Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXXV. Jahrgang 1905.

München

Verlag der K. B. Akademie der Wissenschaften

1906.

In Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Über eine Beziehung zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Form der Ionen.

Von **A. Korn** und **E. Strauß.**

(Eingelaufen 7. Januar.)

Der Gedanke Lindemanns,[1]) die Spektra der Elemente aus der Form der Atome abzuleiten, hat uns auf die Frage geführt, ob man nicht auch aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen gewisse Schlüsse auf deren Form ziehen kann.

Wir wollen im folgenden zwei einfache Voraussetzungen machen:

1. Die Ionen sind elastische feste Körper, welche in erster Annäherung einfache Formen haben, so daß wir z. B. von gewissen Ionen aussagen können, sie haben in erster Annäherung Kugelgestalt oder die Gestalt von verlängerten Rotationsellipsoiden oder dergl. Die Ionen bestehen aus einer Einheitsmaterie von bestimmter Dichte ϱ, die für alle Ionen dieselbe ist.

2. Der Widerstand, den ein als verlängertes Rotationsellipsoid gedachtes Ion bei seiner Bewegung in der Richtung der Rotationsachse erfährt, ist für jedes Flächenelement der normalen Komponente seiner Geschwindigkeit proportional und hat die Richtung der (inneren) Normalen.

Auf Grund dieser beiden Annahmen können wir zeigen, daß man aus dem Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten eines kugelförmig gedachten Ions und eines Ions von der Gestalt

---

[1]) F. Lindemann, Zur Theorie der Spektrallinien. (Sitzungsbericht d. math.-phys. Kl. d. K. Bayer. Akad. d. Wissensch., 31, S. 441—494, 33, S. 27—100.)

eines verlängerten Rotationsellipsoides das Achsenverhältnis dieses letzteren berechnen kann.

Wenn man z. B. mit Lindemann dem Zink-Ion die Kugelgestalt, dem Natrium- und Kalium-Ion die Gestalt eines verlängerten Rotationsellipsoides zuschreibt, so wird man aus dem Verhältnis:

$$\frac{\text{Ionengeschwindigkeit des Zn.-Ions}}{\text{Ionengeschwindigkeit des Na.-Ions}}$$

das Achsenverhältnis für das Na.-Ion, aus dem Verhältnis:

$$\frac{\text{Ionengeschwindigkeit des Zn.-Ions}}{\text{Ionengeschwindigkeit des K.-Ions}}$$

das Achsenverhältnis für das K.-Ion bestimmen können.

Würde man — in diesem Punkte von der Lindemann'schen Theorie abweichend — z. B. dem Wasserstoff-Ion Kugelform zusprechen, für das Kalium- und Natrium-Ion aber die erwähnte Voraussetzung beibehalten, daß sie die Gestalt von verlängerten Rotationsellipsoiden besitzen, so werden wir wieder aus den Verhältnissen der Ionengeschwindigkeiten Werte für die Achsenverhältnisse der K.- und Na.-Ionen berechnen können, die von den auf die erste Art berechneten Werten verschieden sein werden.

Wir werden die Berechnung für jede dieser beiden Voraussetzungen ausführen, und es werden sich bei der ersten Voraussetzung (Zn.-Ion kugelförmig gedacht) die Verhältnisse der kleinen zur großen Achse, wie folgt, ergeben:

für K.: 0,58,
für Na.: 0,92.

Auf Grund der zweiten Voraussetzung (H.-Ion kugelförmig gedacht) ergibt die Berechnung dieses Achsenverhältnisses:

für K.: 0,62,
für Na.: 0,96.

Wir teilen diese Resultate in der Hoffnung mit, daß durch die Einsetzung dieser Werte in die für die Spektrallinien von verlängerten Rotationsellipsoiden nach Lindemann geltenden Gleichungen die numerische Berechnung der den Spektrallinien entsprechenden Wellenlängen ermöglicht und ein Vergleich mit der Erfahrung vorgenommen werden kann.

a) Der Widerstand, den ein Ion von der Gestalt eines verlängerten Rotationsellipsoides bei der Bewegung in der Richtung der Rotationsachse erleidet.

Wir nehmen den Mittelpunkt des Ellipsoides zum Anfangspunkte, die Rotationsachse zur x-Achse, a sei die große, b die kleine Halbachse des Ellipsoides, dann ist bei unseren Voraussetzungen der Widerstand, den das Ellipsoid bei einer Bewegung mit der Geschwindigkeit v in der Richtung der x-Achse erfährt:

$$W = \text{const.}\, v \cdot \int_0^a \left(\frac{d\,y}{d\,s}\right)^2 \cdot y\, d\,s,$$

wenn wir unter $d\,s$ ein Bogenelement der Meridiankurve verstehen, oder:

$$W = \text{const.}\, v \cdot \int_0^a \frac{y\,y'^2}{\sqrt{1 + y'^2}}\, d\,x,$$

wobei wir

$$y = \frac{b}{a}\sqrt{a^2 - x^2}$$

zu setzen haben. Nun ist:

$$y' = -\frac{b}{a}\,\frac{x}{\sqrt{a^2 - x^2}},$$

$$\sqrt{1 + y'^2} = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{a^4 - (a^2 - b^2)\,x^2}{a^2 - x^2}},$$

somit:

$$W = \text{const.}\, v \cdot \frac{b^3}{a^2}\int_0^a \frac{x^2}{\sqrt{a^4 - e^2\,x^2}}\, d\,x,$$

wenn wir noch die Abkürzung:

$$e = \sqrt{a^2 - b^2}$$

einführen.

Das Integral ist leicht auszuwerten; es ist das unbestimmte Integral:

$$\int \frac{x^2}{\sqrt{a^4 - e^2 x^2}}\, d\,x = \frac{1}{2}\frac{a^4}{e^3} \arcsin \frac{e\,x}{a^2} - \frac{1}{2}\frac{x}{e^2}\sqrt{a^4 - e^2 x^2} + \text{const.},$$

somit:

$$W = \text{const. } v \cdot \frac{1}{2}\left[\frac{b^3 a^2}{e^3} \arcsin \frac{e}{a} - \frac{b^4}{e^2}\right].$$

Der Fall:

$$e = 0, \quad b = a,$$

d. i. der Fall der Kugel, bedarf einer besonderen Behandlung, es folgt in diesem Falle:

$$W = \text{const. } v \cdot \frac{b^3}{a^2}\int_0^a \frac{x^2}{a^2}\, d\,x = \text{const. } v \cdot \frac{1}{3}\, a^2.$$

b) Berechnung von Achsenverhältnissen mit Hilfe der Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und der Äquivalentgewichte.

Wir werden jetzt zwei Ionen vergleichen unter der Voraussetzung, daß das eine Ion die Gestalt einer Kugel, das andere die Gestalt eines verlängerten Rotationsellipsoides hat. Die Kugel habe den unbekannten Radius a_0, das Rotationsellipsoid die Halbachsen a und b $(a > b)$; die Wanderungsgeschwindigkeit des kugelförmigen Ions sei: I_0, die des anderen Ions: I; das dem kugelförmigen Ion entsprechende Äquivalentgewicht sei: G_0, das dem anderen Ion entsprechende Äquivalentgewicht: G. Dann bestehen die Gleichungen:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{W}{W_0} = \frac{3}{2}\frac{a^2}{a_0^2}\left[\frac{b^3}{e^3} \arcsin \frac{e}{a} - \frac{b^4}{a^2 e^2}\right],$$

$$\frac{G_0}{G} = \frac{a_0^3}{a^2 b}.$$

Es ergibt sich somit durch Elimination des unbekannten Kugel-Radius a_0:

$$\left(\frac{I_0}{I}\right)^3 \cdot \left(\frac{G_0}{G}\right)^2 = \frac{27}{8}\frac{a^2}{b^2}\left[\frac{b^3}{e^3} \arcsin \frac{e}{a} - \frac{b^4}{a^2 e^2}\right]^3 = \psi\left(\frac{b}{a}\right).$$

Auf der rechten Seite steht eine bloße Funktion von $\frac{b}{a}$, auf der linken Seite eine experimentell bestimmbare Zahl, wir können somit aus dieser Gleichung die Unbekannte $\frac{b}{a}$ für ein Ion berechnen, dem wir die Gestalt eines verlängerten Rotationsellipsoides beilegen, indem wir es mit einem Ion vergleichen, dem wir Kugelgestalt zuerteilen.

Wir werden jetzt zunächst, einer Vermutung Lindemanns folgend, das Zn.-Ion als Kugel annehmen und dem Na.-Ion die Gestalt eines verlängerten Rotationsellipsoides beilegen.

Dann ist:[1])

$$\frac{I_0}{I} = \frac{26}{38,3}, \qquad \frac{G_0}{G} = \frac{32,7}{23,05},$$

$$1. \quad \psi\left(\frac{b}{a}\right) = 0,630.$$

Indem wir in gleicher Weise das K.-Ion als verlängertes Rotationsellipsoid annehmen und mit dem Zn.-Ion vergleichen, haben wir:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{26}{60,7}, \qquad \frac{G_0}{G} = \frac{32,7}{39,15},$$

$$2. \quad \psi\left(\frac{b}{a}\right) = 0,0548.$$

Nehmen wir dagegen das Wasserstoff-Ion als Kugel an und vergleichen mit ihm das als verlängertes Rotationsellipsoid vorausgesetzte Na.-Ion, so folgt:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{293}{38,3}, \qquad \frac{G_0}{G} = \frac{1}{23,05},$$

$$3. \quad \psi\left(\frac{b}{a}\right) = 0,843,$$

1) Wir entnehmen die Zahlen den „Grundzügen der Elektrochemie" von R. Lüpke (S. 62).

und wenn wir mit dem Wasserstoff-Ion das K.-Ion vergleichen, so erhalten wir:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{293}{60{,}7}, \qquad \frac{G_0}{G} = \frac{1}{39{,}15},$$

$$4. \quad \psi\left(\frac{b}{a}\right) = 0{,}0734.$$

Wir haben für eine Anzahl von Werten $\frac{b}{a}$ die zugehörigen ψ Werte berechnet, und man kann aus der nachfolgenden Tabelle leicht die den ψ Werten 1.—4. entsprechenden Werte von $\frac{b}{a}$ berechnen.

Es folgt, wenn wir das Zn.-Ion als Kugel zu Grunde legen:

$$\text{für Na.:} \quad \frac{b}{a} = 0{,}92,$$

$$\text{für K.:} \quad \frac{b}{a} = 0{,}58,$$

wenn wir das Wasserstoff-Ion als Kugel zu Grunde legen:

$$\text{für Na.:} \quad \frac{b}{a} = 0{,}96,$$

$$\text{für K.:} \quad \frac{b}{a} = 0{,}62.$$

Wenn wir bedenken, daß die Angaben für die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, wie sie experimentell bestimmt worden sind, leicht Fehler von einigen Prozent enthalten können, dürfen wir mit einiger Sicherheit sagen, daß bei unseren Voraussetzungen für Na. auf ein Achsenverhältnis:

$$\frac{b}{a} = 0{,}92, \qquad \frac{e}{a} = \frac{2}{5},$$

für K. auf ein Achsenverhältnis:

$$\frac{b}{a} = 0{,}60, \qquad \frac{e}{a} = \frac{4}{5}$$

geschlossen werden kann.

Tabelle der ψ Werte.

$\frac{b}{a}$	$\frac{e}{a}$	$\psi\left(\frac{b}{a}\right)$
0	1	0
$\frac{1}{2} = 0{,}5$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}$	$0{,}0223$
$\frac{9}{16} = 0{,}5625$	$\frac{5}{16}\sqrt{7}$	$0{,}0450$
$\frac{2}{11}\sqrt{10} = 0{,}575$	$\frac{9}{11}$	$0{,}0495$
$\frac{3}{5} = 0{,}6$	$\frac{4}{5}$	$0{,}0630$
$\frac{5}{8} = 0{,}625$	$\frac{1}{8}\sqrt{39}$	$0{,}0793$
$\frac{3}{4} = 0{,}75$	$\frac{1}{4}\sqrt{7}$	$0{,}2177$
$\frac{7}{8} = 0{,}875$	$\frac{1}{8}\sqrt{15}$	$0{,}4816$
$\frac{9}{10} = 0{,}9$	$\frac{1}{10}\sqrt{19}$	$0{,}5790$
$\frac{1}{5}\sqrt{21} = 0{,}916$	$\frac{2}{5}$	$0{,}6322$
$\frac{1}{4}\sqrt{15} = 0{,}968$	$\frac{1}{4}$	$0{,}8570$
1	0	1