4. Mikroreibung der Rotation

Die Reibungskonstante ϱ_r der Rotation erhält man aus der Relaxationszeit τ der Dipolorientierung im elektrischen Feld. Die gelösten Moleküle müssen also ein permanentes Dipolmoment besitzen. Die Lösung soll möglichst verdünnt sein. Gelöstes und unpolares Lösungsmittel sollen aus kleinen möglichst kugelförmigen, nicht assoziierenden Molekülen bestehen. Die polare Gruppe soll fest mit dem Molekül des Gelösten verbunden und nicht frei drehbar sein. Es soll nur eine Relaxationszeit vorliegen.

Unter diesen Voraussetzungen hängt die Reibungskonstante der Rotation mit der Relaxationszeit durch das Debyesche Gesetz $\varrho_r = 2 kT\tau$ (Gl. 3) zusammen. Nach (2) und (4) wird damit die Mikroreibung der Rotation

$$f_r = \frac{2 k T}{8 \pi \eta r^3} \tau. \quad (13)$$

Von den zahlreichen Untersuchungen, die sich mit der Dipolrelaxation befassen, erscheinen uns verhältnismäßig wenige unter den obengenannten Gesichtspunkten brauchbar. Wir haben die uns zugänglichen in Tab. 5 zusammengestellt. Sie alle zeigen, daß im Gebiet $r/r_L \approx 1$ der Mikroreibungsfaktor $f_r \approx 0,1$ bis 0,2 beträgt. Besonders wertvoll sind die Messungen von Whiffen⁸ in Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff sowie Benzol. Seine Messungen

⁸ D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc. **46**, 124 [1950]; a) Trans. Faraday Soc. **42**, 114 [1946]; J. Amer. chem. Soc. **70**, 2452 [1948].

Anm. zu Tab. 1 und 5.

- ¹⁰ E. Dummer, Z. anorg. Chem. **109**, 50 [1919].
- ¹¹ R. O. Herzog, R. Illig u. H. Kudar, Z. physik. Chem., Abt. A **167**, 329 [1933].
- ¹² M. J. Thovert, Ann. Physique **2**, 369 [1914].
- ¹³ W. Gerlach, Ann. Physik (5) **10**, 437 [1931].
- ¹⁴ G. Franke, Ann. Physik (5) **14**, 675 [1932].
- ¹⁵ E. Münter, Ann. Physik (5) **11**, 558 [1931].
- ¹⁶ L. W. Öholm, Medd. Kungl. Vet. Nobel-Inst. **2**, Nr. 23 [1912].
- ¹⁷ E. Cohen u. H. R. Bruins, Z. physik. Chem., Abt. A **103**, 349, 404 [1923].
- ¹⁸ G. E. Muchin u. G. P. Faermann, Z. physik. Chem. **121**, 180 [1926].
- ¹⁹ R. O. Herzog u. H. Kudar, Z. physik. Chem., Abt. A **167**, 343 [1933].

sind alle mit derselben Apparatur gemacht worden und deshalb untereinander gut vergleichbar. Whiffen benutzt Wellenlängen von der Größenordnung Zentimeter und ist damit in der Lage, das Relaxationsgebiet selbst auszumessen, so daß eine Extrapolation von längeren Wellen her auf die Lage von τ nicht notwendig ist⁹. Die übrigen in Tab. 5 aufgeführten Messungen bestätigen Whiffens Ergebnisse zum großen Teil.

Die Werte von f_r , die sich aus Whiffens Messungen ergeben, sind unter Berücksichtigung von $\chi = 0,74$ in Abb. 7 dargestellt. Es scheint ein gewisser Anstieg von f_r mit r/r_L im erwarteten Sinn vorhanden zu sein. Eine detailliertere Diskussion der übrigen Ergebnisse der Tab. 5 bestätigt diese Abhängigkeit insofern, als allgemein bei vergleichbaren Messungen f_r mit r/r_L wächst. Je nach Meßmethode und Substanz schwankt jedoch im einzelnen die absolute

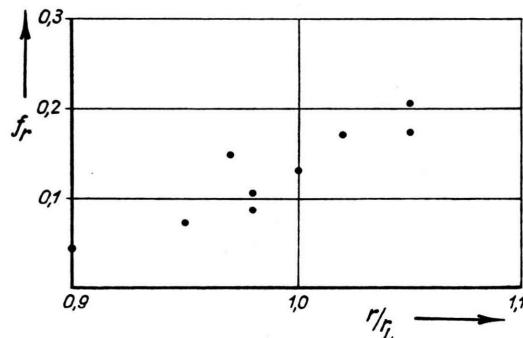


Abb. 7. Mikroreibungsfaktor f_r der Rotation in Abhängigkeit vom Radienverhältnis r/r_L ; r = Radius des rotierenden Teilchens; r_L = Radius der Lösungsmittelmoleküle. Punkte: Experimentelle Werte aus den Messungen von Whiffen⁸ (Tab. 5) mit $\chi = 0,74$.

⁹ Vgl. z. B. die Kritik bei W. Meckbach, Z. Physik **131**, 331 [1952].

²⁰ Graham u. J. Stephan, Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. Bd. 1, S. 246.

²¹ A. Tiselius u. D. Gross, Kolloid. Z. **66**, 11 [1934].

²² J. Groh, Biochem. Z. **173**, 249 [1926].

²³ J. H. Northrop u. M. L. Anson, J. gen. Physiol. **12**, 543 [1929].

²⁴ K. G. Stern, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**, 237 [1933].

²⁵ W. Jackson u. J. A. Powles, Trans. Faraday Soc. **42**, 101 [1946].

²⁶ J. Henrion, Bull. Soc. roy. Sci. Liège **181** [1935] und **229** [1938].

²⁷ F. J. Crippswell u. G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc. **42**, 149 [1946].

²⁸ H. W. Hall, J. G. Halliday, W. A. Johnson u. S. Walker, Trans. Faraday Soc. **42**, 1136 [1946].

²⁹ W. Holzmüller, Physik. Z. **38**, 574 [1937].

Größe von f_r . Ferner ergibt sich aus Whiffens Messungen an Campher in verschiedenen Lösungsmitteln, die auch in Tab. 5 aufgeführt sind, ebenfalls eine Folge von Werten von f_r , die zwar im Absolutbetrag kleiner sind, jedoch etwa parallel denen in Abb. 7 verlaufen. Berücksichtigt man aber den Umstand, daß die Camphermoleküle eine innere freie Drehbarkeit besitzen, und daß daraus ein kleinerer effektiver Molekülradius resultiert, so verschieben sich die Campherwerte im erwarteten Sinne. Wir gehen hier nicht weiter auf die entsprechende Diskussion der übrigen experimentellen Untersuchungen ein. Sie soll in einer anderen Arbeit nachgeholt werden.

Bei dieser Ermittlung des empirischen Mikreibungsfaktors der Rotation mit Hilfe der Dipolorientierung ist folgende Schwierigkeit zu bedenken. Das elektrische Moment des Gelösten hat zur Folge, daß zwischen dem Gelösten und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen andere Kräfte wirken, als zwischen den unpolaren Lösungsmittelmolekülen selbst. Erforderlich wäre u. a. eine Reduktion der empirischen Daten auf das Moment Null, die im Augenblick nicht möglich erscheint. Aus der Tab. 5 kann man jedoch Hinweise auf Einflüsse des Moments entnehmen. Und zwar scheint es, daß bei festen r/r_L dann f_r besonders groß ist, wenn das Moment groß ist. Doch möchten wir dieser Feststellung kein besonderes Gewicht beilegen. Da mit r/r_L auch die Momente der Whiffenschen Stoffe im Mittel zunehmen, würde eine Reduktion auf gleiche Mo-

mente den Anstieg von f_r mit r/r_L in Abb. 7 eher abschwächen. In Tab. 5 sind ferner die schwach polaren reinen Flüssigkeiten *p*-Xylol, Toluol und α -Bromnaphthalin aufgeführt. Hier wurde, z. Tl. ebenfalls von Whiffen, die Relaxation dieser schwachen Dipole in der eigenen praktisch nicht assoziierenden Flüssigkeit gemessen. Es ist also völlige „Milieugleichheit“ hinsichtlich der Kräfte zwischen Gelöstem und Lösungsmittel und im Lösungsmittel selbst vorhanden, und wegen der sehr kleinen Momente treten die Störungen nicht auf, die üblicherweise in konzentrierten polaren Lösungen bzw. reinen polaren Flüssigkeiten zu berücksichtigen sind. Die sich ergebenden Mikreibungsfaktoren f_r passen sehr gut zu den übrigen Whiffenschen Werten in verdünnten Lösungen. Daraus folgt, daß schwache Momente in verdünnter Lösung offenbar keine starke Störung darstellen. Insgesamt schließen wir deshalb, daß die permanenten Momente bei der Diskussion der Radienabhängigkeit zwar im Auge behalten werden müssen, jedoch die Größenordnung der Mikreibungsfaktoren in unseren Beispielen wohl nicht beeinflussen. Eine genauere Ermittlung der Radienabhängigkeit von f_r würde die Untersuchung eines größeren Intervalls von r/r_L als bei den bisher vorliegenden vergleichbaren Untersuchungen zur Voraussetzung haben, doch scheint es, daß auch hier f_r mit r/r_L ansteigt.

Herrn Dr. A. Gierer danken wir für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Molekulare Theorie der Mikreibung

Von A. GIERER und K. WIRTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. 8a, 532—538 [1953]; eingegangen am 25. Juni 1953)

Clemens Schaefer zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Flüssigkeitsschichten, die um ein sich bewegendes Molekül herumfließen, haben infolge der endlichen Abmessungen der Flüssigkeitsmoleküle eine endliche Dicke. Die Berücksichtigung dieses Umstandes führt zu einer Modifikation der Stokesschen Gesetze der Kontinuumstheorie für den Zusammenhang zwischen Reibung und Viskosität. Es ergibt sich die richtige Größenordnung und ungefähr die richtige Radienabhängigkeit der beobachteten Mikreibung.

1. Makroskopische und mikroskopische Reibung

Eine Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei gegenüberliegenden Wänden vom Abstand L . Zur Aufrechterhaltung

der Geschwindigkeit gegen die Reibung der Flüssigkeit muß auf die Wände die Kraft K wirken, die durch die folgende Beziehung gegeben ist:

$$K = \eta F \frac{v}{L} = \eta F \frac{dv}{dz} \quad (1)$$