Messung der Temperatur-Abhängigkeit der Brown-Zsigmondyschen Bewegung.

Von

M. SEDDIG.

Mit 9 Figuren im Text.

Über Erscheinungen und Erklärungsversuche der Brown-Zsigmondyschen Bewegungen.

In vorliegender Arbeit soll über die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ berichtet werden.¹

Unter Brownscher Bewegung versteht man die bereits 1827 von dem Botaniker BROWN² beobachtete spontane, äußerst rasche, zitternde Bewegung von sehr kleinen, mikroskopisch eben noch sichtbaren Teilchen, die in einer Flüssigkeit eingebettet sind.

Seit einiger Zeit wird diese Brownsche Bewegung als Brownsche Molekularbewegung bezeichnet. ZSIGMONDY jedoch beobachtete als erster diese Bewegungen auch an den Teilchen kolloidaler Lösungen, also an Teilchen, deren Größen den Moleküldimensionen bedeutend näher liegen, als dies bei den von BROWN beobachteten der Fall war. Aus diesem Grunde wäre es wohl angebracht, wenn in Zukunft diese Bewegungserscheinungen die BROWN-ZSIGMONDYSche bezeichnet werden, wie dies bereits von R. LORENZ³ getan wurde.

Diese zitternden Bewegungen erfolgen vollkommen spontan und bleiben beliebig lange in gleicher Weise bestehen. An einem Präparate beobachtete Verf. diese Bewegungen noch nach ca. $1\frac{3}{4}$ Jahren in unveränderter Deutlichkeit.

Derartige Bewegungen sind jedoch nicht auf Teilchen fester Körper beschränkt; auch genügend kleine Gasbläschen, die sich in einer Flüssigkeit befinden, können die gleiche Erscheinung zeigen und ebenso lassen Flüssigkeitströpfchen, die in einer mit ihnen nicht mischbaren Flüssigkeit lagern, die Brownschen Bewegungen

¹ Diese Publikation enthält mit einigen Zusätzen und Ergänzungen die wesentlichsten Teile der im Dezember 1907 als Habilitationsschrift der Akademie Frankfurt a. M. eingereichten Arbeit; vgl. auch Marburger Sitzungsber. 1907, S. 182. *Physik. Zeitschr.* 9 (1908), 465.

² BROWN, *Pogg. Ann.* 14 (1828), 294.

³ R. LORENZ, *Literaturblatt der Frankf. Ztg.*, 15. Jan. 1911.

erkennen, wie z. B. die Öltröpfchen im Saft mancher Euphorbiaceen usw.

Zur Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung, die durch ihre Allgemeinheit und Beständigkeit auffallend ist, wurde von den verschiedensten Autoren eine große Reihe theoretischer und experimenteller Untersuchungen angestellt.¹

Am häufigsten und bequemsten zu beobachten sind diese Bewegungen an Suspensionen, also an Aufschwemmungen fester Teilchen in einer Flüssigkeit; daher benutzten fast alle Autoren derartige Präparate.

Übereinstimmend fanden zunächst alle Beobachter, daß ganz allgemein jede beliebige, in eine Flüssigkeit eingebettete Substanz diese Bewegungen zeigt, sobald deren Teilchen von genügender Kleinheit sind. Die Bewegungen sind dabei um so lebhaftere, je kleiner der Teilchendurchmesser ist. Bei Partikeln von mehr als 0.005 mm Durchmesser werden die Bewegungen kaum mehr konstatierbare.

Die Art der suspendierten Flüssigkeit ist, wie ebenfalls die früheren Beobachter in der Mehrzahl erkannten, nur insofern von Einfluß, als in Medien von größerer innerer Reibung die Bewegungen langsamer erfolgen als in weniger zähen. — Meist wurden diese Bewegungen in Wasser, Alkohol und Glyzerin beobachtet.

Um das Zustandekommen der Brownschen Bewegungen zu erklären, sind sehr viele, aber meist nicht befriedigende Deutungsversuche gemacht worden, nachdem festgestellt war, daß äußere Ursachen, wie Erschütterung, Verdunstung, Konvektionsströmung usw. nicht die Ursache sein konnten. BROWN selber versuchte keine spezielle Erklärung zu geben. Um einige der häufigst versuchten Deutungen anzuführen,² sei erwähnt, daß man diese Bewegungen auffaßte als Folge des Ausgleiches von Konzentrationsunterschieden in der Flüssigkeit; oder als Folge langsamer Lösungsvorgänge der Teilchen in der Flüssigkeit, wobei mechanische Reaktionskräfte auftreten sollten, ganz analog wie bei dem auf der Wasseroberfläche beweglichen Stück Kampfer. Auch sollten sie „Radiometer“-ähnliche Bewegungen sein, veranlaßt durch Licht- oder Wärmestrahlen, usw.

Die bequemsten Erklärungsversuche nahmen „spezifische“ Kräfte an.

¹ Vgl. die zusammenfassende Aufstellung auf S. 384.

² Eine ausführlichere und zusammenfassende Darstellung gab: M. von SMOLUCHOWSKI, *Ann. Phys.* **21** (1906), 756.

Allen diesen Annahmen widersprechen jedoch große Reihen von Tatsachen; z. B. das Vorhandensein derartiger Bewegungen auch in den Flüssigkeiten von Gesteinseinschlüssen, in denen also längst alle Reaktionen zum Ablauf gekommen sein müssen; ferner die Bewegungen vollkommen unlöslicher Stoffe, wie Diamant; weiterhin, die Fortdauer der Bewegungen auch dann noch, wenn das Präparat wochenlang im Dunkeln aufbewahrt war, usw.

Die plausibelste Erklärung dieser Bewegungserscheinungen gab zuerst CHR. WIENER,¹ dem sich GOUY, EXNER und andere Autoren anschlossen.

Der Gedankengang ist dabei kurz folgender:

Nach der kinetischen Wärmetheorie hat man anzunehmen, daß die Flüssigkeitsmolekeln fortwährend lebhaftes Oszillationen und Vibrationen vollführen; in diese Menge vibrierender Flüssigkeitsmolekeln sind nun die äußerst kleinen Teilchen eingebettet und bekommen Anstöße von den rings herum befindlichen, vibrierenden Flüssigkeitsmolekeln. — Stellen wir uns die eingebetteten Teilchen relativ sehr groß gegenüber den Flüssigkeitsmolekeln vor, so ist zu erwarten, daß in gleichen Zeiten praktisch stets gleich viele Molekeln von der einen, wie von der entgegengesetzten Seite gegen das Teilchen prallen; die durch den Anstoß erzeugten Druckkräfte sind dann auf beiden Seiten entgegengesetzt gleich groß, und das Teilchen bleibt in Ruhe. Sind dagegen die eingestreuten Teilchen relativ nur wenig größer als die Flüssigkeitsmolekeln, dann ist die Zahl der Anpralle eine bedeutend kleinere und damit auch die Wahrscheinlichkeit eine sehr kleine, daß von jeder Seite in jedem Augenblick immer gleich viele Molekeln auf das Teilchen treffen. In diesem Falle kommt es vor, daß bald auf der einen, bald auf der anderen Seite eine überwiegende Anzahl von Molekeln entgegenstößt und das Teilchen in Richtung der zahlreicheren Stöße treibt. Solche Ungleichheiten des Anpralles auf entgegengesetzten Seiten gibt es aber in jedem Augenblick in anderer Richtung, so daß das Teilchen bei seinen Bewegungen eine Zickzackbahn beschreibt — ganz ähnlich wie z. B. der Fußball unter den Stößen der beiderseitigen Spieler.

Ist diese hier wiedergegebene Deutung des Vorganges richtig, dann muß die Lebhaftigkeit der Teilchenbewegung eine exakte

¹ CHR. WIENER, Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbarflüssigen Körperzustandes und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molekularbewegungen; *Pogg. Ann. d. Phys.* 118 (1863), 79.

Temperaturabhängigkeit zeigen. Denn nach der kinetischen Wärmetheorie ist „höhere Temperatur“ der Flüssigkeit nichts anderes als gesteigerte Molekularbewegung. Befinden sich also die suspendierten Teilchen in einer Flüssigkeit von hoher Temperatur, so erhalten sie lebhaftere Impulse von den Flüssigkeitsmolekeln und somit eine entsprechend größere Bahngeschwindigkeit.

Eine experimentelle Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dieser Bewegungen muß demnach imstande sein, die Zulässigkeit des eben wiedergegebenen Erklärungsversuches zu entscheiden und damit zugleich ein gewichtiges Argument für oder gegen die molekular-kinetische Auffassung der Wärme zu geben.

Derartige Überlegungen führten dazu, eine Messung der Temperaturabhängigkeit der BROWNSchen Bewegungen zu versuchen, und zwar womöglich nach einer objektiven Methode. In Angriff genommen wurden diese Versuche auf Veranlassung des Herrn Prof. RICHARZ bereits zu Anfang des Jahres 1904; und zwar besonders angeregt durch die Beobachtungen in dem damals noch neuen Ultramikroskop, in welchem die kolloidalen Silber- usw. Teilchen in besonderer Deutlichkeit die Bewegungen zeigten. — Der Abschluß dieser Versuche zögerte sich hinaus, vornehmlich aus Mangel an den hierfür erforderlichen mikroskopischen und anderen Apparaten, welche aus den Beständen des Marburger Institutsfonds nicht anschaffbar waren. Sie wurden aber im Laufe der Zeit von den Marburger Institutsdirektoren Herrn Prof. Dr. F. SCHENCK, Geheimrat ZINCKE und SCHMIDT, sowie Prof. Dr. RUPP in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Nachdem schon seit längerem die experimentelle Untersuchung im Gange war, erschien 1905 eine wichtige theoretische Abhandlung von A. EINSTEIN¹: „Über die von der molekularkinetischen Theorie geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.“

In dieser Arbeit spricht EINSTEIN die Vermutung aus, daß die von ihm theoretisch gefundenen Bewegungen identisch sind mit den längst bekannten BROWNSchen. Einen Entscheid hierüber vermochte EINSTEIN jedoch nicht zu geben, da die ihm erreichbaren Angaben über die BROWNSchen Bewegungen recht ungenaue waren. Als die Größe der Verrückung, die ein in einer Flüssigkeit suspendiertes

¹ A. EINSTEIN, *Ann. d. Phys.* [4] 17 (1905), 549—560

Partikelchen während einer bestimmten Zeit erfährt, gibt er folgenden Ausdruck:

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi \kappa \cdot P}},$$

worin bedeuten:

- λ_x die GröÙe der Verrückung eines Teilchens während einer bestimmten Zeit t ,
- R die Gaskonstante,
- T die absolute Temperatur,
- N die Zahl der im Grammmolekül enthaltenen wirklichen Moleküle,
- κ die innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit,
- P der Radius der (kugelförmig angenommenen) suspendierten Teilchen.

Dieser Ausdruck, der eine exakte Temperaturabhängigkeit der Verrückungen der Teilchen formuliert, vereinfacht sich bedeutend, wenn nur eine ganz bestimmte Suspension von gleichförmiger KorngröÙe angenommen und die Verrückungen bei verschiedenen Temperaturen jedesmal während einer gleich langen Zeitdauer betrachtet werden sollen.

Wegen des Konstantwerdens der übrigen GröÙen reduziert sich dann der Ausdruck auf folgenden:

$$\lambda_x = \sqrt{\frac{T}{\kappa}},$$

d. h., die GröÙen der Verrückungen sind unter im übrigen konstant gehaltenen Verhältnissen direkt proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional der Wurzel aus der inneren Reibung der betreffenden Flüssigkeit der betreffenden Temperatur.

Mit vorliegender Arbeit soll eine experimentelle Kontrolle dieses Ausdruckes gegeben werden.

Bisherige Messungen der Temperaturabhängigkeit.

Während die meisten der in vorstehender Zusammenstellung genannten Autoren die BROWNSchen Bewegungserscheinungen qualitativ betrachteten, haben S. EXNER, G. CANTONI, F. EXNER und, neuerdings, THE SVEDBERG, messende Versuche angestellt.

Die Messungen geschahen meist durch Abschätzen der Oszillationen mittels Okularmikrometer, also nach einem ganz subjek-

tiven Verfahren. F. EXNER suchte eine gröfsere Zuverlässigkeit der erhaltenen Werte dadurch zu erreichen, dafs er die beweglichen Teilchen mit dem Auge durch das Mikroskop verfolgte und gleichzeitig deren Bahnen mit Hilfe eines mikroskopischen Zeichenapparates auf einer beruften Platte markierte; die so erhaltenen, minimalen Zickzackkurven wurden vergrößert und ausgemessen; es ergaben sich dabei Werte, die wohl eine Temperaturabhängigkeit zeigten, von den theoretischen jedoch außerordentlich stark abwichen. Schuld an diesen Abweichungen mögen, wie es bereits EXNER selbst angibt, zu einem Teil die Beobachtungsfehler sein, da es ganz unmöglich ist mit der relativ trägen zeichnenden Hand den ungemein raschen Bewegungen zu folgen; andernteils werden sich aber auch bei den relativ langen Beobachtungszeiten Störungen durch Strömungen geltend gemacht haben.

THE SVEDBERG, der diese Bewegungen an Kolloiden im Ultramikroskop neuerdings untersuchte, liefs die betreffende Flüssigkeit in langsamem Strome durch das Gesichtsfeld passieren und beobachtete dann die maximalen Amplituden der Teilchen von der Strömungsrichtung, während er sie gleichzeitig mittels Okularmikrometer abschätzte. Seine so erhaltenen Werte sind erheblich gröfser, als die nach EINSTEIN zu erwartenden; als Grund für diese Abweichung wird wohl der gleiche, wie der eben genannte, zu nehmen sein.

Messung der Temperaturabhängigkeit der Brownschen Bewegungen mittels objektiver Methoden.

Nach den bisherigen unsicheren Ergebnissen der subjektiven Methoden, sollte eine objektive versucht werden. Als solche konnte nur das photographische Verfahren in Frage kommen.

Naheliegend war es zu versuchen, die beweglichen Teilchen, die im Ultramikroskop als leuchtende Punkte erscheinen, auf einer ruhenden photographischen Platte während einer gewissen Zeit (etwa 1 Sekunde) zu photographieren; die leuchtenden, sich bewegendenden Punkte müfsten dann auf der Platte schwarze Linien aufzeichnen, die dem während dieser Zeit in horizontaler Richtung zurückgelegten Wege entsprechen; die Längen der in gleichen Zeiten, aber bei verschiedenen Temperaturen, erhaltenen Kurven müfsten dann in dem von der Theorie geforderten gegenseitigen Verhältnis stehen. — Alle Versuche nach dieser prinzipiell äußerst einfachen Methode

schlugen jedoch fehl wegen der Lichtschwäche des ultramikroskopischen Bildes.

Ferner wurde versucht, die an feinsten Teilchen statthabende Depolarisation von polarisiertem Lichte zu verwerten; zu diesem Zwecke wurde das Präparat unter das Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols gebracht; in dem im übrigen dunklen Gesichtsfelde erscheinen dann die Teilchen als helle Pünktchen; — aber auch diese Anordnung war zu lichtschwach.

Kinematographische Methode.

Nach dem Fehlschlagen der vorigen Methoden wurde versucht, die Bewegungen durch ein gewöhnliches Mikroskop (durch welches sich fast beliebige Lichtintensitäten hindurchschicken lassen) kinematographisch zu verfolgen. Die experimentelle Anordnung bei dieser Methode, welche die ersten Resultate ergab, soll im folgenden kurz angegeben werden; denn diese Methode dürfte noch für weitere Aufgaben mikroskopisch-kinematographischer Aufnahmen Verwendung finden können, besonders in Verbindung mit der gleichzeitigen exakten Zeitregistrierung, die hier benutzt wurde und eine noch weiter steigerungsfähige Genauigkeit hat.

Die Apparatanordnung ist folgende (vgl. Fig. 1).

Das Licht einer intensiven Lichtquelle (20 Amp.-Bogenlampe) wird durch die Linsen C_1 und C_2 konvergent gemacht und nach

Fig. 1.

Passieren eines Wasserkastens, der als Wärmefilter dient, mittels einer weiteren Linse C_3 auf den Mikroskopspiegel geworfen. Da meist keine besondere photographische Mikroskopoptik vorhanden ist, bei welcher also optische und chemische Achromasie möglichst vereinigt wären, so muß das Licht zur Erzielung scharfer Bilder monochromatisch gemacht werden; am einfachsten geschieht dies durch Einschalten eines planparallelen Glastroges Z (zwischen C_3 und Mikroskopspiegel), der mit einer nur das Gelbgrün hindurchlassenden Flüssigkeit gefüllt ist; z. B. der sogenannten ZERTNOWschen Lösung.¹

Von dem Mikroskop her kann das Licht durch einen Balgtubus einmal auf ein in dem lichtdichten Kasten K befindliches totalreflektierendes Prisma P treffen und von diesem weiter zur Mattscheibe M gelangen. Andererseits können die Strahlen auch direkt, nachdem das auf einem Schlitten angebrachte Prisma zur Seite geschoben ist, zum Kinematographen und dessen freier Filmfläche B gelangen. Bei dieser Anordnung ist die Mattscheibe so eingestellt, daß die optische Weglänge vom Mikroskopobjektiv bis zur Mattscheibe genau ebenso groß ist, wie bis zur Filmfläche; d. h.: erscheint das Bild auf der Mattscheibe scharf, so muß es auch auf dem Aufnahme film scharf erscheinen.

Diese Anordnung ist bei Verwendung sehr starker Vergrößerungen sehr von Vorteil, da sie es gestattet, noch ganz direkt vor der Aufnahme die Scharfeinstellung des Bildes zu kontrollieren; denn bei den hohen Vergrößerungen und besonders bei der Benutzung von Immersionsobjektiven bewirken die geringsten Änderungen im Präparat, wie Verdunstung, Erwärmung usw., oft beträchtliche Änderungen der Bildschärfe.

Mittels obiger Apparatur gelangen kinematographische Aufnahmen von über 4000fach linear mit genügender Schärfe. Benutzt wurde dabei ein Projektionsokular, in welchem ein Mikrometernetz eingesetzt war, welches sich gleichzeitig mit auf den Film projizierte und Lageänderungen der Teilchen deutlich erkennen und messen liefs. Durch dies gleichzeitige Hineinprojizieren feststehender Linien wurden die Fehler vermieden, die durch die Vibrationen des Kinematographen entstehen konnten, die also eventuell gar nicht vorhanden gewesene Verrückungen vorgetäuscht hätten.

¹ 160 g Kupfernitrat.

40 g Chromsäure.

250 g Wasser.

Für die vorliegende Aufgabe der Messung der Brownschen Bewegungen war es ein unbedingtes Erfordernis, die Zeitintervalle, in denen die Einzelaufnahmen im Kinematographen erfolgten, genau zu kennen. Diese Intervalle einfach aus der Rotationsgeschwindigkeit des Mechanismus abzuleiten, erschien nicht zuverlässig genug; denn nur schwer ist ein derartiger Apparat in gleichmäßigem Gange zu halten.

Eine außerordentlich exakte Zeitregistrierung gelang in folgender Weise:

In den Kinematographen ist eine elektrische Kontaktvorrichtung eingebaut, die mit dessen Momentverschluss in mechanischer Verbindung steht und die jedesmal dann einen elektrischen Stromkreis schließt, wenn eben eine Aufnahme geschehen ist. Dieser Stromstofs fließt in die Primärspule eines kräftigen Induktoriums und erregt in dessen Sekundärspule einen Induktionsstrom. Dieser Strom wird nun zu der metallischen Spitze *S* einer elektromagnetischen Stimmgabel geführt, die auf einer rotierenden beruften Trommel *T* fortwährend ihre Kurven aufzeichnet; von *S* aus schlägt also jedesmal (nach erfolgtem Kontakt im Kinematographen) ein Funke durch die Rufsschicht in die Trommel und hinterläßt in der Ruffläche eine erkennbare Marke. Um das Intervall zweier Aufnahmen zu finden, ist es nun nur nötig, die Zahl der zwischen den beiden Funkenstellen gelegenen Wellen zu zählen und aus der bekannten Schwingungszahl der Stimmgabel das zeitliche Intervall zu berechnen. Zur besseren Sichtbarmachung der einzelnen Funkenmarken bestreicht man zweckmäßig das zu berufsende Papier beiderseitig mit Jodkalium-Stärkekleister, den man trocknen läßt; beim Funkendurchgang findet dann eine sehr deutliche Blaufärbung der betreffenden Stelle statt. Ebensogut kann zum Berufen gewöhnliches photographisches Zelloidinpapier Verwendung finden; in seiner Silberschicht zeichnet sich ebenfalls die Funkenstelle deutlich ab. Die Verwendung von beruften, photographischen Papier auf der Registriertrommel ermöglicht ein einfaches Fixieren der Kurven dadurch, daß man die berufte und beschriebene Trommel dem hellen Tageslichte aussetzt; an den gezeichneten, also von Ruß befreiten Stellen schwärzt sich das Papier, während es an den anderen unverändert bleibt. Wird danach die übrige Rufsschicht entfernt, so erscheinen die gezeichneten Kurven als dunkle Linien auf hellem Grunde, die sich in gewöhnlicher photographischer Weise fixieren lassen.

Diese kinematographische Methode, die selbst bei ca. 3000facher Vergrößerung noch etwa 25 Aufnahmen pro Sekunde erlaubte, gab, wie bereits erwähnt, einige brauchbare Resultate; aber die Werte zeigten oft ganz unmotiviert, plötzliche Abweichungen; es lag dies aber nur an der etwas primitiven Konstruktion des benutzten Kinematographen, bei dem die photographische Filmschicht während der betreffenden Aufnahme oft nicht in Ruhe blieb, sondern sich infolge von Dehnung und Zerrung irgendwie bewegte.

Mit einem vollkommeneren Kinematographen dürfte aber diese eben beschriebene Anordnung noch für mancherlei Zwecke gut brauchbar sein.

Ultramikroskopische Methode.

Als definitive, zum Ziele führende Methode konnte schließlich die ultramikroskopische benutzt werden, unter Verwendung einer sehr lichtstarken Anordnungen (vgl. S. 372). Erwähnt sei hier, daß diese Anordnung es z. B. gestattete (bei Benutzung einer 15 Amp.-Bogenlampe) noch Momentaufnahmen in $\frac{1}{60}$ und weniger Sekunde bequem zu machen.

Vorversuche nach der bereits auf S. 365 angedeuteten Methode, bei welcher das leuchtende Teilchen seine Bahn auf einer feststehenden Platte während einer bestimmten Zeit aufzeichnet, gaben wohl gut ausmeßbare Bahnen — die erhaltenen Werte waren jedoch bedeutend größere, als die erwarteten theoretischen; und zwar waren die Abweichungen um so beträchtlichere, je längere Belichtungszeiten gewählt waren. Diese Abweichungen erklären sich einfach daraus, daß während dieser Belichtungen durch Absorption der Strahlung eine beträchtliche Erwärmung des Präparates stattfindet, die sich nur schwer exakt messend verfolgen läßt.

α) Prinzip der definitiven Methode.

Um die schädliche Erwärmung des Präparates durch Strahlungsabsorption nach Möglichkeit zu verhindern, wurde prinzipiell nach folgender Methode verfahren (vgl. Fig. 2): In das vertikal stehende Ultramikroskop, welches mit einem mikrophotographischen Apparat PP^1 in Verbindung steht, werden durch eine automatische Verschlussvorrichtung (F) für jede Aufnahme auf der bei PP^1 befindlichen Platte zwei Lichtblitze von einer Bogenlampe B her hineingeworfen. Beide Lichtblitze folgen jedesmal in einem Intervall von 0.1 Sekunde aufeinander. Von jedem beweglichen Teilchen

zeigt die Platte dann zwei Abbildungen, die um eine kleine Strecke (die der Lageänderung des Teilchens während dieser Zeit entspricht) voneinander entfernt sind. Die in das Präparat gelangende Strahlung ist also auf ein Minimum reduziert, da nur die Anfangs- und die Endlage der in dieser Zeit von 0.1 Sekunde beschriebenen Bahn

Fig. 2.

durch einen kurzen Lichtblitz markiert werden. — Eine direkte Wärmezustrahlung wird durch den zwischengeschalteten Wasserkasten *W* so gut wie vollkommen zurückgehalten.

Diese Aufnahmen wurden für ein und dieselbe Suspension bei den verschiedensten Temperaturen wiederholt und dabei dann jedesmal die den betreffenden Temperaturen zukommenden Größen der Lageänderung objektiv erhalten, deren Werte mit den nach der EINSTEINSchen vereinfachten Formel (vgl. S. 364)

$$\lambda_x = \sqrt{\frac{T}{K}}$$

berechneten, zu vergleichen waren.

Soweit das Prinzipielle der Methode, deren experimentelle Einzelheiten im folgenden Abschnitt angegeben werden.

β) Experimentelle Einzelheiten.

1. Ultramikroskopische Vorrichtung.
2. Vorrichtung zur:

a) Belichtung	}	des Präparates.
b) Erhitzung		
c) Temperaturbestimmung		
3. Herstellung der Suspensionen.
4. Methode der Ausmessung der Platten.

1. Ultramikroskopische Vorrichtung mit unsymmetrischer Blende im Objektiv.

Von einem schräg unter dem Mikroskoptisch befindlichen Hohlspiegel RR' (vgl. schematische Fig. 3) Äquivalentbrennweite werden die Strahlen einer nicht zu ausgedehnten Lichtquelle zu einem scharfen Bildchen innerhalb der dünnen Präparatschicht bei A vereinigt und gehen dann in der, aus der Figur erkenntlichen, Weise weiter, bis sie auf eine bei BC befindliche Blende auftreffen. Von dem durch den Spiegel hineinprojizierten Lichte kann also nichts direkt zur Beobachtung gelangen; das Gesichtsfeld erscheint daher dunkel, solange ein „optisch leeres“ Medium sich unter dem Mikroskope befindet. — Enthält das Präparat Teilchen, an denen eine Beugung statthaben kann, so gelangen von diesen Teilchen abgebeugte Strahlen durch den freien Raum CD hindurch zum Okular und zur Beobachtung.

Fig. 3.

Was die Form der Blende BC anlangt, so ist klar, daß eine Scheibe von der in Fig. 8 angedeuteten Gestalt und der Größe des diese Ebene schneidenden Zerstreuungskegels ausreichend ist; bequemer im Gebrauch ist jedoch eine Blende von

Fig. 4.

Fig. 5.

etwas größeren Abmessungen, weil dann geringe Abweichungen von der richtigen Justierung weniger leicht Störungen verursachen. Die

zweckmäßigste Lage und Form der Blende ergibt sich aus den jeweiligen Konstruktionsdaten des betreffenden Objektives.

Durch das Einsetzen dieser Blende wird freilich die Lichtstärke des Mikroskopobjektives etwas herabgesetzt, entsprechend der Querschnittsverkleinerung der freien Kreisfläche in Fig. 8 und 9. Dies ist jedoch von geringem Nachteile, weil genügende Intensitäten gebeugten Lichtes eintreten; trotz dieser Abblendung ist diese Anordnung ganz erheblich lichtstärker als die sonstigen.

Besonders zweckmäßig ist es natürlich, den Reflektorspiegel RR' von parabolischer Gestalt zu nehmen, weil dann eine exaktere Vereinigung aller Strahlen zu einem sehr kleinen Flammenbildchen bei A (der beobachteten Stelle) zu erreichen ist und weil dann auch gröfsere Spiegelaperturen, und dadurch gröfsere Beleuchtungsintensitäten möglich sind.¹

2. Vorrichtungen.

a) Zur Belichtung des Präparates.

Um für alle Aufnahmen die beiden aufeinander folgenden Lichtblitze stets mit genau gleichem Intervall zum Mikroskop gelangen zu lassen, wurde folgende einfache Vorrichtung benutzt (vgl. Fig. 3).

Ein Blendschirm von der in nebenstehender Figur angedeuteten Form und etwa 1 m Länge kann längs der vertikal gespannten Führungsdrähte F frei fallen. Die etwa 3 m langen, vertikalen Drähte befinden sich an der in Fig. 2 (auf S. 370) mit F bezeichneten Stelle, und zwar so, daß die Ebene beider Drähte senkrecht zur Richtung des Strahlenganges steht. In diesem Blendschirm (Fig. 3) befinden sich zwei Öffnungen, deren Gröfse und gegenseitiger Abstand so berechnet ist, daß beim freien Fall dieses Blendschirmes von einer bestimmten Höhe herab, jede Öffnung einen Lichtblitz von $\frac{1}{40}$ Sekunde Dauer hindurchläfst und beide Belichtungen in einem Intervall von $\frac{1}{10}$ Sekunde aufeinanderfolgen.

Fig. 6.

Soll z. B. eine derartige Doppelaufnahme gemacht werden, so ist der Blendschirm bis zu der ganz bestimmten Marke zu heben; in dieser Stellung trifft dann das Strahlenbündel auf die mit A und durch

¹ Ausgeführt wurde diese, bisher nicht publizierte Anordnung Anfangs 1905 von der Firma Dr. R. Krügener in Frankfurt a. M.

einen punktierten Kreis bezeichnete Fläche. Jetzt wird die photographische Platte in den Apparat eingesetzt und dem Mikroskop freigegeben.

Nach dem Lösen der Arretierung passieren dann die beiden Blendenausschnitte den Strahlengang, lassen die beiden Lichtblitze hindurch und bewirken die Doppelaufnahme auf der Platte. Gleich danach wird der Blendschirm durch einen Anschlag aufgehalten, so daß das mit *E* bezeichnete Flächenstück des Schirmes das Licht wieder abblendet, worauf die exponierte Platte zu entfernen ist.

Zur Vermeidung von störenden Erschütterungen von seiten des Fallmechanismus, war das Ultramikroskop mitsamt dem mikrophotographischen Apparat auf einer besonderen, an der Wand befestigten Konsole aufgestellt, während die übrige Apparatur sich ganz isoliert davor befand.

b) Vorrichtung zur Erhitzung des Präparates.

Für vorliegende Untersuchung mußte es darauf ankommen, die betreffenden Bewegungen bei möglichst differenten Temperaturen zu beobachten. So weit auch der Spielraum in dieser Richtung erscheint, so waren die wirklichen Grenzen doch recht enge.

Da bei der Auswertung der beobachteten Verrückungen jedesmal die innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit bei der Aufnahmetemperatur mit in Rechnung zu setzen ist, so kam von allen Flüssigkeiten eigentlich nur das Wasser in Betracht, da nur für dieses die Werte der inneren Reibung für eine relativ große Zahl von Temperaturen mit ziemlicher Genauigkeit festgelegt sind.

Somit ergab sich ganz von selbst als größtes Temperaturintervall dasjenige von 0—100°.

In Wirklichkeit wurden die Messungen nur bei 5.5 und 12.9°, Zimmertemperatur (17—20°) und bei 72.5, 89.9 und 90.1° ange stellt, weil für diese Temperaturen die Reibungskoeffizienten mit größter Genauigkeit angegeben sind (vgl. Tabellen LANDOLT und BÖRNSTEIN).

Die Erhitzung der Präparate auf diese relativ hohen Temperaturen von ca. 90° bot einige Schwierigkeiten. Das einfachste wäre freilich gewesen, in einem Thermostaten das Präparat zusammen mit dem Mikroskop auf die betreffende hohe Temperatur zu bringen; es war dies aber nicht angängig, weil die Kittung der Objektivlinsen sich dabei trüben konnte.

Die Erhitzung des Präparates liefs sich schliesslich durch folgenden Präparatsträger (vgl. Fig. 4 und 5) bequem erzielen:

Auf einer Glasplatte G G^1 sind zwei aus dünnstem Schablonenkupferblech hergestellte elektrische Stromzuleitungen K_1 und K_2 aufgekittet und am Ende durch eine dünne, breitgehämmerte Platindrahtschleife von etwa 4 mm Durchmesser verbunden. Dem Platin-

Fig. 7.

Fig. 8.

draht kann von K_1 und K_2 her ein regulierbarer elektrischer Heizstrom zugeführt werden. Auf diese Heizschleife werden einige Tropfen von möglichst klarem Paraffinöl gebracht, die das ganze Schleifeninnere und deren Umgebung ein paar Millimeter weit bedecken. Weiter kommt dann auf diese Paraffinölschicht ein relativ großes und sehr dünnes Deckglas D_1 (vgl. Fig. 5), welches weiterhin als eigentlicher Objektträger zu dienen hat. Denn auf dieses Deckglas D_1 wird die zu untersuchende Flüssigkeit S aufgebracht und mit einem kleinen Deckglas D_2 in gewöhnlicher Weise abgeschlossen.

Beim elektrischen Anheizen der Platindrahtschleife erwärmt sich zunächst die benachbarte und relativ dicke Paraffinschicht; von dieser aus geht dann die Erwärmung rasch durch das sehr dünne Deckglas D_1 zu der dünnen Präparatschicht S . Ein derartiges Heizen des Präparates erfolgt sehr zuverlässig und rasch; schon nach wenigen Minuten bildet sich bei konstant gehaltenem Heizstrom und bei Vermeidung äusseren Luftzuges usw. ein vollkommen stationärer Zustand aus, bei welchem das in der Mitte der Heizschleife befindliche Paraffinöl und die darüber befindliche Präparatstelle praktisch die gleiche Temperatur haben.

c) Temperaturbestimmung des Präparates.

Für die Temperaturbestimmung des Präparates konnte praktisch nur das Thermoelement in Frage kommen. Versuche, das Thermoelement direkt in das Präparat einzuführen, erwiesen sich als unzweckmäßig; denn selbst die auf das möglichste dünn gehämmerten Thermoelemente hatten immer noch eine zu beträchtliche Dicke, so daß in der nunmehr dicken Präparatschicht sehr störende Konventionsströmungen auftraten und das Dunkelfeld ein mangelhaftes wurde.

Die schließliche Ausführung war folgende: Die betreffende Lötstelle des Thermoelementes wurde in die Mitte der Platindrahtschleife, an die Stelle *Th* gebracht, maß also die Temperatur der Paraffinölschicht, die direkt unter dem im Mikroskop zu beobachtenden Präparatteil lag. Wegen der Dünnhcit des trennenden Deckglases war anzunehmen, daß die Präparattemperatur die gleiche, wie die der darunter befindlichen Paraffinölschicht sei, welche Annahme noch durch einen Kontrollversuch bestätigt wurde, bei dem gleichzeitig ein zweites Thermoelement in das Präparat und direkt über das erstere Thermoelement gebracht wurde; die Abweichung beider Angaben betrug weniger wie $\frac{1}{15}^{\circ}$ — womit eine für die Praxis vollkommen hinreichende Übereinstimmung bewiesen war.

Um die zweite Lötstelle vor Temperaturschwankungen nach Möglichkeit zu schützen, war sie in ein Petroleumbad, das sich in einem versilberten DEWARSchen Gefäße befand, geführt; ihre Temperaturen wurden an einem $\frac{1}{5}^{\circ}$ -Thermometer abgelesen. Die erhaltenen Thermostrome wurden an einem d'Arsonvalgalvanometer abgelesen, das in dem in Betracht kommenden Bereiche vollkommene Proportionalität der Ausschläge und der Temperaturunterschiede zeigte.

Präparatträger von der eben beschriebenen Art dürften sich wegen der leichten und zuverlässigen Handhabung auch für chemische, biologische usw. Untersuchungen praktisch verwenden lassen.

3. Art der Suspension.

Wie bereits zu Eingang dieser Arbeit erwähnt wurde, zeigen alle Körper, sofern sie sich in genügend feiner Verteilung in einer Flüssigkeit suspendiert befinden, die sogenannten BROWNSchen Bewegungen.

Für vorliegende Zwecke war es weniger wichtig Substanzen zu finden, deren Teilchen die lebhaftesten Bewegungen zeigen; vielmehr kam es darauf an, solche Stoffe zu haben, deren Teilchen von möglichst gleicher Korngröße zu erhalten sind, und die gleichzeitig gute ultramikroskopische Bilder geben.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß manche Stoffe wohl ein gutes Bild im gewöhnlichen Mikroskop, im Ultramikroskop dagegen nur ein wenig kontrastreiches, schlecht beobachtbares Bild geben.

Unter den zahllosen untersuchten Pulvern erwies sich für vorliegende Zwecke das Zinnoberpulver als das Bestgeeignete. Von ihm konnte eine Suspension von praktisch ganz gleichmäßiger Korngröße dadurch erhalten werden, daß eine Suspension von diesem Stoff in einem besonders hohen (40 cm) Becherglase während einer Woche der Sedimentation überlassen wurde; die nach dieser Frist von oben abpipettierte Flüssigkeit enthielt dann praktisch nur Teilchen einer einzigen Größe.

Mit dieser so erhaltenen Suspension wurden dann die sämtlichen messenden Versuche angestellt, so daß untereinander vergleichbare Versuchsreihen erhalten wurden. Diese Vorratssuspension, die vor mehr wie $\frac{3}{4}$ Jahr hergestellt wurde, blieb während der ganzen Zeit der Beobachtung stets von der gleichen Beschaffenheit und zeigte stets dasselbe kontrastreiche ultramikroskopische Bild.

Interessant ist die Beobachtung, die man an einem anderen Körper, der ebenfalls recht gleichmäßige Korngröße und gute Beweglichkeit zeigt, machen kann; und zwar an feinsten, suspensierten Rußpartikelchen („Lampenschwarz“). Frisch angesetzt zeigt eine derartige Suspension ein sehr kontrastreiches ultramikroskopisches Bild. Nach einigen Wochen oder, deutlicher, Monaten wird das ultramikroskopische Bild immer weniger kontrastreich und das Gesichtsfeld immer heller; es hat den Anschein, als wenn, durch die fortwährenden Karambolagen, von den ursprünglich relativ großen Teilchen, sehr kleine, „ultra“-ultramikroskopische abgesprengt sind; also Teilchen, die von solcher Kleinheit und Anzahl sind, daß kein eigentliches Beugungsbild, sondern nur eine diffuse, allgemeine Aufhebung des Gesichtsfeldes erzeugt wird.

4. Methode der Ausmessung.

Die Ausmessung der Platten, auf denen die einzelnen Punktpaare sich meist als recht scharfe Bildchen zeigten, wurde zunächst

mittels Komparator versucht; aber die exakte Einstellung des Ablesemikroskopes auf die genaue Mitte des abgebildeten Teilchens ist sehr schwer zu erreichen.

Mindestens von der gleichen Genauigkeit, aber bedeutend bequemer in der Anwendung, war das folgende Verfahren: Die auszumessenden Platten wurden mittels Projektionsapparat in etwa 20 facher (genau 20.3) Vergrößerung auf einen Karton entworfen und dort die Mittelpunkte der einzelnen Abbildungsscheibchen markiert, deren gegenseitige Abstände nachher direkt ausmeßbar waren.

Was nun die Vergrößerung betrifft, bei der die direkte Messung geschah, so ergibt sich (da die auf der photographischen Platte erhaltene Vergrößerung 1675fach linear betrug)

$$1675 \cdot 20.3 = 34002 \text{ linear.}$$

Die auf dem Schirme zu messenden Größen waren durchschnittlich 3—7 mm; also Größen, denen gegenüber die zu erwartenden Ablesefehler relativ kleine sein mußten.

Von jeder Aufnahmeplatte gelangte nur der mittlere Teil mit einer Kreisfläche von etwa 3 cm Durchmesser zur Ausmessung, da nur in dieser Ausdehnung das mikroskopische Bild ein genügend korrektes war.

γ) Resultate und Diskussion ihrer Abweichungen.

Die Werte, die nach dem im vorigen Abschnitt behandelten Verfahren auf den Platten erhalten wurden, geben Anfang und Ende der Bahn eines jeden Teilchens an, welches in der Zwischenzeit irgendwelche Zickzackbahn mit tausendfachen kleinen Richtungswechseln zurücklegte. Diese Werte sind aber kein direktes Maß für die Größen der wirklichen Verrückungen der Teilchen, da die Punktabstände auf der Platte nur Aufschluß geben über die Lageänderungen der Teilchen in horizontaler Richtung, während die Lageänderungen in Wirklichkeit nach allen möglichen Richtungen erfolgten. — Teilchen, die sich während des Aufnahmeintervalles in horizontaler Richtung bewegten, bilden sich auf der Platte mit großem Einzelbildabstand ab; Teilchen, die sich während dieses Intervalles in vertikaler Richtung bewegten, erscheinen überhaupt nicht getrennt.

Da sich nun die Teilchen in allen möglichen Richtungen durch das Präparat verschieben, so müssen auf der Platte auch alle mög-

lichen Punktabstände, von Null bis zu einem Maximalwert, vorkommen. Beistehende Fig. 6 veranschaulicht diese Verhältnisse; in ihr sind für ein Teilchen, welches sich von einer Anfangslage A zu einer Endlage E verschiebt, diese Verrückungen für eine Reihe äquidistanter Richtungen gezeichnet und ihre Projektionen auf die horizontale Beobachtungsebene HH^1 angegeben. Die Abschnitte AE_1 , AE_2 bis AE_9 auf der Horizontalen HH^1 entsprechen also den beobachteten Verrückungen und sind dem $\cos$ des jeweiligen Winkels

Fig. 9.

proportional, unter dem die wirkliche Verrückungsrichtung zur Horizontalebene geneigt ist.

Diese Verschiedenheit der Verrückungen auf den Einzelplatten bot für die direkte Benutzung der erhaltenen Werte große Schwierigkeiten; denn da an den Punktpaaren auf der Platte niemals zu erkennen ist, unter welche Winkel zur Horizontalen die Verrückung während der Aufnahme vor sich ging, so ist auch eine direkte Bestimmung der betreffenden Verrückung unmöglich.

Daher wurde für die Zwecke vorliegender Arbeit zunächst folgendes Auswertungsverfahren erwogen: Von jeder Platte wird der Maximumwert ausgesucht und gemessen und darauf das Verhältnis der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Maximalwerte mit der EINSTEINSchen Forderung verglichen. — So plausibel und einfach dieses Verfahren prinzipiell ist, so hat es doch große und unkontrollierbare Unsicherheiten bei seiner Anwendung. Vor allem, weil die Punktzahl auf den Aufnahmeplatten eine relativ recht kleine ist und somit keine genügende Wahrscheinlichkeit garantiert, daß der beobachtete Maximumwert wirklich einer horizontalen Verrückung des Teilchens im Präparat entspricht.

Als zweites Auswertungsverfahren wurde folgendes in Betracht gezogen:

Es werden sämtliche auf einer Platte vorhandenen Werte gemessen und die innerhalb bestimmter Grenzen gleich großen Werte zu Gruppen zusammengefaßt. Die Anzahl der in je einer Gruppe enthaltenen Werte läßt dann mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung einen Schluß darauf machen, unter welchem wahrscheinlichen Winkel die betreffenden Verrückungen erfolgten. Denn die Wahrscheinlichkeit dafür, daß während der Aufnahme die Verrückung genau in der horizontalen oder vertikalen Richtung erfolgt, ist ein Minimum. In den Gruppen dieser beiden Extremwerte finden sich somit die wenigsten „Treffer“. Am häufigsten werden aber Verrückungen registriert, welche Bewegungen der Teilchen im Winkel von 45° zur Achse III^1 entsprechen; in dieser Gruppe finden sich die meisten Werte. Nach diesem etwas umständlichen Verfahren läßt sich dann für jedes Punktpaar der wahrscheinliche Winkel, unter dem die Bewegung erfolgte, mit großer Annäherung angeben. Aus dem so ermittelten Winkel und aus der Größe der in der Horizontalprojektion gemessenen Verrückung ergibt sich danach für jedes bewegliche Teilchen die stattgehabte wirkliche Lageänderung. Alle die so gefundenen Einzelwerte einer Platte wären dann zu einem Gesamtmittel zusammenzufassen.

Dieses Verfahren wäre außerordentlich zeitraubend gewesen, und es wurde von ihm Abstand genommen, weil eine hier anschließend zu erwähnende Methode auf leichterem Wege und mit größerer Sicherheit zum Ziele führte.

Da es bei vorliegender Arbeit nur auf das Verhältnis der Verrückungen bei differenten Temperaturen ankam, so war folgendes Verfahren statthaft:

Von allen Einzelwerten einer Platte wird das arithmetische Mittel gebildet und so die „mittlere Verrückung auf der Platte“ erhalten. Diese mittlere Verrückung entspricht also keineswegs der mittleren Verrückung im Präparat; sie ist vielmehr nur das Mittel aus den Projektionen der wahren Verrückungen und als solches bedeutend kleiner als die wahren Verrückungen. (Es versteht sich hierbei, daß die wahren Verrückungen unter der gleichen optischen Vergrößerung angenommen sind, wie die Projektionen.)

Dieser Mittelwert wird nun bei allen Platten, die unter vollkommen gleichen Bedingungen aufgenommen werden, der gleiche

sein, abgesehen von den unvermeidlichen Versuchsfehlern und unter der Voraussetzung, daß eine genügende Zahl von Punktpaaren zur Mittelbildung herangezogen wird. Denn bei genügend großer Anzahl von Partikeln muß sich in dem Präparat praktisch stets die nämliche Verteilung der verschiedenen Richtungen einstellen.

Bei anderen Platten, die während anderer Temperaturen erhalten sind, haben wir bei genügender Teilchenzahl gleichfalls wieder die nämliche Verteilung der Bewegungsrichtungen anzunehmen. Wir dürfen also auch bei ihnen das Mittel wie vorhin bilden und annehmen, daß dieser Wert mit dem gleichen Fehlerkoeffizienten wie die übrigen Werte der anderen Platten behaftet ist.

Für vorliegende Arbeit, in der es auf das Verhältnis der Verrückungen bei differenten Temperaturen ankommt, können also direkt die aus den Plattenmessungen erhaltenen Mittelwerte zur Berechnung benutzt werden.

In dieser Weise sind die auf folgender Tabelle enthaltenen Werte berechnet und die nach EINSTEIN theoretisch zu erwartenden Werte den experimentell gefundenen gegenübergestellt.

Die Abweichungen der experimentellen von den theoretischen Werten betragen im Gesamtmittel nicht ganz 6% und liegen in dem Sinne, daß die beobachteten Verrückungen größer sind als die berechneten. Aber diese Abweichungen lassen sich ganz plausibel deuten: Trotzdem für die Aufnahme immer nur zwei ganz kurze Lichtblitze das Präparat durchsetzen, so kommt, bei der benutzten sehr intensiven Lichtquelle, dennoch ein erheblicher Energiebetrag an den suspendierten Teilchen zur Absorption und Umwandlung in Wärme. Diese Erwärmung teilt sich sofort den nächstbenachbarten Flüssigkeitsschichten mit und das Teilchen befindet sich somit eingehüllt in eine höher temperierte Flüssigkeitsschicht und vollführt raschere Bewegungen, als es die am Thermoelement abgelesene Durchschnittstemperatur der übrigen Flüssigkeit erwarten läßt. Die wesentlichste Ursache dieser Abweichungen ist jedoch in folgendem zu suchen. Von dem Heizdrahte wird eine erhebliche Menge strahlender Wärme ausgesandt, welche an den Partikelchen besonders stark zur Absorption gelangt und eine Temperaturerhöhung dieser Teilchen und deren nächster Umgebung bewirkt. Für die Aufnahmen bei den höheren Temperaturen (t_2) ist der Heizdraht stärker erhitzt und sendet dabei größere Strahlungsmengen aus, als bei den niedrigeren Temperaturen t_1 , bei denen er nur minimal oder oft überhaupt nicht

	Beobachtungs- temperatur		Temp. Diff.	Reibungskoeffizient bei der Temperatur		Verhältnis der Verrückungen berechnet aus d. Mittel d. gemessenen		Anzahl der Auf- nahmen bei der Temperatur		Zahl d. gemessenen und zur Mittel- bildung benutzten Werte bei		Ab- weichung in %
	t_1	t_2		t_1	t_2	nach EINSTEIN	Werte	t_1	t_2	t_1	t_2	
1	20	90	70	0.0101	0.0032	1.977	2.07	4	4	37	32	+4.7
2	20	90	70	0.0101	0.0032	1.977	2.08	3	3	52	48	+5.2
3	20	72.5	52.5	0.0101	0.00392	1.743	1.9	2	3	41	53	+9.0
4	17	90	73	0.01106	0.0032	2.080	2.20	3	3	38	37	+5.8
5	17	72.5	55.5	0.01106	0.00392	1.833	1.99	2	2	29	35	+8.6
6	17	90	73	0.01106	0.0032	2.080	2.18	4	4	58	60	+4.8
7	10	90	80	0.01309	0.0032	2.290	2.37	2	2	46	46	+3.5
8	17	90	73	0.01106	0.0032	2.080	2.21	4	4	79	77	+6.3
9	17	90	73	0.01106	0.0032	2.080	2.19	5	4	83	65	+5.29
10	12.9	90	77.1	0.01258	0.0032	2.234	2.32	4	4	64	61	+3.9
11	15	90	75	0.0113	0.0032	2.110	2.22	2	2	26	28	+5.2
12	12.9	90	77.1	0.01258	0.0032	2.234	2.39	3	3	57	52	+6.7
13	5.5	90	84.5	0.01494	0.0032	2.463	2.64	1	1	24	31	+7.2

geheizt zu werden brauchte. Aus diesem Grunde müssen die mittleren Verrückungen bei den Temperaturen t_2 relativ zu groß erscheinen. Gestützt werden diese Erklärungsversuche der Abweichung durch folgende Beobachtung: In einer sehr ungleichförmigen Suspension, in welcher sich also sehr große und ganz kleine Partikelchen befinden, bewegen sich diejenigen kleinen Teilchen, die sich in nächster Nähe der großen und stark absorbierenden Partikelchen befinden, ganz bedeutend rascher als andere Teilchen gleicher Größe, die sich ganz isoliert im Präparate befinden. Auf Grund dieser, wohl plausiblen Erklärung der Abweichungen zwischen Theorie und Experiment dürften die wenigen Prozente Differenz nicht besonders ins Gewicht fallen.

Aus diesen, nach einer objektiven Methode erhaltenen, Resultaten, darf wohl geschlossen werden, daß die Vorstellung von dem Zustandekommen der „BROWNSchen Bewegungen“, wie sie auf S. 362 und 363 wiedergegeben wurde, der Wirklichkeit sehr nahe kommt.¹

¹ An dieser Stelle möge ein Teil der Diskussionsbemerkungen über Molekularbewegung und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Raum finden, die Herr Prof. RICHARZ im Anschluß an einen Vortrag (M. SEDDIG, Marburger Sitzungsber. 1907, S. 182) über die Ergebnisse dieser Untersuchung machte und die von allgemeinem Interesse sind:

„Die Brownsche sogenannte Molekularbewegung ist aufzufassen als eine unmittelbare Folge der Wärmebewegung der Molekeln selbst und hat in ihrem Wesen noch große Ähnlichkeit mit der letzteren; in der Brownschen Bewegung können wir wegen der erheblicheren Größe und geringeren Anzahl der bewegten Teilchen eine — theoretisch betrachtet — bereits weniger ungeordnete Bewegung erblicken als es die wahre Molekularbewegung ist. Hierin liegt kein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz; denn für die Brownschen Teilchen gilt auch immer noch wegen ihrer Kleinheit und großen Zahl die praktische Unmöglichkeit, die Bewegung aller gleichzurichten. Darüber, daß die Ungeordnetheit der Wärmebewegung die wesentliche Ursache für die beschränkte Umwandelbarkeit der Wärme in mechanische Energie bildet, siehe z. B. HELMHOLTZ, Vorlesungen, Bd. 6, S. 253—261.

Das zuvor über das Verhältnis von Brownscher Bewegung und eigentlicher Molekularbewegung Gesagte, sowie auch andere Schwierigkeiten bei Betrachtungen über die Verwandlung von geordneter in ungeordnete Bewegung und die Unmöglichkeit völliger Rückverwandlung lassen sich m. E. durch folgende Überlegung beheben. Einerseits gibt es keine vollkommen reibungslosen Bewegungen, d. h. also vollkommen geordnete, bei denen nicht durch Reibung oder reibungsähnliche Vorgänge wenigstens ein kleiner Teil der geordneten Bewegung in ungeordnete überginge. Andererseits gibt es aber auch keine im Sinne der Theorie vollkommen ungeordnete Bewegung. Die „vollkommene Unordnung“, wie sie theoretisch durch das MAXWELLSche Verteilungs-

Trotz der Abweichungen dürfen diese Messungen wohl als eine direkte, experimentelle Bestätigung dafür gelten, daß die jetzt fast allgemein angenommenen Anschauungen einer kine-gesetz der Geschwindigkeiten unter nicht bloß sehr viele, sondern unendlich viele Teilchen gegeben ist, ist zwar der wahrscheinlichste Zustand, kann aber in keinem Falle in der Natur völlig verwirklicht sein. Denn jede Verwandlung von geordneter Bewegung in ungeordnete, z. B. die Auflösung eines Gasstrahles zuerst in gröfsere, dann in kleinere und immer kleinere Wirbel und unregelmäßige Bewegungen, verliert nur asymptotisch den letzten Rest von Ordnung, bedarf also unendlich langer Zeit bis zu deren völligem Verlust. Da nun solche Umwandlungen allenthalben neu vor sich gehen, kann auch nirgend der Zustand völliger Ungeordnetheit der Bewegung, BOLTZMANNs wahrscheinlichster Zustand, in endlicher Zeit vollkommen erreicht werden. Dies hindert natürlich nicht, in theoretischen Überlegungen den Zustand vollkommener Unordnung für die Wärmebewegung als Postulat aufzustellen, was man ebenso darf, wie man vollkommen geordnete Vorgänge, frei von entstehender Unordnung, bei den reversiblen Prozessen theoretisch annimmt. Beides sind also nur Abstraktionen.

In analytischer Beziehung manifestiert sich der für die Wärmebewegung als vollkommen ungeordneter angenommene Zustand als ein nur idealer, niemals wirklicher, auch darin, daß er -- wie schon oben hervorgehoben -- nicht für sehr viele, sondern nur für unendlich viele, im MAXWELLschen Verteilungsgesetz formuliert werden kann. Bei dessen Ableitung findet immer an irgend einer Stelle der Beweisführung ein darauf bezüglicher mathematischer Übergang statt. [Der Gültigkeit des MAXWELLschen Verteilungsgesetzes ist noch eine andere Grenze gesteckt in der Unmöglichkeit von Über-Lichtgeschwindigkeit.]

Die wirklichen Vorgänge in der Natur können sich zwar beliebig einem der beiden idealen Grenzfälle der völligen Ordnung bzw. Unordnung nähern, nie aber einem von ihnen völlig entsprechen, sondern liegen stets dazwischen. Um einen geometrischen Vergleich zu brauchen: wir bewegen uns bei den wirklichen Vorgängen auf einer Kurve, die mehr oder weniger grofsen Werten der Ungeordnetheit der Bewegungen entspricht; diese Kurve verläuft nach zwei entgegengesetzten Richtungen ins Unendliche, sich zwei parallelen Asymptoten nähernd, welche die ideale völlige Geordnetheit bzw. Ungeordnetheit der Bewegungen bedeuten, die wirklich beide nicht existieren.

Das BOLTZMANNsche sogenannte H-Theorem, das die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes formuliert, gibt an, daß endliche Zustandsänderungen immer nur in Richtung einer Zunahme der Unordnung stattfinden können. Die Umwandlung von wirklicher Molekularbewegung in Brownsche Bewegung scheint mir im Sinne meiner obigen Ausführungen nur ein verschwindend kleiner Schritt in Richtung zunehmender Ordnung zu sein, so daß aus diesem Grunde ich in ihr noch keinen Widerspruch gegen BOLTZMANNs H-Theorem erblicke.

Übrigens sei noch auf die Bemerkung HELMHOLTZ' in seinen Vorlesungen, Bd. 6, S. 259 und 260 ausdrücklich hingewiesen, wo er Erwägungen darüber anstellt, ob nicht vielleicht in der organischen Natur direkte, teilweise Ordnung von ungeordneter Wärmebewegung stattfinden könne.“

tischen Wärmetheorie zu Recht bestehen. Die BROWNSche Bewegung der kleinen suspendierten Teilchen gibt also dem Auge direkt erkennbar ein vergrößertes Bild jener Wärmebewegung der Flüssigkeitsmolekeln, deren Folge sie sind.

Diese Arbeit ging aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg hervor.

Herrn Professor RICHARZ, der sie anregte, danke ich herzlichst sowohl für das große Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, als auch für die Gewährung seiner Institutsmittel, mit denen er, soweit möglich, den Fortgang der Arbeit unterstützte.

Übersicht der Literatur der Brownschen Molekularbewegung.

1. R. BROWN, *Pogg. Ann.* **14** (1828), 294.
2. MÜNCKE, *Pogg. Ann.* **17** (1829), 159.
3. REGNAULT, *Journ. Pharm.* [3] **34** (1857), 141.
4. O. WIENER, *Pogg. Ann.* **118** (1863), 79.
5. F. SCHULTZE, *Pogg. Ann.* **129** (1866), 366.
6. CANTONI, *Nuovo Cimento* **27** (1867), 156.
7. S. EXNER, *Wien. Sitzungsber.* **56** (1867), 116.
8. VAN DER MENSBRUGGHE, *Pogg. Ann.* **138** (1869), 323.
9. DANCER, *Proc. Manch. Soc.* **9** (1869), 82.
10. JEVONS, *Proc. Manch. Soc.* **9** (1869), 78.
11. E. NÄGELI, *Münchn. Sitzungsber.* **1879**, 389.
12. VAN DER MENSBRUGGHE, *Pogg. Ann.* **146** (1872), 625.
13. G. GOUY *Journ. Phys.* **1888**, 561.
14. F. KOLACEK, *Beibl. z. d. Ann. Phys.* **1889**, 877.
15. MEADE BEACHE, *Proc. Amer. Phil. Soc.* **33** (1894), 227.
16. K. MALTÉZOS, *Compt. rend.* **121** (1895), 203.
17. G. GUGLIELMO, *Rendic. R. Acc. dei Lincei* [5] **6 II** (1897), 254.
18. G. QUINCKE, *Naturf.-Vers. Düsseldorf* **1898**.
19. V. SPRING, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **19** (1900), 204.
20. F. EXNER, *Ann. Phys.* **2** (1900), 843.
21. E. RAEHLMANN, *Physik. Zeitschr.* **4** (1903), 884.
22. A. COTTON und H. MOUTON, *Compt. rend.* **138** (1904), 1584 u. 1692.
23. A. EINSTEIN, *Ann. Phys.* **17** (1905), 549.
24. A. EINSTEIN, *Ann. Phys.* **19** (1906), 371.
25. PERRIN, *Ann. chim. phys.* [8] **18** (1909), 1; *Physik. Zeitschr.* **10** (1910), 461.
26. SIEDENTOPF, *Verh. Phys. Gesellsch.* **12** (1910), 26.
27. PERRIN, *Kolloidchem. Beihefte* **1** (1910), 270.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. September 1911.