Die Brown'sche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle.

Von Jean Perrin.

(Deutsch von Dr. Julius Donau, Graz.)

I. TEIL.

1. Erste Anzeichen des Phänomens.

Beim Betrachten einer im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit, z. B. von Wasser in einem Glase, erscheinen alle Teile dieser Masse in vollkommener Ruhe. Wenn man einen spezifisch schwereren Gegenstand darauf legt, so fällt dieser Körper, und er fällt genau senkrecht, wenn er vollständig rund ist. Das Fallen ist zwar um so langsamer, je kleiner das fallende Objekt ist; aber solange es noch mit freiem Auge gesehen werden kann, fällt es und kommt immer zur Ruhe, wenn es den Boden des Gefäßes erreicht hat. Man weiß endlich, daß es nicht mehr zurücksteigt, wenn es am Boden angelangt ist (Prinzip von A. Carnot).

Diese bekannten Begriffe gelten jedoch nur für Größenordnungen, an welche unser Organismus angepaßt ist, und der einfache Gebrauch des Mikroskops genügt, um uns Tatsachen aufzudrängen, welche an Stelle der alten statischen Auffassung des flüssigen Zustandes die kinetische treten lassen.

Es wäre in der Tat schwer, die Vorgänge in der Flüssigkeiten mittels des Mikroskops lange zu studieren, ohne zu bemerken, daß jedes in der Flüssigkeit befindliche Teilchen, anstatt je nach seiner Dichte zu fallen oder zu steigen, ganz und gar unregelmäßige Bewegungen ausführt. Es geht und kommt, bleibt stehen, geht wieder weiter, wirbelt durcheinander, steigt, fällt, steigt wieder, ohne jemals zum gänzlichen Stillstand zu kommen. Das ist die Brown'sche Bewegung, so genannt zu Ehren des Naturforschers Brown, welcher sie im Jahre 1827 (kurz nach der Erfindung der achromatischen Objektive) entdeckte, dann in der Folge bewies, daß diese Bewegung keineswegs von Lebewesen herrühre und erkannte, daß die suspendierten Teilchen sich um so schneller bewegen, je kleiner sie sind.

2. Projektion der Brown'schen Bewegung.

Man kann dieses Phänomen einem ganzen Auditorium sichtbar machen, aber diese Projektion ist schwierig, und ich glaube nicht, daß es unnütz ist, die Vorsichtsmaßregeln auseinanderzusetzen, welche mich zu annehmbaren Resultaten führten. Man bedient sich des elektrischen Lichtbogens (oder besser des Sonnenlichtes) und hält durch einen Wasserkasten den größten Teil der nicht leuchtenden Wärmestrahlen zurück. Die von den suspendierten Teilchen reflektierten Strahlen gehen, wie für die direkte Beobachtung, durch ein Immersionsobjektiv und ein Okular mit sehr starker Vergrößerung, und werden dann durch ein Prisma mit totaler Reflexion so zurückgeworfen, daß das Bild der Körner auf einem matten Glasschirm (zur leichteren Orientierung in Felder geteilt) entsteht, hinter welchem sich das Auditorium befindet. Auf diese Weise wird das Licht besser ausgenützt, während bei einem gewöhnlichen Lichtschirm ein großer Teil der Strahlen in Richtungen zerstreut wird, in denen sich kein Beobachter befindet. Die Vergrößerung kann das 8000 bis 10000fache erreichen.

Besonders wichtig ist die Anwendung einer geeigneten Suspension. Bei den wenigen Versuchen, welche bisher gemacht wurden, war der Durchmesser der benützten Körner von der Größenordnung des Mikrons ($\approx 1/1000$ mm), und ihr Bild war, bei Anwendung von Immersions- oder seitlicher Beleuchtung, in einer Entfernung von drei Metern (wenigstens beim Bogenlicht) schwer wahrnehmbar. Kleinere Körner sind noch weniger sichtbar, und man wird zu der im ersten Augenblick widersinnig scheinenden Ansicht geleitet, daß es vorteilhafter ist, große Körner zu projizieren als kleine. Freilich ist ihre Bewegung eine minder lebhaftere, doch ist sie genügend stark, um ihre wesentlichen Merkmale leicht erkennen zu lassen.

Man muß also Teilchen wählen, deren Durchmesser mehrere Mikrons (Mikromillimeter) beträgt, was, wie wir bald sehen werden, gleich wünschenswert ist beim eigentlichen experimentellen Studium gewisser Punkte der Brown'schen Bewegung. Ich werde weiter unten (Abschnitt 32) angeben, wie ich zu großen vollkommen runden Gummi-gutt- oder Mastixkörnern gelangt bin. Mit solchen Kügelchen kann man in einem vollständig verdunkeltem Raum die Brown'sche Bewegung auf eine Entfernung von acht bis zehn Meter zur Wahrnehmung bringen.

3. Andauern des Phänomens bei Abwesenheit irgendeiner äußeren Ursache. Erklärung desselben durch die Bewegung der Moleküle.

Dieses eigenartige von Brown entdeckte Phänomen hat anfangs zunächst nicht viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Es blieb vielmehr lange Zeit unbeachtet von der Mehrzahl der Physiker, und man kann annehmen, daß diejenigen, welche davon hatten sprechen hören, diese Bewegung für eine derartige hielten, wie sie die Staubteilchen ausführen, die wir im Sonnenstrahl unter dem Einfluß schwacher, durch geringe Druck- und Temperaturunterschiede hervorgebrachter Luftströmungen tanzen sehen. Wenn man bedenkt, daß diese scheinbare Erklärung selbst überlegenen Geistern genügt hat, dann muß man um so mehr den Scharfsinn jener bewundern, welche in dieser für unbedeutend gehaltenen Erscheinung eine Grundeigenschaft der Materie erkannt haben.

Im übrigen ist es, wie fast immer, wenn man nach dem Ursprung einer großen grundlegenden Idee forscht, schwer, festzustellen, welchen Entwicklungsgang die Hypothese von der Molekülbewegung als Ursache des Brown'schen Phänomens genommen hat. Der erste Name, welcher in dieser Hinsicht zu nennen wäre, ist vielleicht derjenige Wiener's, welcher, gestützt auf seine Beobachtungen, bestätigte, daß die Ursache dieser Bewegungserscheinung nicht die Wirkung von Konvektionsströmen ist, sondern in der Flüssigkeit selbst zu suchen sei, und welcher endlich, zur Zeit der Entwicklung der kinetischen Wärmetheorie, den Gedanken aussprach, daß die Molekülbewegungen eine Erklärung des Phänomens abgeben könnten¹⁾.

Einige Jahre später veröffentlichten Delsaulx und P. Carbonnelle in der Royal Microscopical Society und in der Revue des Questions scientifiques (1877 bis 1880) verschiedene Notizen über den thermodynamischen Ursprung der Brown'schen Bewegung²⁾. Man kann z. B. in einer Notiz von P. Delsaulx lesen, daß „les trépidations des petits corpuscules en suspension dans les liquides forment véritablement un phénomène général“; daß „il est dès lors naturel de rattacher un phénomène ayant cette universalité à quel que propriété générale de la matière“ und daß „dans cet ordre d'idées, les mouvements intestins de translation qui constituent l'état calorifique

¹⁾ Erklärung des atomistischen Wesens des flüssigen Körperzustandes und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molekularbewegungen (Pogg. Ann. 118, 79, 1863).

²⁾ Vgl. auch einen im Januar 1909 in der Revue des Questions scientifiques erschienenen Artikel von M. Thirion, welcher auf die Ansichten dieser beiden Forscher, deren Mitarbeiter er war, aufmerksam macht.

des gaz, des vapeurs et des liquides peuvent très bien rendre raison des faits constatés par l'expérience*.

In einer andern Notiz, der von P. Carbonnelle, liest man noch dieses: „Dans le cas d'une surface ayant une certaine étendue, les chocs moléculaires du liquide, cause de la pression, ne produiront aucun ébranlement du corps suspendu, parce que leur ensemble sollicite également ce corps dans toutes les directions. Mais, si la surface est inférieure à l'étendue capable d'assurer la compensation des irrégularités, il n'y a plus lieu de considérer la pression moyenne, il faut reconnaître des pressions inégales variables de place en place, que le loi des grands nombres ne ramène plus à l'uniformité, et dont l'intensité changera et continuellement d'intensité et de direction. De plus, les inégalités deviendront de plus en plus apparentes à mesure qu'on supposera le corps plus petit, et par suite les oscillations deviendront en même temps de plus en plus vives“

Diese wichtigen Betrachtungen wurden gleich denen von Wiener nur sehr wenig bekannt. Im übrigen scheint das ihnen zugrunde liegende Versuchsmaterial nicht ausreichend gewesen zu sein, um die oberflächliche Erklärung des Phänomens, von der ich schon oben sprach, zu entwerfen, so daß die neue Theorie von denjenigen, welche davon Kenntnis erhielten, nicht anerkannt wurde.

Durch die Arbeiten M. Gouy's¹⁾ endlich wurde festgestellt, daß die Annahme der Molekularbewegung nicht nur eine gute Erklärung des Brown'schen Phänomens ist, sondern daß letzteres überhaupt nicht leicht auf eine andere Ursache zurückgeführt werden kann. Dies brachte die Hypothese in die Höhe. Die Arbeiten Gouy's erregten sofort großes Aufsehen und erst seit dieser Zeit nahm die Brown'sche Bewegung einen Rang unter den hervorragenden Problemen der theoretischen Physik ein.

M. Gouy vor allen übrigen beobachtete, daß die Brown'sche Bewegung nicht durch Schwingungen von außen erregt wird, indem sie bei Nacht, in einem Stollen, auf dem Felde draußen, wie am Tage in der belebten Straße andauert. Sie wird auch nicht hervorgerufen durch die Konvektionsströme, welche in Flüssigkeiten entstehen, die nicht an allen Stellen die gleiche Temperatur besitzen, denn sie ändert sich kaum, wenn man sich noch so sehr Mühe gibt, das thermische Gleichgewicht in der Flüssigkeit zu erhalten. Es ist also jeder Vergleich zwischen der Brown'schen Bewegung und den

¹⁾ Journal de Physique, 2. Serie, 7, 561 (1888); Compt. rend. 109, 102 (1889); Revue général des Sciences 1895, 1.

im Sonnenstrahl tanzenden Staubteilchen unrichtig. Im letzteren Falle können wir leicht beobachten, daß sich benachbarte Staubteilchen im allgemeinen im selben Sinne bewegen, wie die sie forttreibende Strömung, während bei der Brown'schen Bewegung eines der auffallendsten Merkmale die vollständige Unabhängigkeit der Verschiebungen zweier einander noch so nahe benachbarter Teilchen ist. Ebenso wenig kann die unvermeidliche Belichtung zur Verantwortung gezogen werden, denn M. Gouy konnte weder bei fast vollständigem Ausschluß derselben noch bei Aenderung der Farbe des Lichtes irgendeine nennenswerte Aenderung des beobachteten Phänomens hervorrufen. Alle anderen nach und nach heraufbeschworenen scheinbaren Ursachen kommen ebensowenig in Betracht; die Natur der Teilchen selbst scheint keine wichtige Rolle zu spielen, und so ist es schwer, nicht daran zu denken, daß diese Teilchen einen inneren Bewegungszustand der Flüssigkeit verraten, und dies um so ausgesprochener, je kleiner sie sind, gleich wie ein Korkstöpsel besser den Bewegungen der Meereswellen folgt als ein großer Stock.

In diesem Lichte zeigt sich deutlich, was man das Gleichgewicht einer Flüssigkeit nennt. Dieses Gleichgewicht gilt nur für die ganze Masse als solche: es ist ein statistisches Gleichgewicht. In Wirklichkeit bewegt sich jede Flüssigkeit immerwährend und von selbst um so heftiger und rascher, je kleinere Teilchen in Betracht kommen. Der statische Begriff vom Gleichgewicht ist also vollkommen illusorisch.

4. Die Brown'sche Bewegung und das Prinzip von Carnot.

Wir haben also eine Bewegung vor uns, welche ohne äußere Ursache andauert. Es ist klar, daß diese Bewegung nicht im Widerspruch steht mit dem Prinzip von der Erhaltung der Kraft. Es genügt, daß jede Steigerung der Geschwindigkeit eines Teilchens von einer Abkühlung der Flüssigkeit in seiner Nachbarschaft begleitet ist und daß jede Verminderung der Geschwindigkeit eine örtliche Erwärmung zur Folge hat, ohne daß dabei auch nur eine Spur Energie verloren geht. Wir nehmen einfach wahr, daß das thermische Gleichgewicht auch selbst nur ein statistisches ist. Aber man muß beobachten, und dieser wichtige Gedanke rührt auch von M. Gouy her, daß die Brown'sche Bewegung keineswegs vereinbar ist mit den zu scharfen Formen, welche man oft dem Carnot'schen Prinzip gibt; man kann sie für einen beliebigen dieser Ausdrücke prüfen. Man braucht z. B. im Wasser, das sich im thermischen Gleichgewicht be-

findet, nur ein Teilchen, das schwerer wie Wasser ist, mit den Augen zu verfolgen, um zu sehen, wie es sich in bestimmten Augenblicken von selbst erhebt, wobei es Arbeit auf Kosten der Wärme des umgebenden Mittels verzehrt. Man kann also nicht mehr sagen, daß das Perpetuum mobile der zweiten Art unmöglich ist, sondern man muß sagen: „Für die Größenordnung, welche uns praktisch interessiert, ist das Perpetuum mobile der zweiten Art so unbedeutend, daß es vernunftgemäß gar nicht in Betracht kommt.“ Im übrigen waren derartige Einschränkungen schon seit langem gemacht worden: der Gesichtspunkt, nach welchem das Carnot'sche Prinzip nur ein angenähertes Gesetz ausdrückt, wurde von Clausius, Maxwell, Helmholtz, Boltzmann, Gibbs verteidigt, und man erinnere sich im einzelnen an den „Dämon“ von Maxwell, der nach Belieben, ohne Arbeit Wärme von einer kalten Region in eine warme übergehen ließ. Solange man sich darauf beschränkte, die Moleküle als unsichtbar gelten zu lassen, war es, ihre Existenz leugnend, möglich, an die strenge Gültigkeit des Carnot'schen Prinzips zu glauben. Jetzt aber, wo sich diese Strenge im Widerspruch befindet mit einer sinnlich wahrnehmbaren Wirklichkeit, wäre dies nicht mehr vernünftig.

Die praktische Bedeutung des Carnot'schen Prinzips wird dadurch nicht berührt, und ich glaube nicht erst lange versichern zu brauchen, daß es unbesonnen wäre, mittels der Brown'schen Bewegung Bausteine heben zu wollen. Aber das Verständnis dieses so wichtigen Prinzips wird dadurch ein tieferes; man sieht leichter ein, wie es an die Struktur der Materie gebunden ist, und man begreift es, wenn man sagt, daß die freiwillige Beiordnung der Molekularbewegung um so weniger wahrscheinlich wird, eine je größere Molekülzahl sie umfaßt und je länger sie dauert ¹⁾.

5. Die kinetische Molekularhypothese.

Ich habe gesagt, daß die Brown'sche Bewegung in der Theorie von M. Gouy und seiner Vorgänger ihre Erklärung in den unablässigen Bewegungen der Flüssigkeitsmoleküle findet, welche, fortwährend an die beobachteten Teilchen stoßend, ohne daß sich ihre Stöße genau das Gleichgewicht halten, diese Teilchen in der Flüssigkeit unregelmäßig hin- und herführen. Man hat in der Tat, besonders

¹⁾ Was die allgemeine Bedeutung des Prinzips anbelangt, so verweise ich auf die in sehr interessanter Weise entwickelten Betrachtungen von J. H. Rosny dem Älteren in seinem Buche *Sur le Pluralisme*, S. 85 - 91 (F. Alcan, 1909).

zur Erklärung der Diffusionserscheinungen, wie auch der Umwandlung von Bewegung in Wärme, schon seit langem angenommen, nicht nur daß die Körper trotz ihrer scheinbaren Homogenität eine diskontinuierliche Struktur besitzen und aus verschiedenen Molekülen zusammengesetzt sind, sondern auch, daß diese Moleküle sich in steter Bewegung befinden, daß diese Bewegung mit steigender Temperatur lebhafter wird und erst beim absoluten Nullpunkt erlischt.

Anstatt diese fertige Hypothese herzunehmen und zu sehen, ob sie Rechenschaft gibt von der Brown'schen Bewegung, scheint es mir vorteilhafter, zu zeigen, daß sie durch dieses einzige Phänomen logisch hergeleitet werden kann, und das will ich jetzt versuchen.

Das wirklich Befremdende und Neue in der Brown'schen Bewegung ist ihre Beständigkeit. Das scheint im ersten Augenblick im Gegensatz mit unserer täglichen Erfahrung von der Reibung. Wenn wir zum Beispiel einen Eimer Wasser in einen Behälter hineinschütten, so wird es uns bald scheinen, als ob die Bewegung, welche zuerst die flüssige Masse beherrschte, in kurzer Zeit verschwunden sei. Betrachten wir einmal auf welche Art dieses scheinbare Gleichgewicht erreicht wird: sämtliche Wasserteilchen hatten zuerst nahezu gleiche Geschwindigkeiten und gleiche Richtung; diese Gleichsinnigkeit hört auf, sobald bestimmte Teilchen nach dem Anschlagen an den Gefäßwänden in verschiedenen Richtungen mit geänderter Geschwindigkeit zurückprallen, um neuerdings durch ihre Stöße an andere Flüssigkeitspartien aus ihrer Richtung gebracht zu werden. Auch eine Weile nach dem Hineinschütten werden alle Teile des Wassers noch in Bewegung sein, aber man wird davon eine kleine Partie betrachten müssen, für welche die Geschwindigkeiten ihrer verschiedenen Punkte nahezu gleiche Richtung und dieselbe Größe besitzen. Man würde die Bewegung leicht sehen, wenn man in die Flüssigkeit gefärbte Stauteilchen hineinmischen würde, welche dann gezwungen wären, an den immer unregelmäßiger werdenden Bewegungen teilzunehmen.

Wir können also demnach, so lange wir noch irgend etwas zu unterscheiden vermögen, nicht beobachten, daß die Bewegungen aufhören, sondern daß sie mehr und mehr in Unordnung kommen, daß sie sich in immer unregelmäßiger Weise in kleinere und kleinere Teile ausbreiten.

Geht dieses Entordnen (Dekoordination) ins Unendliche fort?

Um irgendeinen Aufschluß darüber zu bekommen, um dieses Durcheinander wenigstens so weit als möglich zu verfolgen, wird man nicht mehr mit unbewaffnetem Auge beobachten, sondern sich des

Mikroskops bedienen und als Anzeiger der Bewegung mikroskopischen Staub nehmen. Nun, das sind genau die Bedingungen, unter denen man die Brown'sche Bewegung wahrnimmt; wir sind also überzeugt, daß die Dekoordination der Bewegung, welche wir so ohne weiteres wahrnehmen, nicht immer andauert und mit Hilfe des Mikroskops stellen wir ein Gleichgewicht zwischen der Koordination und der Dekoordination fest. Und in der Tat, in jedem Augenblick, wenn bestimmte die Bewegung anzeigende Körner stillstehen, findet zu gleicher Zeit in andern Regionen eine Bewegung statt, welche sich selbst wieder beordnet (rekoordiniert) in der Weise, daß sie solchen in Ruhe befindlichen Teilchen eine Geschwindigkeit erteilt. Man wird also zu folgendem Schluß geführt:

Da die Ausbreitung der Bewegung in einer Flüssigkeit nicht fort dauert und begrenzt wird durch eine spontane Rekoordination, sind die Flüssigkeiten selbst zusammengesetzt aus Teilchen, Molekülen, welche durch gegenseitige Vermittelung alle möglichen Bewegungen ausführen können, innerhalb welcher aber keine Zerstreuung der Bewegung möglich ist. Gäbe es keine solche Moleküle, so wäre eine Grenze der Dekoordination der Bewegungen auch nicht denkbar.

Andererseits, wenn sie existieren, werden stets teilweise Rekoordinationen stattfinden; diese Moleküle gehen aneinander vorbei, beeinflussen einander (sei es durch Stoß oder sonstwie) und ändern fortwährend ihre Geschwindigkeiten an Größe und Richtung, und durch Zufall wird es manchmal vorkommen, daß benachbarte Moleküle übereinstimmende Bewegungen ausführen. Endlich wird es, ohne daß diese vollständige Uebereinstimmung nötig wäre, wenigstens häufig vorkommen, daß die Moleküle in der Gegend, wo sich ein anzeigendes Staubeilchen befindet, genügend Bewegungsenergie besitzen, um dasselbe in jene Richtung fortzustoßen.

Die Brown'sche Bewegung ist bei konstanter Temperatur andauernd: Das ist eine Erfahrungstatsache. Die Molekularbewegung, welche wir als Erklärung der Brown'schen annehmen, ist daher auch selbst andauernd.

Wenn diese Moleküle wie Billardkugeln aneinander stoßen, dann kann man sie als vollkommen elastisch betrachten und dieser Zustand kann als Erklärung dienen, warum bei den molekularen Zusammenstößen in einem thermisch isolierten System die Summe der Bewegungsenergien stets die gleiche bleibt.

Kurz und gut, die alleinige Betrachtung der Brown'schen Bewegung kann schon zu der Annahme führen, daß jede Flüssigkeit aus elastischen durch immerwährende Bewegung belebten Molekülen geformt ist.

8. Die Atome. Die Konstante von Avogadro.

Seither nimmt man auf Grund verschiedener chemischer Betrachtungen und besonders der Substitutionerscheinungen die Existenz von Atomen an. Wenn man zum Beispiel Kalzium in Wasser löst, so verdrängt man nur die Hälfte des Wasserstoffs, welchen dieses enthält. Der Wasserstoff dieses Wassers und somit jedes Wassermolekül besteht also aus zwei Teilen. Durch keine Erfahrung wird man gezwungen mehr anzunehmen, und man kann sich leicht denken, daß diese Teilchen durch kein chemisches Mittel sich weiter zerlegen lassen, oder mit einem Worte, daß dies die Atome sind. Andererseits wiegt jede Wassermenge und daher jedes Wassermolekül neunmal soviel als der Wasserstoff, welcher darin enthalten ist; das Wassermolekül, welches zwei Wasserstoffatome enthält, wiegt also achtzehnmal mehr als das Wasserstoffatom. Auf ähnliche Weise würde man feststellen, daß beispielsweise das Methanmolekül sechzehnmal schwerer ist als dasselbe Wasserstoffatom. Man gelangt auf diese Weise vom rein chemischen Gesichtspunkt durch den Atombegriff zu dem Verhältnis $16/18$ der Molekulargewichte des Methanmoleküls und des Wassers. Nun kommt man aber zu ganz demselben Verhältnis, wenn man Methan- und Wasserdampfmassen vergleicht, welche unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen denselben Raum einnehmen. Diese beiden Massen, welche in demselben Verhältnis stehen als die Moleküle beider, enthalten also gleichviel Moleküle. Dieses Ergebnis wiederholt sich bei den verschiedenen Gasen und wir kommen schließlich auf experimentellem Weg auf die berühmt gewordene Annahme zurück, welche vor ungefähr einem Jahrhundert als „Hypothese von Avogadro“ ausgesprochen und etwas später von Ampère wiederholt wurde: „Zwei beliebige Gase enthalten bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen in gleichen Räumen gleichviel Moleküle.“

Wenn man unter einem Gramm-Molekül eines Stoffes, wie es jetzt gebräuchlich ist, die Masse dieses Körpers versteht, welche im Gaszustand das gleiche Volumen (gleiche Druck- und Temperaturverhältnisse vorausgesetzt) einnimmt, als zwei Gramme Wasserstoff, so lautet die Regel von Avogadro wie folgt:

Zwei Gramm-Moleküle eines Stoffes enthalten die gleiche Anzahl Moleküle.

Diese unveränderliche Zahl, N , ist eine allgemeine Konstante, und man nennt sie die Konstante von Avogadro. Wäre diese Konstante bekannt, so würde man die Masse eines beliebigen Moleküls kennen lernen; man würde selbst die Masse der Atome berechnen können, da uns aus den chemischen Formeln, zu denen wir auf verschiedenen Wegen gelangen, bekannt ist, wieviel Atome jeder Art in jedem Molekül enthalten sind.

Das Gewicht des Wassermoleküls ist zum Beispiel $\frac{18}{N}$, das des Sauerstoffs $\frac{32}{N}$ und so für jedes Molekül. Ebenso ist das Gewicht des Sauerstoffatoms gleich $\frac{16}{N}$, das des Wasserstoffatoms $\frac{1,008}{N}$ und so für jedes Atom.

7. Die Konstante der Molekularenergie.

Es ist leicht einzusehen, daß, wenn die Konstante von Avogadro bekannt wäre, man die mittlere kinetische Energie der Bewegung der verschiedenen Moleküle berechnen könnte, und daß umgekehrt das Maß dieser Energie uns N geben würde. Fassen wir diesen wichtigen Punkt etwas näher ins Auge.

Wenn die Flüssigkeiten aus sich bewegenden Molekülen zusammengesetzt sind, dann erklärt sich der Druck, den sie auf die Gefäßwände, welche ihrer Ausbreitung sich entgegensetzen, ausüben, durch die Stöße ihrer Moleküle gegen diese Wände, und bei den Gasen (wo die Moleküle sehr weit voneinander entfernt sind) hat man, dank der nach und nach geschaffenen und verbesserten Sätze von Joule, Clausius und Maxwell, zeigen können, daß diese Annahme sich genau ausdrücken läßt durch die Gleichung

$$pv = \frac{2}{3} n w,$$

wobei p den Druck bezeichnet, welchen n -Moleküle mit der mittleren kinetischen Energie w in einem Volumen v ausüben.

Wenn die betrachtete Gasmasse ein Gramm-Molekül darstellt, dann wird $n = N$ und $pv = RT$, wo T die absolute Temperatur und R die Konstante der Gase ($= 83,2 \times 10^6$ in Einheiten des C. G. S.) bezeichnen; die vorstehende Gleichung schreibt sich dann

$$\frac{2}{3} N w = RT \quad \text{oder} \quad w = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T.$$

Nun ist die Konstante N für alle Stoffe die gleiche. Die kinetische Bewegungsenergie der Moleküle hat also für alle Gase denselben mittleren Wert, welcher proportional ist der absoluten Temperatur

$$w = \alpha T.$$

Die Konstante α , welche man die Konstante der Molekular-energie nennen könnte und gleich ist $\frac{3}{2} \frac{R}{N}$, ist wie N eine allgemeine Konstante.

Es ist klar, daß beide Konstanten bekannt werden, wenn eine davon es wird.

8. Die Atome der Elektrizität.

Zugleich mit N oder α wird endlich noch eine dritte allgemeine Konstante gefunden, die sich beim Studium der elektrolytischen Erscheinungen ergibt. Man weiß, daß die Elektrolyse des Gramm-Moleküls eines gegebenen Elektrolyten von dem Durchgang stets gleicher Elektrizitätsmengen begleitet ist; bekanntlich erklärt man sich dies so, daß man annimmt, daß in jedem Elektrolyten ein Teil der Moleküle in Ionen gespalten ist, welche eine bestimmte elektrische Ladung besitzen und daher im elektrischen Felde beeinflußt werden; endlich weiß man, wenn man die Elektrizitätsmenge F (96 550 Coulombs), welche bei der Elektrolyse von einem Gramm-Molekül Salzsäure hindurchgeht, ein Faraday nennt, daß die Zerlegung irgendeines andern Gramm-Moleküls von dem Durchgang einer ganzen Anzahl Faradays begleitet ist, und daß also irgendein Ion eine ganze Anzahl mal die Ladung eines Wasserstoffions trägt. Diese Ladung e zeigt sich also als unteilbar und bildet das elektrische Atom oder ein Elektron (Helmholtz).

Es ist leicht, diese allgemeine Konstante zu erhalten, wenn man eine der Konstanten N oder α kennt. Da in der Tat ein Gramm-Atom Wasserstoff, das heißt N -Atome Wasserstoff, im ionisierten Zustand ein Faraday mit sich führt, so hat man

$$Ne = F$$

das heißt, in elektrostatischen Einheiten des C. G. S.,

$$Ne = 96\,550 \cdot 3 \cdot 10^9 = 29 \cdot 10^{13};$$

man erhält also mit einem Schlag die drei allgemeinen Konstanten N , e , α .

9. Molekulargeschwindigkeiten. Das Unregelmäßigkeitsgesetz von Maxwell. Mittlere Wegstrecken.

Man hat begonnen auf diese Frage zu antworten, und damit hat man, dank der bewunderungswürdigen Anstrengungen von

Clausius, Maxwell und van der Waals, die angenäherte Größe der Moleküle bestimmt. Ohne mich in Einzelheiten einzulassen, will ich den Weg angeben, welchen diese Forscher gegangen sind.

Zunächst rechnet man für jedes Gas das mittlere Quadrat U^2 der Molekulargeschwindigkeit, indem man von der vorhin aufgeschriebenen Gleichung

$$\frac{2}{3} Nw = RT$$

ausgeht. Es genügt, zu bemerken, daß man für $2 Nw = MU^2$ schreiben kann, wobei M das Gramm-Molekül des betreffenden Gases bedeutet. Man findet so, daß U von der Größenordnung von einigen Hundert Metern pro Sekunde ist (435 Meter für Sauerstoff bei 0°).

Wohl verstanden, die Molekulargeschwindigkeiten sind sehr veränderlich und ungleich; aber in einer bestimmten Gasmasse bleibt das Verhältnis der Zahl der Moleküle, welche eine bestimmte Geschwindigkeit haben, fest. In der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit einer Komponente x unabhängig ist von den Werten der Komponenten y und z hat Maxwell das Verteilungsgesetz der Molekulargeschwindigkeiten abgeleitet. Der Ausdruck für dieses Gesetz

$$\frac{1}{U} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} e^{-\frac{3}{2} \frac{x^2}{U^2}} dx$$

kennzeichnet die Unregelmäßigkeit der Molekularbewegungen. Man erhält ihn auch, wenn man annimmt, daß die Komponenten nach Ox um den Wert Null herum nach dem von Gauß und Laplace ausgesprochenen „Gesetz des Zufalls“ zerstreut sind.

Dieses Gesetz von der Verteilung der Geschwindigkeiten gestattet die mittlere Geschwindigkeit Ω zu rechnen, welche nicht identisch ist mit U (wie auch $\frac{a+b}{2}$ nicht die Quadratwurzel von $\frac{a^2+b^2}{2}$ ist), aber

welche in der Tat sehr wenig davon abweicht $\left(\Omega = U \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \right)$. Anderer-

seits erlaubt dieses Verteilungsgesetz die Hypothese zu prüfen, nach welcher die innere Reibung zwischen zwei parallelen mit verschiedener Geschwindigkeit sich bewegenden Gasschichten durch das fortwährende Eintreffen der Moleküle von einer Schichte in die andre zustande kommt. So fand Maxwell, daß der Koeffizient der inneren Reibung (ζ) oder Viskosität, welcher experimental bestimmbar ist, nahezu gleich ist dem dritten Teil des Produktes aus folgenden drei Größen: der absoluten Dichte des Gases δ (welche uns durch Wägung

zugänglich ist), der mittleren Geschwindigkeit Ω der Moleküle (welche welche wir berechnen können) und der mittleren Weglänge der Moleküle L , das ist dem mittleren Wert des Weges, den ein Molekül zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen in gerader Richtung durchläuft. In Wirklichkeit fand er

$$\xi = 0,31 \delta \Omega L.$$

Die mittlere Weglänge ist also bestimmbar; zum Beispiel beträgt sie für Sauerstoff oder Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur und bei Atmosphärendruck ungefähr $\frac{1}{10}$ Mikromillimeter. Bei den niedern Drucken der Crookes'schen Röhren kann sie mehrere Zentimeter erreichen.

10. Beziehung zwischen der mittleren Weglänge des Moleküls und seinem Durchmesser.

Andererseits zeigt ein Satz, den wir Clausius verdanken, daß sich dieselbe mittlere Weglänge auch auf eine andere Art berechnen läßt, und zwar als eine Funktion der Annäherung der Moleküle und ihrer Dimensionen ¹⁾. Es ist in der Tat leicht einzusehen, daß die mittlere Weglänge um so kleiner wird, je mehr sich die Moleküle einander nähern und je größer sie sind.

Aber es hängt viel von der Form ab und ein Molekül von Stäbchenform wird z. B. nicht in gleicher Weise hindernd wirken, als wenn es Kugelgestalt hätte. Da man jedoch nichts sicheres über die Form der Moleküle weiß, hat man gedacht, keinen großen Irrtum zu begehen, wenn man ihnen die Gestalt einer Kugel zuspricht, deren Durchmesser gleich ist der mittleren Entfernung der Zentren zweier aufeinanderstoßender Moleküle. Diese Annahme kann gut sein für den Fall, daß es sich um einatomige Moleküle handelt (Quecksilber, Argon usw.), aber sie ist sicher falsch für die anderen Moleküle, kann aber doch noch dazu dienen, um angenäherte Folgerungen aus ihr zu ziehen, wenn es sich um nicht sehr komplizierte Moleküle handelt, wie z. B. beim Sauerstoff oder Stickstoff.

Betrachten wir also die Moleküle als Kugeln. Die angenäherte Rechnung von Clausius, die seither von Maxwell verbessert wurde, zeigt annähernd, daß

$$L = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \frac{1}{n D^2},$$

eine Gleichung, in welcher D den Durchmesser eines Moleküls und n die Anzahl der in einem Kubikzentimeter enthaltenen Moleküle bedeuten.

¹⁾ Pogg. Ann. 1858.

Da wir L die mittlere Weglänge nennen können, so würde uns eine zweite Beziehung zwischen n und D den Durchmesser der Moleküle und ihre Anzahl n im Kubikzentimeter bestimmen lassen. In diesem Fall würden wir durch Multiplikation dieser Zahl n mit dem bekannten Volumen des Gramm-Moleküls unter den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen die Zahl der Moleküle in einem Gramm-Molekül, N , d. h. die drei gesuchten allgemeinen Konstanten erhalten.

Nur ist diese zweite Beziehung zwischen n und D nicht sehr leicht aufzufinden.

11. Erste Bestimmungen der Konstante von Avogadro.

Man kann mit der Beobachtung beginnen, daß im flüssigen Zustand die Moleküle nicht mehr aneinander gedrängt sein können, als es Kugeln in einem Haufen von Kugeln sind¹⁾. Nun kann man leicht feststellen, daß das Volumen der Kugeln $\frac{73}{100}$ ist vom Volumen des Haufens im ganzen. Man hat also $\frac{1}{6} \pi n D^3 < 0,73 \varphi$, wo φ das bekannte Volumen bedeutet, das im flüssigen Zustand und bei tiefer Temperatur die Masse eines Kubikzentimeters des betrachteten Gases einnimmt. Diese Ungleichung kombiniert mit der vorangegangenen Gleichung, welche das Produkt $n D^2$ gibt, führt zu einem großen (aber sehr angenäherten) Wert des Durchmessers der Moleküle, jedoch zu sehr unsicheren (und zu kleinen) Werten für n und N . Man macht im allgemeinen diese Bestimmung für den Sauerstoff, welcher ein $N > 9 \cdot 10^{22}$ gibt; es ist jedoch besser, sie für ein einatomiges Gas durchzuführen, dessen Moleküle wirklich Kugeln sein können, und in der Tat habe ich beim Wiederholen dieser Rechnung für das Quecksilber, dessen mittlere Weglänge bei 370° C $21 \cdot 10^{-6}$ beträgt (Tabellen von Landolt), als untere Grenze für N höhere und daher günstigere Werte erhalten, und zwar $N > 45 \cdot 10^{22}$. Was den molekularen Durchmesser anbelangt, so findet man denselben für alle in Betracht gezogenen Gase kleiner als ein Milliontel Millimeter (für den besonderen Fall des Quecksilbers $D < 3 \cdot 10^{-8}$).

Diese Angabe versetzt uns in die Lage eines Astronomen, welcher gern die Entfernung eines Sternes von der Sonne kennen würde, aber vorläufig nur weiß, daß er entfernter ist als der Neptun. Mangels

¹⁾ In Wirklichkeit beschränkt sich der ursprüngliche von Loschmidt herührende Satz auf die Feststellung, daß das Volumen der Moleküle kleiner ist als das der Flüssigkeit, jedoch nicht zehnmal kleiner sein kann als letzteres.

einer genauen Messung wird er diesen Stern wenigstens einzuschließen trachten zwischen zwei Grenzwerte, und z. B. erfahren, daß er näher der Sonne ist, als der Sirius.

Man kann sich in unserem Fall diese zweite Grenze mittels einer von Clausius und Mossotti aufgestellten Theorie über die Dielektrika verschaffen; in dieser Theorie hängt die dielektrische Kraft eines Gases davon ab, daß sich jedes Molekül durch Influenz, durch Umsetzung der innern elektrischen Ladungen, polarisiert. Indem wir diese Theorie weiter entwickeln, werden wir schreiben, daß das wahre Volumen von n -Molekülen nicht gleich (wie dies öfter geschehen ist); sondern bestimmt größer ist, als das Volumen u von n -Kugeln, vollkommenen Leitern, welche an Stelle der Moleküle gelegt werden können, ohne die Dielektrizitätskonstante K des Mittels zu ändern.

Eine elektrostatische Rechnung liefert für u den Wert $\frac{K-1}{K+2}$; man kann also schreiben $\frac{1}{6} \pi n D^3 > \frac{K-1}{K+2}$.

Die Konstante K , nahezu gleich dem Quadrat des Refraktionskoeffizienten (Maxwell), kann auch direkt gemessen werden.

Angewendet auf den Fall des Argons, erhält man mit Hilfe der Gleichung von Clausius durch Bildung von $n D^2$ $N < 200 \cdot 10^{22}$. Was den Durchmesser der Moleküle betrifft, so findet man ihn für alle so untersuchten Gase größer als ein zehnmilliontel Millimeter (für den speziellen Fall des Argons $D > 1,6 \cdot 10^{-8}$).

Die verschiedenen Molekulargrößen sind nun zwischen zwei Grenzen eingeschlossen, welche sich, wenn man das Gewicht jedes Moleküls in Betracht zieht, zueinander verhalten wie 45 zu 200. Der Grund, daß die Annäherung keine bessere ist, liegt besonders in der nur rohen Bestimmung des wahren Volumens der n -Moleküle, die sich in der Volumeinheit des Gases befinden. Eine genauere, sehr sinnreiche Untersuchung verdanken wir van der Waals, welcher aus der Berechnung der mittleren Weglänge scheinbar alle Aufschlüsse herausholte, die man über die Molekulargrößen darin überhaupt suchen kann¹⁾. Die Gasgleichung ist unter der Voraussetzung erhalten worden, daß die Moleküle genug weit voneinander entfernt sind, als daß ihr Volumen gegen dasjenige des von ihnen durchlaufenen Raumes in Betracht käme und daß irgendeines von ihnen eine nennenswerte Beeinflussung durch die Kohäsion erleidet. Van der Waals hat, diesen beiden vernachlässigten Größen Rechnung tragend, die berühmte

¹⁾ Continuité des états liquides et gazeux, 1873.

Gleichung $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ konstruiert, welche annähernd gültig ist für jeden flüssigen Zustand; die besondere Natur des untersuchten Stoffes kommt in den beiden Parametern a und b zum Ausdruck, von denen der eine den Einfluß durch die Kohäsion ausdrückt und der andere das Vierfache des wahren Volumens der Moleküle der gegebenen Masse darstellt. Ist also einmal b bekannt, so wird die Gleichung $\frac{1}{6} \pi n D^3 = \frac{b}{4}$, im Verein mit der von Clausius und Maxwell $\pi n D^2 = \frac{1}{L/2}$, die Berechnung der Unbekannten n und D gestatten. — Man hat diese Rechnung für Sauerstoff oder Stickstoff gemacht und für N einen Wert von nahe $45 \cdot 10^{22}$ erhalten; die Wahl dieser Stoffe muß ich als eine sehr unglückliche bezeichnen, da in der Rechnung der Durchmesser von Molekülen, die sicher keine Kugeln sind, vorkommt. Wenn ich in die beiden Gleichungen, die für Argon nahe bei seinem kritischen Punkt erst seit kurzem bekannten bezüglichen Größen einführe, so finde ich $N = 62 \cdot 10^{22}$; ich muß hinzufügen, daß es nicht leicht wäre, den Fehler zu schätzen, mit dem diese Zahl möglicherweise behaftet ist, da ja die Gleichungen von Clausius, Maxwell und van der Waals nicht strenge gelten. Ein Sprung von 30 auf 100 würde uns nicht überraschen. — Mit der Bestimmung von van der Waals erreichen wir das Ende einer ersten Versuchsreihe. Wir wollen nun daran gehen; um auf ganz andern Wegen zu ähnlichen, vielleicht genaueren Resultaten zu gelangen.

12. Die gleiche Verteilung der Energie.

Wir haben gesehen, daß bei derselben Temperatur die mittlere molekulare Energie für alle Gase die gleiche ist. Das gilt auch, wenn die Gase gemischt sind. Es ist bekannt, daß dann jedes Gas den gleichen Druck nach außen ausübt, als ob es allein da wäre, mit andern Worten, daß n -Moleküle dieses Gases in dem Raum v den gleichen Partialdruck ausüben, als ob kein anderes Gas vorhanden wäre, so daß der Ausdruck $\frac{3}{2} \frac{p v}{n}$ seinen Wert behält. Andererseits, wenn man den Ausdruck $p v = \frac{2}{3} n w$ auf diesen Fall untersucht, so findet man, daß er anwendbar bleibt. Es muß also w seinen Wert behalten. So haben z. B. die Moleküle der Kohlensäure und die des Wasserdampfes, welche in der Atmosphäre anwesend sind, trotz der

Verschiedenheit ihrer Naturen und ihrer Massen, die gleiche mittlere kinetische Energie.

Diese Unveränderlichkeit der Molekularenergie gilt nicht nur für den gasförmigen Zustand, sondern, wie van't Hoff's schöne Arbeiten gezeigt haben, auch für die Moleküle sämtlicher verdünnter Lösungen. Stellen wir uns eine halbdurchlässige Zelle vor, gefüllt mit einer verdünnten Lösung und umgeben vom reinen Lösungsmittel; wir setzen voraus, daß diese Zelle die Moleküle des Lösungsmittels leicht hindurchtreten läßt, ohne daß diese Moleküle irgendeinen Druck ausüben könnten, die Moleküle des gelösten Stoffes aber zurückhält. Die Stöße dieser Moleküle gegen die Zellwände verursachen also einen „osmotischen Druck“ P , und man findet bei genauerem Zusehen, daß man den durch diese Moleküle hervorgebrachten Druck noch wie bei den Gasen rechnen und daher $Pv = \frac{2}{3} n W$ schreiben kann, wobei W die mittlere kinetische Bewegungsenergie von n in dem Raume v der Zelle eingeschlossenen Molekülen bedeutet.

Nun hat van't Hoff darauf hingewiesen, daß die Versuche von Pfeffer für den osmotischen Druck den gleichen Wert ergeben, als es der Druck ist, welchen dieselbe Menge des gelösten Stoffes auf die Zellenwände ausüben würde, wenn er allein und im gasförmigen Zustand das Volumen der Zelle ausfüllen würde. W ist also gleich w : die Moleküle eines Stoffes haben im gelösten wie im gasförmigen Zustande dieselbe mittlere Energie.

Ich will hier eine, wie mir scheint, für die Anschaulichkeit eines wichtigen Satzes der kinetischen Theorie beitragende Bemerkung machen. Das Gesetz von van't Hoff lehrt uns, daß ein Molekül Aethylalkohol in wässriger Lösung dieselbe Energie hat, als irgendeines der Moleküle, welche aus der Lösung verdampfen; es würde auch noch dieselbe Energie besitzen, wenn es sich in Chloroform befände (das heißt, wenn es von Chloroformmolekülen umgeben wäre) oder selbst in Methylalkohol oder Propylalkohol; es ist daher daran zu glauben, daß es auch noch dieselbe Energie in Aethylalkohol hat; oder mit andern Worten, daß es eines der Moleküle ist, welche den reinen Aethylalkohol bilden. Man sieht also ein, daß die Molekularenergie in einer Flüssigkeit oder einem Gas die gleiche ist und man jetzt sagen kann: Bei derselben Temperatur sind die mittleren kinetischen Energien aller Moleküle jeder Flüssigkeit gleich groß und proportional der absoluten Temperatur.

Man kann aber diese schon so allgemeine Hypothese noch erweitern. Nach dem eben besprochenen haben die schweren Zuckermoleküle, die sich in einer Zuckerlösung bewegen, die gleiche mittlere Energie wie die beweglichen Wassermoleküle. Diese Zuckermoleküle enthalten bereits 45¹⁾ Atome; die Moleküle des Chininsulfats enthalten deren mehr als 100 und man kann noch kompliziertere und schwerere aufzählen, auf die sich die Gesetze von van't Hoff (oder die von diesen abgeleiteten Gesetze von Raoult) anwenden lassen. Die Masse des Moleküles scheint überhaupt nicht begrenzt zu sein.

Betrachten wir alsdann ein noch größeres Teilchen, welches selbst zusammengesetzt ist aus mehreren Molekülen, mit einem Wort ein Staubeilchen. Wird es auf die Stöße der es umgebenden Moleküle nach einem andern Gesetze reagieren? Wird es sich nicht einfach verhalten wie ein sehr großes Molekül, so daß seine mittlere Energie den gleichen Wert hat, wie die eines einzelnen Moleküls? Obgleich man dies nicht behaupten darf, ist diese Hypothese zum wenigsten interessant genug, daß es sich der Mühe lohnt, die Folgerungen, die sich aus ihr ergeben, zu erörtern.

Wir sind also zurückgekommen auf die Beobachtung der Teilchen einer Emulsion und auf das Studium jener rätselhaften Bewegung, welche am unmittelbarsten zur Molekularhypothese führt. Gleichzeitig gelangen wir dazu, die Theorie dieser Bewegung genauer festzulegen, indem wir sagen, daß nicht nur jedes Teilchen seine Bewegung den Stößen der Moleküle der Flüssigkeit verdankt, sondern auch daß die durch diese Stöße erhaltene Energie im Mittel gleich ist derjenigen irgendeines dieser Moleküle.

Die Annahmen, deren Wahrscheinlichkeit ich zeigen will, könnten als spezielle Fälle des berühmten Theorems über die gleiche Verteilung der Energie angesehen werden, welches mit dem Gesetze von der Verteilung der Geschwindigkeit von Maxwell den Hauptkern der mathematischen Theorie der Molekularbewegungen bildet. Dieses Theorem, welches nach und nach durch die zahlreichen Bemühungen von Maxwell, Gibbs, Boltzmann, Jeans, Langevin, Einstein u. a. aufgebaut wurde, führt uns zu der festen Annahme, daß die kinetischen Energien jeder Form, die im Innern einer Flüssigkeit irgendwelche Molekülkomplexe besitzen, die gleichen sind. Dieses Theorem ist auch anderweitig von großer Bedeutung, so kann man zum Beispiel mit seiner Hilfe nach der Anzahl der Atome eines Gas-

¹⁾ Vgl. Original, wo infolge eines Druckfehlers fälschlich 35 Atome steht.

moleküls das Verhältnis der spezifischen Wärme dieses Gases voraussehen. Aber sein Beweis erfordert komplizierte Rechnungen, und mir erschien ein einfacherer, wenn auch weniger genauer Weg wünschenswert. Im übrigen soll hier das Wort Theorem zu keiner Täuschung Anlaß geben, denn es wimmelt darin von Hypothesen, wie fast in jeder Theorie der mathematischen Physik.

Ich glaube es nicht nötig zu haben zu betonen, daß vorstehendes keine Herabsetzung der großen Bedeutung der mathematischen Physik sein soll; im Gegenteil glaube ich, daß letztere als Werkzeug zur Erforschung und Erfindung darin besteht, daß sie uns die Wahrscheinlichkeit von Tatsachen, an die wir auf Grund qualitativer Urteile nicht hätten denken können, auf rein logischem Wege vermittelt.

Kurz, wir werden, auf was immer für einem Wege es auch sei, zu der Annahme geleitet, daß die mittlere Bewegungsenergie eines Moleküls gleich ist derjenigen, welche die Teilchen einer Emulsion (Suspension) besitzen. Wenn wir demnach ein Mittel finden, die Energie dieser Teilchen von meßbaren Größen zu rechnen, dann haben wir mit einem Schlag auch ein Mittel, unsere Theorie zu prüfen. Wenn die Versuche einmal gemacht sind, werden sich in der Tat zwei Fälle ergeben: entweder werden die erreichten Zahlen von den auf Grund der oben zusammengefaßten kinetischen Ausdrücke gerechneten grundsätzlich abweichen; dann, und besonders wenn diese Zahlen auch noch verschieden sind bei den verschiedenen in Untersuchung gezogenen Teilchen, wird der Wert der kinetischen Theorien sinken und der Ursprung der Brown'schen Bewegung anderswo zu suchen sein; oder aber werden die experimentell gefundenen Zahlen von der Größenordnung der vorausgerechneten sein, dann werden wir nicht nur die Molekulartheorie dieser Bewegung als befestigt betrachten können, sondern wir werden in unsern Experimenten auch nach einem in diesem Fall vielleicht genaueren Weg zur Bestimmung der Molekülgrößen suchen können. Ich hoffe zeigen zu können, daß der Versuch in diesem letzteren Sinne geantwortet hat¹⁾.

¹⁾ Die von mir erhaltenen Resultate sind von Mai 1908 bis September 1909 in den Comptes rendus veröffentlicht worden.

II. TEIL.

13. Die Geschwindigkeit eines Suspensionsteilchens ist nicht direkt meßbar.

Ein direktes Verfahren scheint folgendes zu sein: stellen wir uns vor, daß man die Masse eines mikroskopischen Teilchens hat feststellen können; kann man nun nicht hoffen, durch direkte Messungen wenigstens eine Ahnung seiner mittleren Geschwindigkeit und somit seiner Energie zu bekommen, sei es durch Teilung der Entfernung zweier Stellungen, die es am Anfang und am Schluß der Beobachtung einnimmt, durch die Zeitdauer dieser Beobachtung (scheinbare mittlere Geschwindigkeit), sei es durch Verfolgung seiner Bahn während einer gegebenen Zeit und Division der letzteren durch die Gesamtlänge dieser Bahn?

Man hat in der Tat diesen Weg zuerst betreten (Wiener, Ramsay, Exner, Zsigmondy, The Svedberg und ich), und man kann in den verschiedenen Abhandlungen Schätzungen der mittleren Bewegungsgeschwindigkeit von Teilchen der Größenordnung eines Mikromillimeters finden, die stets einige Mikromillimeter pro Sekunde ausmachen. Dies würde aber jenen Teilchen eine mittlere Energie zumuten lassen, welche ungefähr 100000mal kleiner ist, als diejenige, zu der wir durch die kinetische Theorie gelangen, und dies würde das Theorem von der gleichen Verteilung der Energie vollständig umstürzen.

Aber solche Schätzungen sind ganz falsch. Die Bahnänderungen sind so zahlreich und erfolgen so rasch, daß es unmöglich ist, sie zu verfolgen; und die verzeichnete Bahn ist immer viel einfacher und kürzer als sie in Wirklichkeit ist. Desgleichen ändert die mittlere scheinbare Geschwindigkeit (Quotient aus der Größe der Verschiebung durch die Zeit) während einer gegebenen Zeit ihre Größe und Richtung ganz außerordentlich, ohne sich irgendwelchen Grenzen zu nähern, wenn man die Beobachtungszeit abkürzt; dies kann man leicht einsehen, wenn man die Stellungen des Teilchens von Minute zu Minute notiert, dann z. B. von fünf zu fünf Sekunden, und noch besser, wenn man sie von zwanzigstel zu zwanzigstel Sekunde photographiert, wie es jüngst Viktor Henri getan hat, um die Bewegung zu kinematographieren.

Wohlverstanden, man kann also in keinem der Bahnpunkte selbst in rohester Annäherung eine Tangente errichten.

Kurz, eine direkte Messung ist unmöglich. Ich will nun den Weg angeben, den ich gegangen bin.

14. Ausdehnung der Gasgesetze auf die verdünnten Emulsionen.

Setzen wir voraus, daß man eine Emulsion mit ganz gleichen Teilchen, kurz ausgedrückt eine gleichförmige Emulsion, hat herstellen können. Es schien mir von vornherein einleuchtend, daß sich die Teilchen dieser Emulsion je nach der Höhe verteilen müssen, wie dies auch die Gasmoleküle unter dem Einfluß der Schwere tun. In gleicher Weise, wie die Luft dichter ist am Meeresniveau als an der Spitze eines Gebirges, erreichen auch die Suspensionsteilchen, wie ihre ursprüngliche Anordnung auch gewesen sein mag, einen Verteilungszustand, bei welchem die Konzentration als Funktion der Höhe von unten nach oben zu abnimmt und das Gesetz der Verdünnung dasselbe ist wie bei den Gasen. Eine aufksamere Prüfung bestätigt diese Annahme und liefert für das Verdünnungsgesetz einen genauen Ausdruck, welcher dem von Laplace zur barometrischen Höhenbestimmung benutzten sehr ähnlich ist. Stellen wir uns eine gleichförmige Emulsion vor, welche einen senkrechten Zylinder vom Querschnitt s erfüllt. Der Zustand der horizontalen Schicht zwischen den Höhen h und $h + dh$ würde sich nicht ändern, wenn sie zwischen zwei für die Wassermoleküle durchlässigen, für die Teilchen aber undurchlässigen Wänden (z. B. Membranen aus Pergamentpapier oder Kollodium) eingeschlossen wäre. Jede dieser halbdurchlässigen Membranen ist durch die Stöße der Teilchen, welche sie zurückhält, einem osmotischen Druck ausgesetzt. Ist die Emulsion verdünnt, so wird sich dieser Druck mittels der selben Formel berechnen lassen, wie für ein Gas oder eine verdünnte Lösung, und zwar so, daß, wenn im Niveau h die Teilchenzahl in der Volumeinheit n beträgt, der osmotische Druck P gleich ist $\frac{2}{3} n W$, wo W die mittlere Teilchenenergie bedeutet; im Niveau $h + dh$ wird der Druck $\frac{2}{3} (n + dn) W$ sein. Da nun die in Betracht gezogene Teilchenschicht nicht fällt, so muß Gleichgewicht herrschen zwischen der Differenz der osmotischen Drucke, welche nach oben zu drücken, und dem Gesamtgewicht der Teilchen weniger dem Druck, den sie erleiden, und der nach unten drückt. Wenn wir also φ das Volumen jedes Teilchens, Δ seine Dichte und δ diejenige der intergranulären Flüssigkeit nennen, dann haben wir $-\frac{2}{3} s W dn = n s dh \varphi (\Delta - \delta) g$ oder $-\frac{2}{3} W \frac{dn}{n} = \varphi (\Delta - \delta) g dh$, Differenzialgleichungen, welche durch Integration zu folgender Beziehung zwischen den Konzentrationen n_0 und n in zwei Punkten mit der

Niveaudifferenz h führen: $\frac{2}{3} W \log \frac{n_0}{n} = \varphi (\Delta - \delta) g h$, welchen Ausdruck man die Verteilungsgleichung der Emulsion nennen könnte. Sie sagt aus, daß die Konzentration der Teilchen einer gleichförmigen Emulsion als Exponentialfunktion der Höhe abnimmt, wie dies auch beim Luftdruck als Funktion der Erhebung vom Meeresspiegel der Fall ist¹⁾. Wenn es gelingt, in dieser Gleichung die Größen bis auf W zu messen, dann wird es sich zeigen, ob sie sich bewahrheitet und ob der Wert, den sie für W anzeigt, wohl derjenige ist, welcher der Molekularenergie annähernd zugeschrieben wurde. Wenn dies der Fall ist, dann ist der Ursprung der Brown'schen Bewegung festgestellt, dann können die Gasgesetze, welche von van't Hoff bereits auf die Lösungen ausgedehnt wurden, auch auf die Emulsionen mit sichtbaren Teilchen übertragen werden.

15. Für die Versuche geeignete Emulsionen.

Die bisherigen Beobachtungen enthielten nichts über die Verteilung des Gleichgewichts der Teilchen einer Emulsion. Man wußte nur, daß sich die obersten Partien einer großen Anzahl von kolloiden Lösungen aufheilen, wenn man sie mehrere Wochen oder Monate ruhig stehen läßt.

Ich habe an diesen kolloiden Lösungen (Arsensulfid, Eisenhydroxyd, Kollargol usw.) mehrere erfolglose Versuche gemacht. Dagegen ist es mir nach einigem Herumsuchen gelungen, an Gummiguttiemulsionen, dann (mit Hilfe von M. Dabrowski) an Emulsionen von Mastix, Messungen vorzunehmen.

Das Gummigutti, das als Wasserfarbe Verwendung findet, stammt von dem indochinesischen Gummibaum *Garcinia morella*. Ein Stückchen dieser Substanz löst sich, mit der Hand mit wenig Wasser verrieben (wie man z. B. verfährt, um mit einem Stück Seife Seifenwasser zu machen), nach und nach auf und gibt eine schöne undurchsichtige Emulsion von lebhaft gelber Farbe, in der man mittels des Mikroskops

¹⁾ Ich habe diese Gleichung gelegentlich der Veröffentlichung meiner ersten Versuche (*Comptes rendus*, Mai 1908) aufgestellt. Seit dieser Zeit ist mir bekannt geworden, daß Einstein und Smoluchowski, von deren schönen theoretischen Studien ich später sprechen werde, schon gewußt haben, daß die Verteilung nach dem Exponentialgesetz eine notwendige Folge der gleichen Verteilung der Energie ist. Sie scheinen im übrigen nicht daran gedacht zu haben, daß man in diesem Sinne ein entscheidendes Experiment für oder gegen die Molekulartheorie der Brown'schen Bewegung verwirklichen kann.

eine Unzahl gelber, verschieden großer Körner von vollkommener Kugelgestalt entdeckt. Man kann diese gelben Teilchen von der Flüssigkeit, in der sie schweben, durch kräftiges Zentrifugieren (in der Art, wie man die roten Blutkörperchen vom Serum scheidet) trennen. Sie sammeln sich am Boden der zentrifugierten Eprouvette und bilden einen dichten gelben Schlamm, von dem man die darüberstehende trübe Flüssigkeit abgießt. Dieser gelbe Brei liefert nach abermaliger Zerteilung in destilliertem Wasser die Ausgangsemulsion für die zu den Messungen bestimmten gleichförmigen Emulsionen.

Anstatt die natürlichen Körner so zu benutzen, kann man das Gummigutti mit Methylalkohol behandeln, welcher fast die ganze Masse (ungefähr $\frac{4}{5}$) löst und einen schleimigen weißen Rückstand hinterläßt, auf dessen Eigenschaften ich vielleicht noch zurückkommen werde. Diese alkoholische, gut durchsichtige, einer Bichromatlösung nicht unähnliche Flüssigkeit, verwandelt sich beim Verdünnen mit viel Wasser in eine gelbe undurchsichtige Emulsion, welche das Aussehen der natürlichen Emulsion besitzt und gleich dieser aus kugelförmigen Körnern zusammengesetzt ist. Man kann letztere von dem schwach alkoholischen Wasser, das sie enthalten, wieder durch Zentrifugieren trennen und durch Zerteilung in reinem Wasser, wie oben, eine Mutteremulsion erhalten, in der sich Teilchen von sehr verschiedener Größe befinden, deren Durchmesser jedoch, im Falle die alkoholische Lösung sehr rasch mit einem genügenden Ueberschuß vermischt wurde, kleiner ist als 1μ ($\frac{1}{1000}$ mm).

Ich bin der Ansicht, daß der durch Wasser so gefällte Körper ein definiertes chemisches Individuum darstellt und nicht ein Gemenge¹⁾;

¹⁾ Eine rasch durchgeführte physikalisch-chemische Untersuchung hat mir folgende Resultate geliefert:

Die gelbe, in Alkohol und ebenso leicht in Schwefelkohlenstoff und Essigsäure lösliche Masse besitzt eine saure Natur, denn sie wird von selbst sehr verdünnten Alkalien gelöst. Man kann diese Säure titrieren, indem man jene Sodamenge feststellt, welche eine gegebene Emulsion eben noch durchsichtig macht.

Es ist bekannt, daß Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff unvollständig mischbar sind und beim Zusammenschütten zwei übereinanderliegende Schichten bilden. Diese färben sich durch die gelbe in ihnen gelöste Masse sehr ungleichförmig, und würden wahrscheinlich die Bestandteile ungleich lösen, wenn letztere ein Gemenge repräsentieren würden. Nun aber erfordern die aus den beiden Lösungen durch Wasserzusatz erhaltenen Emulsionen zu ihrer Klärung stets dieselbe Sodamenge pro Gramm gelöster Substanz; noch genauer, ein Gramm-Molekül Soda löste in einem Fall 537, in einem andern 542 Gramme der emulgierten Masse; ebenso führte die kryoskopische Prüfung der Essigsäure als Lösungsmittel zu der Zahl 555. — Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß der gelbe Bestandteil des Gummiguttis ein einheitlicher Stoff mit dem angenäherten Molekulargewicht von 540 ist, und welchen man Guttisäure (Acide Guttique) nennen könnte. Ich habe weiter beobachtet, daß diese Guttisäure, welche bei der Siedehitze die

aber das ist für das hier verfolgte Ziel gleichgültig, und es genügt, daß die Teilchen einer Emulsion dieselbe Dichte besitzen, damit man sich daraus auf die noch zu besprechende Art gleichförmige, für die Messungen geeignete Emulsionen verschaffen kann. Ich bemerke nebenbei, daß man eine Emulsion als rein bezeichnen kann, wenn die sich zusammensetzenden Teilchen dieselbe Zusammensetzung, also auch die gleiche Dichte besitzen.

Ähnliche Betrachtungen betreffen den Mastix, den man zur Bereitung von Firnis verwendet, stammt aus Einschnitten in die Rinde von Pistacia leutiscus (Insel Chios). Er gibt durch direkte Behandlung mit Wasser keine Emulsion; wenn man ihn jedoch in Berührung mit Methylalkohol läßt, so erhält man über einem klebrigen vollkommen unlöslichen Rückstand eine anscheinend reine Lösung, welche bei hinreichender Verdünnung mit Wasser eine weiße wie Milch aussehende Emulsion gibt. Die Teilchen dieser Emulsion sind rund und von sehr verschiedener Größe. Die Substanz, welche diese Körner bildet, würde nach Johnston ein Molekulargewicht von ungefähr 606, entsprechend der Formel $C_{40}H_{62}O_4$, besitzen.

Da haben wir nun zwei Stoffe, welche kugelfunde Körner geben (und dies ist ohne Zweifel bei allen harzigen Emulsionen der Fall); in allen diesen Fällen wird die Gleichung von der Verteilung der Teilchen mit dem Radius a , $\frac{2}{3} W \log \frac{n_0}{n} = \frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta) g h$, gelten, oder, da ein Neper'scher Logarithmus gleich dem mit 2,303 multiplizierten gewöhnlichen Logarithmus ist, $W 2,303 \log_{10} \frac{n_0}{n} = 2 \pi a^3 (\Delta - \delta) g h$. Ich habe nach und nach sämtliche in dieser Gleichung vorkommende Größen gemessen.

16. Das fraktionierte Zentrifugieren. Herstellung einer gleichförmigen Emulsion.

Man muß zunächst eine Emulsion herzustellen verstehen, deren sämtliche Teilchen nahezu gleiche Radien haben. Das von mir angewendete Verfahren läßt sich mit der fraktionierten Destillation eines Flüssigkeitsgemisches vergleichen. Wie nämlich während der Destillation die zuerst übergehenden Anteile verhältnismäßig reicher sind an

Kohlensäure der Karbonate austreibt, bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Kohlensäuregasstrom, in eine Lösung von Natriumguttat (guttate de Sodium), ausgetrieben wird, und alsdann eine Emulsion von gelben Körnern wiedergibt. Es ist möglich, daß sich die Körnerbildung in der Gumpfpflanze auf analoge Art erklären läßt.

flüchtigeren Bestandteilen, so sind die beim Zentrifugieren einer reinen¹⁾ Emulsion zuerst sedimentierten Mengen verhältnismäßig reicher an großen Körnern; man hat also im Zentrifugieren ein Mittel in der Hand, die Teilchen nach ihrer Größe zu scheiden. Am einfachsten verfährt man in folgender Weise:

Man füllt die zu zentrifugierende Eprouvete bis zu einer bestimmten Höhe, 10 cm zum Beispiel, mit einer reinen Emulsion; man läßt die Maschine mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit, z. B. 30 Touren pro Sekunde (was in einer Entfernung von 15 cm von der Achse eine Zentrifugalkraft gibt, welche ungefähr 500 mal größer ist als die Schwerkraft), laufen; man unterbricht den Gang der Maschine nach einer bestimmten Zeit, 60 Minuten zum Beispiel; man läßt sie von selbst zur Ruhe kommen, was einige Minuten dauern soll; man zieht mit Vorsicht die Eprouvete wieder heraus.

Ein ziemlich fester Schlamm bedeckt den Boden dieser Eprouvete, und zwar in einer Höhe, welche im Verhältnis zur Höhe der Flüssigkeit im allgemeinen verschwindend klein ist; der Bodensatz enthält alle Teilchen, die während der Zentrifugierung am Grunde der Eprouvete angelangt sind; die Teilchen liegen so dicht aneinander gepreßt wie Sandkörner in einem Sack.

Bezeichnen wir den Radius, den ein am Anfang der Zentrifugierung an der Oberfläche der Flüssigkeit befindliches Teilchen haben muß, um am Ende des Zentrifugierens am Grunde der Eprouvete anzu- kommen, mit a_1 ; alle größeren Körner haben sich schon früher abge- setzt, doch sind in dem Schlamm auch noch kleinere Teilchen ent- halten, welche Zeit gehabt hatten, den Boden zu erreichen, da sie sich schon von Anfang an in den tieferen Lagen der Emulsion befanden. — Sodann hebert man die über dem Bodensatz befindliche Flüssigkeit vorsichtig ab; man füllt die Eprouvete von neuem bis zur ursprüng- lichen Höhe mit destilliertem Wasser auf; man schüttelt heftig, wobei sich der Schlamm vollständig zerteilt, und wiederholt nun die vorher- gegangene Operation bei derselben Winkelgeschwindigkeit und der gleichen Dauer des Zentrifugierens. Dabei werden alle Teilchen, deren Radius größer ist als a_1 , noch den Boden erreichen, manches kleine Teilchen aber, welches vorhin sich sogleich absetzte, da es sich schon nahe befand, wird diesmal keine Zeit mehr dazu finden, wenn es

¹⁾ Enthielte die ursprüngliche Emulsion Teilchen von verschiedener Dichte, so könnte man durch das Zentrifugieren stets nur die Teilchen absondern, welche in der gleichen Zeit aus der gleichen Höhe fallen, die aber nicht gleich groß sein würden.

sich zufällig nahe an der Oberfläche befindet. Kurz, der zweite Bodensatz enthält wie der erste alle Teilchen mit größerem Radius als a_1 , enthält aber viel weniger noch kleinere Teilchen.

Man gießt die darüberstehende Emulsion, welche schon viel heller ist, als das erste Dekantat es war, ab und wiederholt die gleichen Operationen, bis die am Ende einer jeden Zentrifugierung über dem Bodensatz befindliche Flüssigkeit aussieht wie klares Wasser. Sodann enthält der Niederschlag alle Teilchen der ursprünglichen Emulsion, deren Halbmesser a_1 überschreiten, und er enthält nur solche; alle kleineren Körner sind ausgeschaltet.

Beginnen wir dieselben Operationen mit dem zuletzt erhaltenen Bodensatz, setzen aber die Zentrifugierungsdauer herab! Bezeichnen wir den Halbmesser, den ein an der Oberfläche befindliches Teilchen haben muß, um am Ende der Zentrifugierung am Boden der Eproutette anzukommen, mit a_2 ; dann werden sich in der über dem Bodensatz befindlichen Flüssigkeit nur Teilchen finden, deren Radius kleiner ist als a_2 ; nach ihrem Ursprung kann aber diese Flüssigkeit nur Teilchen enthalten, die größer sind als a_1 ; wenn nun a_1 und a_2 nicht viel voneinander verschieden sind, dann ist diese Flüssigkeit praktisch eine gleichförmige Emulsion, und man braucht sie bloß abzugießen.

Ich halte es für überflüssig auseinanderzusetzen, wie man auf ähnliche Art nach Wunsch gleichförmige Emulsionen von kleineren oder aus dem dabei erhaltenen Rückstand Emulsionen von größeren Teilchen erhalten kann.

17. Bestimmung der Dichte der Teilchen.

Es ist notwendig, daß wir die Dichte der Körner der zu untersuchenden gleichförmigen Emulsion kennen lernen. Ich habe zwei Methoden benützt, welche beide übereinstimmende Resultate liefern. Beide Verfahren benützen die Tatsache, daß man die in einer gegebenen Emulsionsprobe vorhandene Harzmenge durch einfaches Austrocknen im Trockenschrank genau dosieren kann. Wenn die Temperatur ein wenig über 100° beträgt, wird bald ein konstantes Gewicht erreicht, welches sich (ohne Rücksicht auf die Zeitdauer der Erhitzung) nicht merklich ändert, wenn man sie auf 130° oder selbst 140° steigert. Bei dieser Temperatur ist das Harz eine sehr zähe Flüssigkeit geworden, welche beim Abkühlen ein klares Glas gibt, welches wahrscheinlich die gleiche Dichte besitzt, wie die Teilchen der Emulsion. Wir werden also dazu geführt, das spezifische Gewicht dieses Glases zu bestimmen.

Dies geschieht einfach und genau, indem man Bruchteile der glasigen Masse in destilliertes Wasser wirft, dem man nach und nach Bromkalium hinzufügt, bis die Glasteile in der Lösung weder zu Boden fallen noch sich zur Oberfläche zu erheben suchen, also schweben. Die gesuchte Dichte ist folglich gleich der Dichte dieser Lösung, die man ohne Schwierigkeit messen kann (Methode von Retgers, anwendbar selbst für sehr kleine Partikel).

Die zweite Methode ist vielleicht genauer, hat aber den Nachteil, daß man bei ihrer Anwendung viel von der Emulsion braucht. Man mißt bei einer gegebenen Temperatur (nahe bei 20°) die Massen m des Wassers und m' der Emulsion, mit welcher ein und dieselbe Flasche angefüllt werden kann. In der Masse m' bestimmt man durch Austrocknung die Menge μ des in der Emulsion enthaltenen Harzes, woraus sich die Masse des in der Suspension befindlichen Wassers zu $(m' - \mu)$ ergibt. Ist nun d die Dichte des Wassers, dann ist $\frac{m}{d}$ das Volumen des Gefäßes, $\frac{m' - \mu}{d}$ das Volumen des intergranulären Wassers, die Differenz $\left(\frac{m}{d} - \frac{m' - \mu}{d}\right)$ das Volumen der Körner, und der Quotient aus ihrer Masse μ und diesem Volumen die gesuchte Dichte.

Wie bereits gesagt, geben diese beiden Methoden annähernd gleiche Resultate; so wurde zum Beispiel die Dichte der Teilchen einer bestimmten Gummiguttiemulsion zu 1,205 nach der ersten und zu 1,207 nach der zweiten Methode gefunden. Ebenso ist die Dichte der Körner einer Mastixemulsion gleich 1,063 nach der ersten und 1,064 nach der zweiten Methode. — Es ist zu beachten, daß sich diese Zahlen auf jene Fälle beziehen, wo die intergranuläre Flüssigkeit praktisch reines Wasser ist. — Ich habe in der Tat gefunden, daß die Teilchendichte zu steigen scheint, wenn die Zwischenflüssigkeit Salze enthält und führe dies unmittelbar auf eine Adsorptionserscheinung des Salzes an der Oberfläche der Teilchen zurück.

Das gleiche gilt, wenn die Zwischenflüssigkeit ein Kolloid mit unsichtbaren Teilchen enthält, welche sich an die großen Harzkörner anlagern und so ihre Dichte beeinflussen können. — Das ist der Fall bei den natürlichen Emulsionen des Gummiguttis, welches bis auf nahezu $\frac{1}{3}$ ein ungefärbtes im Ultramikroskop unauflösbares Kolloid enthält. Man kann davon die gelben Körner durch Zentrifugieren und Aufschlänmen trennen und erhält dann für sie die gleiche Dichte, wie sie für die Teilchen aus den alkoholischen Lösungen gefunden wurden.

Daher findet man schlecht gewaschene natürliche Körner schwerer als gutgewaschene. Da ich diese Fehlerquelle früher nicht kannte, sind meine ersten Bestimmungen ein wenig entstellt¹⁾.

18. Anordnung der Beobachtung.

Wenn man die Verteilung des Gleichgewichtes in Emulsionen studiert, so beobachtet man nicht, wie man leicht glauben könnte, Schichten von einigen Zentimetern oder Millimetern Höhe, sondern nur ganz dünne Lagen, von der Höhe eines für die mikroskopische

Fig. 1

Beobachtung bestimmten Präparates (wie sie die vorstehende Fig. 1 anzeigt).

Stellen wir uns vor, daß man auf einem gläsernen Objektträger eine ganz dünne, breit durchlochte Glasscheibe aufgekittet hat. Man hat sich auf diese Art ein flaches zylindrisches Gefäß geschaffen, dessen Höhe H zum Beispiel $100\ \mu$ ($= 1/10$ Millimeter) beträgt²⁾. In die Mitte dieser Kammer bringt man einen Tropfen der Emulsion und bedeckt ihn sogleich mit dem Deckgläschen, welches sich genau an die obere Fläche der durchbrochenen Scheibe anlegt und so die Kammer vollständig abschließt. Um jede Verdunstung zu vermeiden, überzieht man die Ränder des Deckgläschens mit Paraffin oder Firnis und kann dann ein Präparat mehrere Tage oder selbst wochenlang beobachten.

Das Präparat wird sodann auf die sorgsam horizontalgestellte Platte eines guten Mikroskopes gebracht. Das benützte Objektiv mit sehr starker Vergrößerung besitzt eine geringe Feldtiefe, und man

¹⁾ Compt. rend., Mai 1908.

²⁾ Diese Anordnung findet sich bei den zur Zählung der Blutkörperchen bestimmten Zellen (Zell), welche ich benutzt habe.

kann gleichzeitig nur die Teilchen genau sehen, welche sich in einer sehr dünnen (Größenordnung des μ) Horizontalschicht befinden. Durch Senken oder Heben des Mikroskops bekommt man die Teilchen anderer Höhenlagen in das Gesichtsfeld.

Die senkrechte Entfernung dieser beiden Schnitte sei h , und wir müssen sie, da sie in der Verteilungsgleichung vorkommt, genau kennen lernen. Wir erhalten sie durch Multiplikation der Verschiebung des Mikroskops, h' , mit dem Brechungsexponenten der beiden Mittel, welche das Deckgläschen trennt. Da die Zwischenflüssigkeit Wasser ist, so wird h gleich sein $\frac{4}{3} h'$, wenn man mit gewöhnlichem Objektiv arbeitet und einfach h' , wenn man ein Wasserimmersionsobjektiv verwendet, wie ich es oft getan habe. Was die Verschiebung h' anbelangt, so kann man diese direkt an der graduierten Trommel der Mikrometerschraube ablesen, welche die Bewegungen des Mikroskopes vermittelt (die Zeiß'schen Schrauben geben wenigstens Viertel Mikromillimeter an).

19. Zählung der Teilchen.

Wir müssen jetzt das Verhältnis $\frac{n_0}{n}$ der Konzentrationen der Teilchen in den beiden verschiedenen Niveaus feststellen. Dieses Verhältnis ist offenbar dem mittleren Verhältnis der Teilchenzahlen gleich, welche man im Mikroskop bei den zwei Oberflächen beobachtet. Diese Zahlen bleiben uns zu finden übrig.

Dies scheint im ersten Anblick nicht so leicht; es handelt sich nicht darum, ruhige Objekte zählen, und man braucht nur ins Mikroskop zu blicken, um im Gesichtsfeld einige Hundert Körner zu bemerken, welche sich nach allen Richtungen bewegen, welche übrigens fortwährend verschwinden, während doch neue Teilchen auftauchen, und man ist rasch von der Nutzlosigkeit der Anstrengungen überzeugt, welche man machen kann, um die mittlere Anzahl der in dem beobachteten Niveau enthaltenen Teilchen auch nur annähernd zu bestimmen.

Am einfachsten scheint es alsdann, eine Momentphotographie dieses Horizontalschnittes anzufertigen, die scharfen Bilder der Teilchen zu verzeichnen und, wenn die Emulsion schon genügend verdünnt ist und diese Zahl klein ist, wieder anzufangen, bis die mittlere Anzahl der auf einer Tafel verzeichneten Teilchen mit der gewünschten Annäherung als bekannt betrachtet werden kann. Ich selbst habe, wie man weiter unten sehen wird, für verhältnismäßig dicke Körner dieses Verfahren benützt. Bei Teilchen, deren Durchmesser weniger als

0,5 μ betrug, erhielt ich keine guten Bilder und da habe ich folgenden Kunstgriff angewandt:

Ich stellte in die Brennpunktebene des Okulars eine undurchsichtige Scheibe von unechtem Blattgold, welche mittels eines Nadelstiches fein durchlocht war. Das Sehfeld wurde dadurch außerordentlich verkleinert, und das Auge konnte mit einem einzigen Blick die genaue Anzahl der Teilchen feststellen, welche in einem durch ein kurzes Signal gegebenen Moment, oder während der sehr kurzen Beleuchtungsdauer, welche ein photographischer Verschuß gestattet, erblickt wurden. Es genügt, wenn diese Zahl geringer als 5 oder 6 ist.

Wenn man diese Bestimmungen in regelmäßigen Zwischenräumen, zum Beispiel von 15 zu 15 Sekunden, macht, so erhält man eine Reihe von Zahlen, deren mittlerer Wert sich mehr und mehr einer Grenzzahl nähert, welche die mittlere Anzahl der Teilchen vorstellt, die sich im beobachteten Niveau, in der kleinen zylindrischen Schicht, auf welche das Mikroskop eingestellt ist, befinden. Wenn man in einem anderen Niveau die mittlere Anzahl der in dem gleichen Volumen enthaltenen Teilchen bestimmt hat, so erhält man in dem Quotienten dieser beiden Zahlen das gesuchte Konzentrationsverhältnis. Wohlverstanden, anstatt alle bezüglichen Abzählungen der Reihe nach in einem einzigen Niveau zu machen, ist es besser, sie zu wechseln, so daß man zum Beispiel 100 Abzählungen in einem Niveau macht, dann 100 in einem andern, sodann wieder von neuem 100 im ersten und so fort. Wenn man einigermaßen genaue Zahlen erhalten will, so muß man mehrere Tausend Abzählungen machen. Ich will als Beispiel im folgenden die Zahlen wiedergeben, welche 50 nacheinander vorgenommene Abzählungen in zwei 30 μ voneinander entfernten Niveaus einer von mir benutzten Emulsion gaben:

3	2	0	3	2	2	5	3	1	2
3	1	1	0	3	3	4	3	4	4
0	3	1	3	1	4	2	2	1	3
1	1	2	2	3	0	1	3	4	3
0	2	2	1	0	2	1	3	2	4

für das niedrigere Niveau und

2	1	0	0	1	1	3	1	0	0
0	2	0	0	0	0	1	2	2	0
2	1	3	3	1	0	0	0	3	0
1	0	2	1	0	0	1	0	1	0
1	1	0	2	4	1	0	1	0	1

für das höhere.

20. Bestimmung des Radius der Körner.

Um die Verteilungsgleichung anwenden zu können, brauchen wir nur noch eine einzige Bestimmung, die des Halbmessers der Teilchen der untersuchten gleichförmigen Emulsion. Ich habe diesen nach drei verschiedenen Verfahren erhalten:

Erstes Verfahren. Ich habe zunächst nach dem Beispiele von J. J. Thomson, Langevin und aller derer, welche die Dimensionen kleiner Tropfen oder von Staubeilchen in einem Gas zu be-

stimmen gehabt haben, die Gültigkeit einer Berechnung von Stokes, die sich auf die Bewegung einer Kugel in einer zähen Flüssigkeit bezieht, als bestehend angenommen. Nach dieser Rechnung ist die Reibungskraft, welche sich der Bewegung der Kugel entgegenstellt, in jedem Augenblick gegeben durch $6 \pi \zeta a v$, wenn ζ die Zähigkeit der Flüssigkeit, a den Kugelhalbmesser und v die Geschwindigkeit der Kugel bezeichnen. Wenn die Kugel unter dem alleinigen Einfluß der Schwere in gleichförmiger Bewegungsart fällt, dann muß die Reibung dem scheinbaren Gewichte der Kugel in der Flüssigkeit gleich sein; es ist also

$$6 \pi \zeta a v = \frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta) g,$$

aus welcher Gleichung sich nach der Messung der Geschwindigkeit, v , das a bestimmen läßt.

Fig. 2 wie die Tröpfchen einer Wolke, ohne daß ein Zurücksteigen aus den tieferen Lagen, wo sich die Teilchen anhäufen, zu befürchten wäre. Die Flüssigkeit klärt sich also in ihrem oberen Teil, und die Dicke der aufgehellten Schicht, geteilt durch die Zeit, während welcher die Emulsion sich selbst überlassen blieb, gibt die Fallgeschwindigkeit, auf welche sich das Gesetz von Stokes anwenden läßt.

Man findet bei den von mir untersuchten Emulsionen diese Erscheinung in der Tat bestätigt. Man braucht nur ein kapillares Rohr von einigen Zentimetern Höhe (Fig. 2) mit der Emulsion zu füllen, beide Enden zu verschließen und in einem Thermostaten senkrecht

einzustellen, um zu sehen, wie die Emulsion allmählich die oberen Schichten der Flüssigkeit verläßt, indem sie wie eine Wolke mit deutlicher Oberfläche fällt und dabei jeden Tag ein gleiches Stück zurücklegt. Man nimmt eine kapillare Röhre, um Konvektionsströme (die sich in breiten Röhren außerordentlich leicht bilden) zu vermeiden, welche die Oberfläche der Wolke verwischen würden.

Die Bestimmung des Halbmessers der Teilchen ist nun mit Hilfe des Stokes'schen Gesetzes möglich. Die Anwendung des letzteren auf so kleine Kugeln gibt jedoch Anlaß zu Einwänden, die ich später untersuchen werde. Es war also wünschenswert den Halbmesser der Teilchen auf einem andern, wenn möglich direkterem Weg zu erreichen.

Zweites Verfahren. Man würde diesen Halbmesser sehr genau bekommen, wenn man die Anzahl der in einem bekannten Volumen der titrierten Emulsion (gleich nach dem Durchschütteln) enthaltenen Teilchen wüßte. Das gäbe die Masse eines Teilchens und, da man sein spezifisches Gewicht kennt, auch seinen Halbmesser. Zu diesem Behufe genügt es, sämtliche Körner zu zählen, die in einem Zylinder der Emulsion anwesend sind, dessen Höhe gleich ist der Höhe des Präparates (ungefähr 100 μ) und dessen Grundfläche bekannt ist, wie dies bei den Blutkörperchen-Zählzellen der Fall ist, deren Boden in Quadrate von 50 μ Seitenlänge geteilt ist. Aber die schichtenweise Abzählung (oder Integration) aller im Präparat enthaltenen Teilchen enthält viel Unsicherheit. Man müßte in der Tat, von andern Schwierigkeiten abgesehen, die Tiefe jeder Schicht von der Größenordnung eines μ ¹⁾ genau kennen.

Glücklicherweise hatte ich bei anderer Gelegenheit wahrgenommen, daß die Gummigutti- oder Mastixeteilchen, wenn sie sich in einem schwach sauren Mittel (z. B. 0,01 Gramm-Moleküle im Liter) befinden, an den Glaswänden, die das Präparat einschließen, ankleben. In merklicher Entfernung von diesen Wänden hat sich das Brown'sche Phänomen in keinerlei Weise verändert; wenn aber infolge dieser Bewegung ein Teilchen durch Zufall zur Berührung mit dem Objektträger oder dem Deckgläschen kommt, dann wird es unbeweglich und verläßt nicht mehr die Wand. Die Emulsion wird immer schwächer und schwächer, bis sich nach einigen Stunden sämtliche Teilchen, die

¹⁾ Wir brauchen diese Dicke nicht kennen zu lernen, da wir, um das Konzentrationsverhältnis in zwei verschiedenen Niveaus zu erhalten, das Verhältnis der in diesen beiden Höhen gefundenen Teilchenzahlen nehmen; es genügt uns, daß die Feldtiefe, wie immer sie auch sei, in jenen beiden Niveaus den gleichen Wert habe.

sie enthielt, an den Wänden angeklebt haben. Sie können doch gezählt werden, wenn sie an verschiedenen Punkten festsitzen und keineswegs krümelige Anhäufungen bilden (partielle Koagulation des Kolloides). Ohne darauf näher eingehen zu können, begnüge ich mich damit, zu sagen, daß sehr geringe Mengen eines im natürlichen Saft des Gummigutti gegenwärtigen Schutzkolloids, der untersuchten Emulsion zugesetzt, genügen um die Koagulation der Teilchen aus der mit reiner Salzsäure angesäuerten Emulsion zu verhindern. Man kann nun so vorgehen:

Man schüttelt die gleichförmige zu untersuchende, vorher titrierte Emulsion; man entnimmt ihr ein bekanntes Volumen und vermischt es mit einem ebenfalls bekannten Volumen schwach angesäuerten Wassers; man schüttelt wieder; man nimmt sich ein Tröpfchen der Mischung heraus, gibt es auf den Objektträger und bedeckt es rasch mit dem Deckgläschen, dessen Ränder man paraffiniert, wobei jede Verschiebung sorgfältig zu vermeiden ist.

Wenn dies geschehen ist, läßt man das Präparat auf der Platte des Mikroskopes liegen, bis sich alle Teilchen an den Wänden abgesetzt haben. Man fügt jetzt in das Mikroskop eine Hellkammer ein, bringt den Boden des Präparates in das Gesichtsfeld und zeichnet die Kontur eines der auf den Objektträger eingeritzten Quadrate; in diesem wird das Bild eines jeden in diesem Viereck enthaltenen Teilchens durch einen Punkt angedeutet; hierauf hebt man das Mikroskop, bis man die an der oberen Fläche niedergeschlagenen Teilchen scharf sieht, und merkt sich auf die gleiche Weise die Teilchenbilder an, die sich im Innern desselben Umrisses befinden und somit von demselben geraden Prisma der Emulsion herrühren. Man kann dann auf der erhaltenen Zeichnung die Punkte mit Muße abzählen und erhält so die gesuchte Teilchenzahl.

Man wiederholt die gleiche Arbeit für eine andere Partie des Präparates und setzt das so fort, bis der mittlere Wert der in jedem Quadrat gefundenen Teilchenzahl als gut bekannt betrachtet werden kann. Durch eine einfache Rechnung erhält man endlich die Teilchenzahl, welche dem Gesamtvolumen der titrierten ursprünglichen Emulsion entspricht, also auch den gesuchten Radius, und zwar nach einer zweiten Methode, die nichts mit dem Gesetz von Stokes zu tun hat. Die Fig. 3 ist die Wiedergabe der Photographie einer der von mir gemachten Zeichnungen; der Halbmesser der Teilchen der betreffenden Emulsion betrug $0,212 \mu$.

Man hätte den übrigens ermüdenden Gebrauch der Hellkammer durch einfaches Photographieren der an den Wänden fixierten Teilchen vermeiden können. Das Auge ist jedoch, was die Sichtbarkeit sehr kleiner klarer Körner auf fast ebenso klarem Grunde (man darf nicht

Fig. 3

vergessen, daß die Teilchen durchsichtige Kugeln sind) anbelangt, empfindlicher als die photographische Platte, und ich habe die Photographie nur dann benützen können, wenn der Teilchendurchmesser größer war als ein halbes μ . Augenblicke sich bewegen sieht, bevor es sich an der festen Fläche ansetzt. Die Länge dieser Stäbchen kann man in der Hellkammer wie auch auf photographischem Wege leicht bestimmen, wenn auch der Durchmesser eines einzelnen Teilchens auf diese Art wohl nur sehr grob geschätzt werden kann (Verlängerung durch die Diffraction!). Und dies gibt ein drittes wenn auch nicht sehr genaues, so doch sehr unmittelbares Verfahren ab, den Durchmesser der Teilchen einer gleichförmigen Emulsion zu bestimmen.

Bei noch größeren Körnern (Größenordnung eines μ) werden die Anhäufungen noch regelmäßiger, und die Teilchen legen sich aneinander an und nicht übereinander; die direkte Messung des Halbmessers ist dann sehr leicht.

21. Erweiterung des Gesetzes von Stokes.

Die drei vorstehenden Methoden führen zu übereinstimmenden Resultaten. In der folgenden Tabelle will ich in Hundertsteilen eines μ die Halbmesser anführen, welche ich nach jenen Verfahren für verschiedene gleichförmige Emulsionen erhalten habe. Die auf ein und dieselbe Emulsion bezüglichen Zahlen befinden sich in der gleichen Zeile; die mittlere Kolumne gibt die durch Anwendung des Stokes'schen Gesetzes erhaltenen Zahlen; links davon sind die durch Zählung der Teilchen mit bekannter Gesamtmasse gewonnenen Zahlen und rechts endlich die durch unmittelbare Messung der Länge der durch die aneinandergereihten Körner gebildeten Stäbchen.

Manchmal kommt es vor, daß sich die Teilchen unter dem Einflusse der Säure zu 3, 4 oder 5 zu einem geradlinigen Stäbchen zusammensetzen, welches man noch einige

	Zählung	Stokes	Messung der Stäbchen
Mastix	—	52	54
Gummigutti	—	49	50
	46	45	45,5
	30	29	30
	21,2	21,3	—
	14	15	—

Die Zahlen auf der fünften Linie, die sich auf eine gleichförmigere Emulsion beziehen, als es die übrigen sind, konnten mit der größten Genauigkeit bestimmt werden. Ich habe in verschiedenen Regionen verschiedener Präparate an 11000 Körner gezählt, um die Ziffer 21,2 der ersten senkrechten Reihe zu erhalten.

Kurz, die drei angewandten Verfahren rechtfertigen sich durch die Uebereinstimmung ihrer Resultate. Und noch mehr, aus dieser Uebereinstimmung ergeben sich wichtige Folgerungen betreffs des Stokes'schen Gesetzes.

Dieses Gesetz ist durch Berechnung gefunden worden, und zwar unter der Annahme von Bedingungen, welche in dem Fall der Kugeln, welche eine sehr wirksame Brown'sche Bewegung besitzen, ganz und gar nicht erfüllt zu sein scheinen. Ueberdies ist die dabei in Betracht gezogene Geschwindigkeit die wahre Geschwindigkeit der Kugel in bezug auf die Flüssigkeit. Nun hat aber diese wahre Geschwindigkeit, welche unter dem Einfluß der Brown'schen Bewegung fort und fort ihre Richtung und GröÙe ändert, nichts gemein mit der konstanten, an GröÙe übrigens unvergleichbar geringeren Vertikalgeschwindigkeit, mit welcher die aus einer großen Körnerzahl gebildete Wolke in der Flüssigkeit fällt. Solange ich den Radius der Körner nur mit Hilfe der Stokes'schen Formel bestimmte, war es also vollkommen gerechtfertigt, sich gegen die Genauigkeit von auf so gewagtem Weg gefundenen Resultaten zu verwahren, wie dies Jacques Duclaux betreffs meiner ersten Veröffentlichung¹⁾ tat. Natürlich muß man dieselben Vorbehalte auf alle die Fälle ausdehnen, wo man sich in der gleichen Weise der Stokes'schen Formel bediente; im besondern müssen sie gelten für die berühmten Resultate, welche die J. J. Thomson'sche Schule durch Kondensation von Wassertröpfchen auf Ionen erhalten hatte, und namentlich auch für die Arbeiten von Langevin oder seiner Nachfolger über die großen Ionen der Atmosphäre, Teilchen, deren GröÙe von der Ordnung eines Hunderstel μ ist.

¹⁾ J. Perrin, Comp. rend. 146, 967 (1908), und J. Duclaux, Comp. rend. 147, 131 (1908).

Die Uebereinstimmung der vorstehenden Messungen wird diese Zweifel zerstreuen; aber gerade, weil diese Uebereinstimmung nicht von vornherein offenbar war, enthält sie etwas Neues und gibt uns das Recht, folgenden Satz, eine Extrapolation des Stokes'schen Gesetzes, als experimentell bewiesen zu betrachten:

Wenn eine in Größe und Richtung sich gleichbleibende Kraft in einer Flüssigkeit auf ein Teilchen wirkt, welches von der Brown'schen Bewegung getrieben wird, so erhält dasselbe eine in der Richtung der konstanten Kraft liegende Komponente, welche mit der Zeit wächst und welche im Mittel gleich ist $\frac{Ft}{6\pi\zeta a}$, wo F die Kraft, t die Zeit, ζ die Viskosität der Flüssigkeit und a den Radius des Teilchens bezeichnen.

Die vorangegangenen Versuche zeigen, daß dieses Gesetz in dem Bereich der mikroskopischen Größen gültig ist, und die Bestätigung seiner Richtigkeit bis an die größten ultramikroskopischen Teilchen läßt keinen Zweifel mehr darüber, daß dieses Gesetz auch wenigstens annähernd für die noch kleineren Teilchen der gewöhnlichen kolloiden Lösungen oder für die großen in den Gasen gefundenen Ionen gilt.

Es gilt noch, wie ich vermute, für große Moleküle, wie die von Chininsulfat, aber wahrscheinlich nicht mehr streng für solche Moleküle, deren Halbmesser kleiner oder nur unbedeutend größer ist, als derjenige der Moleküle des Lösungsmittels. Ich werde später (Nr. 36) einen experimentellen Beweis hierfür bringen; aber man kann schon jetzt sehen, daß die Formel für die Reibung den Wert Null anzeigt, wenn der Radius Null ist, während die wirkliche Reibung, welche von der Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße zwischen dem in Betracht gezogenen Teilchen und der Moleküle des Lösungsmittels abhängt, nur dann Null werden kann, wenn diese letztern selbst gleichzeitig unendlich klein werden.

Im übrigen hat die äußerste Grenze, für welche das Stokes'sche Gesetz noch gilt, nichts zu tun mit dem hier verfolgten Ziel, und nachdem wir jetzt im Besitze aller Mittel sind, welche wir zur Beglaubigung und Anwendung der Verteilungsgleichung auf gleichförmige Emulsionen nötig hatten, wollen wir sehen, was wir damit erreichen und auf welche Art wir die Frage nach dem Ursprung der Brown'schen Bewegung zur Entscheidung bringen können.

22. Die fortschreitende Verdünnung als Funktion der Höhe.

Betrachten wir einen senkrechten Emulsionszylinder, welcher für die mikroskopische Beobachtung in der Art angeordnet ist, wie dies in Nr. 18 näher bezeichnet wurde. Gleich nach dem kräftigen Durchschütteln sind die Teilchen nahezu gleichförmig verteilt. Aber dieser Verteilungszustand wird sich, wenn unsere kinetische Theorie richtig ist, beim ruhigen Stehen der Emulsion ändern und wird einen Grenzwert erreichen, wo die Konzentration als Exponentialfunktion der Höhe abnehmen wird.

Dies wird durch den Versuch vollauf bestätigt. Am Anfang sieht man ungefähr so viele Körner in einer oberen oder tieferen Schicht einer Emulsion. Nach einigen Minuten schon werden die unteren Partien auf Kosten der Körner der oberen Lagen teilchenreicher. Wenn man dann anfängt, die Teilchen in zwei bestimmten Niveaus (Nr. 19) auszuzählen, so findet man als Verhältnis $\frac{n_0}{n}$ der Konzentrationen in diesen Lagen einen Wert, welcher einige Zeit noch, aber immer langsamer und langsamer wächst und endlich konstant wird, ohne irgendwelcher geordneter Veränderung mehr zu unterliegen.

Bei den Emulsionen, mit denen ich arbeitete, genügten drei Stunden, bis sich jener Grenzzustand der Verteilung eingestellt hatte, denn man fand nach dieser Zeit oder nach 15 Tagen fast die gleichen Werte.

Diejenigen von den Emulsionen, welche nicht aseptisch gemacht wurden, werden manchmal von langgestreckten und sehr lebhaften Protozoen heimgesucht, welche gleich Fischen die Emulsion durchwühlen und so die Ungleichheiten der Verteilung zwischen den unteren und oberen Schichten stark vermindern. Wenn man aber die Geduld gehabt hat, zu warten, bis diese Mikroben mangels an Nahrung endlich abstarben und träge zu Boden fielen, was zwei bis drei Tage dauerte, dann fand man wieder den früheren Verteilungszustand mit all den Eigenschaften einer dauernd geordneten Verteilung.

Wenn einmal bleibende Ordnung eingetreten ist, so ist es leicht festzustellen, ob die Konzentration als Exponentialfunktion der Höhe abnimmt. Die folgenden Messungen zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist.

Ich habe zunächst mit Gummiguttteilchen mit einem Radius von beiläufig $0,14 \mu$ gearbeitet. Die Küvette, in der sie untersucht wurden, besaß eine Höhe von 110μ . Die Konzentration der Körner wurde in fünf gleichweit voneinander entfernten Ebenen festgestellt.

Die unterste derselben war $5\ \mu$ über dem Boden des Präparates (um den möglichen Einfluß der Wand auszuschalten), und der Abstand von je zwei einander unmittelbar folgenden Ebenen betrug $25\ \mu$, so daß sich die oberste $5\ \mu$ unter der Oberfläche befand. Die gefundenen Zahlen verhielten sich zueinander wie 100, 116, 146, 170, 200, so daß die Ziffern 100, 119, 142, 169, 201, welche von den vorangegangenen nur innerhalb der Fehlergrenzen verschieden sind, eine geometrische Reihe bilden. Die Verteilung der Teilchen ist also dieselbe, wie bei einem unter dem Einfluß der Schwere im Gleichgewicht befindlichen Gase. Nur die Abnahme bis zur halben Konzentration, welche sich für die Atmosphäre bei einer Höhe von 6 Kilometern zeigt, ist hier bei einer Höhe von $\frac{1}{10}$ Millimeter erreicht.

Dieser Konzentrationsfall ist aber noch zu unbedeutend, als daß dadurch der Exponentialcharakter der Abnahme sichergestellt wäre. Ich habe daher mit größeren Körnern versucht, eine raschere Konzentrationsverminderung zu verwirklichen.

Meine sorgfältigste Versuchsreihe wurde mit Gummiguttikörnern gemacht, deren Halbmesser $0,212\ \mu$ betrug. Die Zählungen sind in einem Gefäß von $100\ \mu$ Höhe in vier Horizontalebenen gemacht worden, welche das Gefäß in einer Entfernung von 5, 35, 65, $95\ \mu$ vom Boden desselben durchschnitten.

Die Zählung wurde direkt durch ein Nadelloch hindurch (Nr. 19) vorgenommen und lieferte 13 000 Teilchen; auf die genannten Niveaus verteilt, verhalten sich die Konzentrationen wie die Zahlen 100, 47, 22,6, 12, fast gleich den Zahlen 100, 48, 23, 11,1, die eine geometrische Reihe bilden.

Also ist die exponentielle Verteilung der Teilchen außer Zweifel gesetzt, jeder Erhebung um $30\ \mu$ entspricht hier eine Verminderung der Konzentration um die Hälfte ihres jeweiligen Wertes.

Eine dritte, weniger genaue Versuchsreihe, welche sich auf 3000 Teilchen eines unreinen Gummigutti bezog, das dichter ist als das reine, wurde nach einem anderen Verfahren (Zählung der Körner auf photographischem Wege) gewonnen. Der Radius der Teilchen war wenig von $0,29\ \mu$ verschieden. Diesmal genügte eine Erhebung von $30\ \mu$, um die Konzentration auf den zehnten Teil ihres Wertes zu verringern; in Zahlen ausgedrückt, verhielten sich die Konzentrationen in den Niveaus 5, 15, 25, $35\ \mu$ wie die Zahlen 100, 43, 22, 10, von denen die Zahlen 100, 45, 21, 9,4, die eine geometrische Progression bilden, nur in den Grenzen der Versuchsfehler abweichen.

In der Figur 4 sieht man übereinanderliegend die Wiedergabe der Photographien, aus welchen sich die vorstehenden Zahlen ergeben; die progressive Verdünnung ist augenscheinlich. Sie wirkt über-

Fig. 4

Verteilung des Gleichgewichtes von Gummigutti-Teilchen ($0,6 \mu$ Durchmesser, 4 Niveaus, genommen von 10 zu 10μ).

Fig. 5

Gleichgewichtsverteilung in einer Mastixemulsion (1μ Durchmesser, 3 Niveaus, genommen von 12 zu 12μ).

raschend, wenn man, das Auge auf das Präparat gerichtet, das Mikroskop durch Drehen an der Mikrometerschraube rasch hebt. Man sieht dann, daß die Teilchen schnell abnehmen, wie auch die Luft um den steigenden Ballon herum dünner und dünner wird, nur mit der Beschränkung, daß 10μ in der Emulsion dasselbe bedeuten, wie 6 Kilometer in der Luft.

Ich habe Gummigutti-Emulsionen mit noch schwereren Körnern untersucht. Bei einer derselben, in welcher die untersten Regionen ausgezählt wurden, fiel bei einer Erhebung um $6\ \mu$ die Konzentration auf ein Viertel ihres Wertes. Sie würde demnach in $60\ \mu$ Höhe zweimillionenmal schwächer sein als am Boden.

Man bemerkt auch, nach dem Eintreten der endgültigen Verteilung, bei Emulsionen der letzterwähnten Art in den obersten Schichten des benützten Gefäßes, nahe bei $100\ \mu$ Höhe, kein einziges Teilchen mehr.

Ich habe endlich gemeinsam mit M. Dabrowski die exponentielle Verteilung auch für die Emulsionen des Mastix festgestellt. So zeigten zum Beispiel für eine Emulsion, deren Körner einen Durchmesser von ungefähr $1\ \mu$ ($a = 0,52\ \mu$) hatten, vier in übereinanderliegenden Abständen von $6\ \mu$ gemachte Photographien im Verhältnis zueinander 1880, 940, 530 und 305 Bildchen von Körnern, Zahlen, die wenig verschieden sind von 1880, 995, 528 und 280, die in geometrischer Reihenfolge abnehmen.

Die Figur 5 veranschaulicht die Verteilung der Körner bei dieser Emulsion in drei je $12\ \mu$ übereinanderliegenden Horizontalschichten. Die Abnahme nach dem Exponentialgesetz ist also feststehend.

23. Die Molekularbewegung als Ursache des Brown'schen Phänomens¹⁾.

Sobald das Verhältnis der Konzentrationen an zwei Stellen nur abhängig ist von dem senkrechten Abstand der zwei Punkte, gibt die in Nr. 14 und 15 aufgestellte Verteilungsgleichung

$$2,303 W \log_{10} \frac{n_0}{n} = 2 \pi a^3 (\Delta - \delta) g h$$

für jede Emulsion einen wohldefinierten Wert für die Energie der Teilchen W . Wenn unsere kinetische Theorie ganz exakt ist, dann wird dieser Wert unabhängig sein von der gewählten Emulsion, er wird bei derselben Temperatur gleich sein der mittleren Energie w irgendeines Moleküls, oder, was auf das gleiche hinauskommt, der Wert w des Ausdruckes $\frac{3}{2} \frac{RT}{W}$ wird, unabhängig vom Halbmesser und der Dichte der studierten Teilchen, dem Ausdruck $\frac{3}{2} \frac{RT}{w}$ gleich sein, das ist der Konstanten von Avogadro (Nr. 7), deren angenäherten Wert wir bereits kennen (Nr. 11). Man will also mit einem Wort wissen, ob sich bei verschiedenen Emulsionen der Wert N' der durch

¹⁾ Compt. rend. 146, 167, und 147, 530 (1908).

die van der Waal'sche gefundene Zahl $60 \cdot 10^{22}$ annähert. Die Versuchsreihen, mit deren Hilfe das Gesetz der exponentialen Verdünnung festgestellt wurde und noch mehrere andere Untersuchungen, von denen ich jetzt reden will, antworten darauf.

Die erste bereits veröffentlichte Versuchsserie bezieht sich auf nicht vollkommen gereinigte und gewaschene Gummiguttteilchen mit einem Halbmesser von beiläufig $0,14 \mu$; eine Korrektur der dabei gewonnenen Resultate konnte ich später nicht mehr vornehmen, da mir keine Probe dieser Emulsion mehr zur Verfügung stand. Da die Beobachtung bei Immersionsbeleuchtung nur schwer oder gar nicht möglich war, wurde sie bei seitlicher Beleuchtung gemacht und lieferte bei der direkten Zählung durch ein Nadelloch ungefähr 3000 Körner. Dem erlaubten Spielraum für diese Versuchsreihe Rechnung tragend, ergab sich für N' ein Wert zwischen $50 \cdot 10^{22}$ und $80 \cdot 10^{22}$.

Eine zweite Klasse von Versuchen erstreckte sich auf Teilchen von ungefähr dem doppelten Halbmesser (ungefähr $0,3 \mu$); die Körner waren gut gewaschen ($\Delta \cdot \delta = 0,21$) und ziemlich gleichförmig. Die Zählung ergab auch ca. 3000 Körner und der Wert N' wurde zu $75 \cdot 10^{22}$ gerundet.

Eine dritte Versuchsreihe von vergleichbarer Genauigkeit, welche mit fast gleichgroßen Teilchen ($a = 0,29 \mu$) eines unreinen Gummigutts ($\Delta \cdot \delta = 0,3$) angestellt wurde, ergab nach einem anderen Verfahren (Zählung der Teilchen auf den photographischen Platten) $65 \cdot 10^{22}$.

Die vierte Serie umfaßt deutlich größere Teilchen ($a = 0,45 \mu$), die fast 30mal schwerer sind als die zuerst angewandten Körner und die gut gereinigt waren ($\Delta \cdot \delta = 0,21$). Diese Teilchen waren so schwer, daß ihre Konzentration bei einer Erhebung um 6μ auf ein Viertel ihres Wertes sank. Die direkte Auszählung von beiläufig 4000 Körnern gab für N' $72 \cdot 10^{22}$.

Es war wünschenswert, außer dem Gummigutti noch einen anderen Stoff in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. Es wurde daher eine fünfte Reihe von Versuchen mit Mastixpartikeln vorgenommen; an diesen Arbeiten hat sich auch M. Dabrowski beteiligt. Die zur Untersuchung verwendeten Körner haben bei gleichem Voluminhalt im Wasser ein dreimal geringeres scheinbares Gewicht als die Teilchen des reinen Gummigutts ($\Delta \cdot \delta = 0,063$). Wir haben mit Körnern gearbeitet, deren Durchmesser etwas größer war als ein Mikromillimeter ($a = 0,52 \mu$) und die sich leicht photographieren ließen.

Die Aufnahmen der sechs voneinander um 6μ abstehenden horizontalen Schnitte wurden einmal von der untersten zur obersten Schichte,

dann durch Abwärtsbewegung des Mikroskopes auf umgekehrtem Wege gemacht. Die so erhaltenen zwölf Photographien lassen die Bilder von beiläufig 7500 Körnern entnehmen, woraus sich für N' der Wert $70 \cdot 10^{22}$ ergibt.

Es stimmen also die Werte der Teilchenenergie, welche den vorstehenden Reihen entsprechen, innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Versuche überein; dabei variierte die Masse der Körner von 1 bis 40, der Dichteunterschied der Teilchen und des Mittels von 1 bis 4,7 und die Raschheit der Verdünnung als Funktion der Höhe von 1 bis 30. Wir haben hier innerhalb eines später noch zu erweiternden Bereiches gleichsam eine experimentelle Bestätigung der gleichen Energieverteilung der verschiedenen Massen vor uns. — Aber es steht auch fest, daß diese Werte mit dem für die Molekularenergie von uns Vorhergesehenen übereinstimmen.

Der mittlere Unterschied erreicht nicht 15 Proz., und die mittels der van der Waals'schen Gleichung erreichte Zahl ist nicht von dieser Genauigkeit. — Ich glaube nicht, daß diese Uebereinstimmung noch einen Zweifel über den Ursprung der Brown'schen Bewegung übrig läßt.

So kann also die Molekulartheorie des Brown'schen Phänomens als experimentell befestigt angesehen werden, und ebenso ist die wahre Existenz der Moleküle nicht leicht abzuleugnen. Zu gleicher Zeit sehen wir die von van't Hoff bereits auf die verdünnten Lösungen ausgedehnten Gesetze der vollkommenen Gase nun auch für die gleichförmigen Emulsionen gelten.

Die Brown'sche Bewegung stellt uns in einer anderen Größenklasse ein getreues Bild der Bewegungen dar, welche zum Beispiel die im Wasser eines Sees gelösten Sauerstoffmoleküle ausführen, welche, da sie gegenseitig selten aneinanderprallen, ihre Richtungen und Geschwindigkeiten nach ihren Zusammenstößen mit den Molekülen des Lösungsmittels ändern.

Es kann interessant sein, zu beobachten, daß die größten der Teilchen, bei welchen ich die Gesetze der vollkommenen Gase als geltend gefunden habe, schon mittels einer starken Lupe im Sonnenlicht sichtbar sind. Sie verhalten sich wie die Moleküle eines idealen Gases, dessen Gramm-Molekül 200 000 Tonnen wiegen würde.

Ich füge noch hinzu, daß die in diesem Paragraphen zusammengefaßten Messungen mit verdünnten Emulsionen gemacht worden sind, welche in ihrem an Teilchen reichsten Teil nicht ein Tausendstel an

Harz enthielten und wo der osmotische Druck nicht den milliardsten Teil einer Atmosphäre erreichte.

Diese letzte Ziffer zeigt, in welchem Punkte ich von den Bedingungen abgewichen, unter welchen man die osmotischen Drucke von kolloider Lösungen mit sehr kleinen und einander sehr genäherten Körnern hat entdecken (Malfitano) und messen (J. Duclaux) können. Es kann sein, daß einmal eine der van der Waals'schen mehr oder minder analoge Verallgemeinerung zu einem theoretisch-kinetischen Ausdruck führen wird, der eine Berechnung des osmotischen Druckes solcher Lösungen zuläßt.

24. Genaue Bestimmung der Konstante von Avogadro.

Kurz, gleiche Körnchen verteilen sich in einer verdünnten Emulsion wie schwere Moleküle, gehorchen den Gasgesetzen, und ihre Verteilungsgleichung, in welcher man jetzt für W den Ausdruck $\frac{3}{2} \frac{RT}{N}$ setzen kann, lautet nun $2,303 \frac{RT}{N} \log_{10} \frac{n_0}{n} = \frac{4}{3} \pi a^3 g (\Delta - \delta) h$.

Einmal richtig aufgestellt, bietet diese Gleichung selbst ein Mittel von scheinbar unbegrenzter Genauigkeit zur Bestimmung von N und der davon abhängigen Konstanten. Die Bereitung einer gleichförmigen Emulsion und die Bestimmung der außer N in der Gleichung figurierenden Größen können in der Tat bis zu jedem beliebigen Grad der Vollkommenheit getrieben werden. Das ist nur eine einfache Frage der Geduld und der Zeit. — Die in den vorhin zusammengefaßten fünf Versuchsreihen für N erhaltenen Werte haben $69 \cdot 10^{22}$ zum Mittel; die sorgfältigste dieser Serien ist jene, die ich mit Mastix vorgenommen habe (Zählung auf photographischen Platten); und die für $N 70 \cdot 10^{22}$ ergibt.

Ich habe ferner mit Gummigutti weitere Versuche gemacht (die Resultate habe ich bereits oben angeführt), von denen ich glaube, daß sie noch genauer sind. Der mittlere Halbmesser der Körner der verwendeten Emulsion wurde durch Zählung von 11000 Teilchen einer titrierten Emulsion zu $0,212 \mu$ und durch Anwendung des Gesetzes von Stokes zu $0,213 \mu$ gefunden. Der Dichteunterschied zwischen der Masse der Teilchen und des dazwischen befindlichen Wassers betrug bei 20° , der Temperatur, bei welcher die Messungen vorgenommen wurden, $0,2067$. In den verschiedenen Höhen wurden (direkte Zählung durch ein Nadelloch hindurch) 13000 Teilchen gezählt, deren Verteilung nach dem Exponentialgesetz erwiesen war, indem jeder Erhebung um 30μ ein Konzentrationsabfall um die Hälfte

des jeweiligen Wertes (die genauen Zahlen siehe Nr. 22) folgte. Der aus diesen Messungen für N sich ergebende Wert ist gleich $70,5 \cdot 10^{22}$.

25. Numerische Werte der Konstante von Avogadro und der davon abhängigen Konstanten.

Man wird also dazu geführt, für die Konstante von Avogadro den Wert $N = 70,5 \cdot 10^{22}$ festzulegen. Die Anzahl n der bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen in einem Kubikzentimeter Gas enthaltenen Moleküle, erhalten durch Division der vorstehenden Zahl durch das Volumen 22 400 des Grammküls, ist demnach $n = 3,15 \cdot 10^{19}$.

Die Konstante der Molekularenergie (Nr. 6), gleich $\frac{3R}{2N}$, ist in Einheiten des C. G. S. somit gleich $\alpha = 1,77 \cdot 10^{-16}$, und folglich die mittlere kinetische Energie irgendeines Moleküls bei $0^\circ 273$ in Ergs, d. h. $w = 0,48 \cdot 10^{-13}$. Endlich erhält man die Ladung eines Elektrons oder das Elektrizitätsatom durch Division eines Faraday durch N (Nr. 8), und sie beträgt in elektrostatischen Einheiten des C. G. S. $e = 4,11 \cdot 10^{-10}$.

26. Gewichte und Dimensionen der Moleküle oder der Atome.

Die Masse irgendeines Moleküls oder eines Atomes erhält man offenbar mit derselben Präzision. So zum Beispiel wird jedes Sauerstoffmolekül, da es in 32 g Sauerstoff N-Moleküle gibt, die Masse $O_2 = \frac{32}{N} = 45,4 \cdot 10^{-24}$ haben und das Atom Sauerstoff wird $O = \frac{16}{N} = 22,7 \cdot 10^{-24}$ Gramm wiegen.

In gleicher Weise wird man die Masse jedes Moleküls und Atoms erhalten; man dividiert einfach das Gramm-Molekül der betreffenden Verbindung durch N, oder, wenn es sich um das Atom handelt, des Grammatoms des bezüglichen einfachen Stoffes durch dieselbe Zahl. Das leichteste aller Atome, das ist das Wasserstoffatom, hat demnach die Masse $H = \frac{1,008}{N} = 1,43 \cdot 10^{-24}$. Endlich ergibt sich auch die Masse eines der Korpuskel, welche die negative Elektrizität der Kathodenstrahlen oder der β -Strahlen fortführen, mit der gleichen Genauigkeit, da man weiß, daß sie 1775 mal kleiner ist, als die des Wasserstoffatoms (Classen). Diese Korpuskelmasse, das letzte Stoffelement, welches der Mensch entdeckt hat, ist also $C = 0,805 \cdot 10^{-27}$. Was die Dimensionen der Moleküle anbelangt, so können wir jetzt, da wir n kennen, dieselben aus der Gleichung von Clausius-Maxwell

(Nr. 10) $L = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \frac{1}{n D^2}$ für alle Gase berechnen, deren mittlere Wegstrecke L (mit Hilfe der Viskosität) bekannt ist.

So berechnet sich beispielsweise die mittlere Wegstrecke des Quecksilbermoleküls bei Atmosphärendruck und 370° aus der Viskosität $6 \cdot 10^{-4}$ des Gases nach der Gleichung von Maxwell, $\eta = 0,31 \varrho \Omega L$, welche für L den Wert $2,1 \cdot 10^{-5}$ liefert. Andererseits ist bei 370° n gleich $3,15 \cdot 10^{19}$. Der gesuchte Durchmesser ist also gleich der Quadratwurzel aus $\frac{273}{273 + 370} \cdot \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \cdot \frac{1}{3,15 \cdot 10^{19}} \cdot \frac{643}{2,1} \cdot 10^5$, das heißt genau $2,8 \cdot 10^{-8}$.

So habe ich einige molekulare Durchmesser berechnet und die nachstehenden Zahlen erhalten:

Helium . . . $1,7 \cdot 10^{-8}$

Argon . . . $2,7 \cdot 10^{-8}$

Quecksilber . $2,8 \cdot 10^{-8}$

Wasserstoff . $2,0 \cdot 10^{-8}$

Sauerstoff . . $2,6 \cdot 10^{-8}$

Stickstoff . . $2,7 \cdot 10^{-8}$

Chlor $4,0 \cdot 10^{-8}$

Aether $6,0 \cdot 10^{-8}$

Es ist klar, daß es sich in dem Falle von mehratomigen Molekülen nur um einen schlecht definierten Durchmesser handelt, dessen Bestimmung natürlich nicht mit der Sicherheit erfolgen kann, wie dies für die Massen möglich ist.

Endlich kann man selbst den Durchmesser des Korpuskels bestimmen, wenn man mit J.-J. Thomson annimmt, daß der ganze passive Widerstand desselben elektromagnetischen Ursprunges ist, in welchem Falle der Durchmesser durch die Gleichung ¹⁾ $D = \frac{4}{3} \frac{e^2}{m V^2}$ bestimmt ist, wo V die Lichtgeschwindigkeit, m die Masse des Korpuskels und e die Ladung des Korpuskels, d. i. $4,1 \cdot 10^{-10}$ bedeuten. Für D ergibt sich dann der Wert $\frac{1}{3} 10^{-12}$, also sehr viel kleiner als der Durchmesser der kleinsten Atome.

¹⁾ Siehe Langevin, Thèse 70.

III. TEIL.

27. Die Formeln von Einstein.

Die im vorigen Kapitel angeführten Versuche gestatten, wie wir gesehen haben, den Ursprung der Brown'schen Bewegung festzustellen und verschiedene molekulare Größen zu bestimmen. Aber noch ein anderer Versuchsweg war möglich und ist von Einstein¹⁾ im Anschluß an sehr schöne theoretische Arbeiten, von denen ich jetzt sprechen muß, vorgeschlagen worden²⁾.

Wir haben bis jetzt noch keine genaue Charakteristik der Kraft der Brown'schen Bewegung gegeben, welche ein bestimmtes Teilchen in Bewegung setzt; wir haben nur bemerkt, daß seine wahre Geschwindigkeit nicht direkt meßbar ist. Einstein betrachtet, ohne in Verwirrung um den unendlich verwickelten Weg zu geraten, den das Teilchen während einer gegebenen Zeit durchläuft, einfach nur seine Ortsveränderung während dieser Zeit, die Verschiebung, welche durch die Länge des geradlinigen Segmentes, welches den Anfangspunkt und den Endpunkt trennt, definiert ist. Das Mittel der Verschiebungen, denen das Teilchen (oder eine große Zahl gleicher Teilchen) innerhalb gleicher Zeiten unterworfen ist, ist die mittlere Ortsveränderung in dieser Zeit.

Betrachten wir vorläufig Körnchen, welche mit der Zwischenflüssigkeit die gleiche Dichte besitzen; dann ist ihre Bewegung nicht nur im rechten Winkel zur Vertikalen (wie unter den gewöhnlichen Bedingungen), sondern nach allen Richtungen vollkommen unregelmäßig.

Wegen dieser vollständigen Unregelmäßigkeit werden sich die aufeinanderfolgenden Verschiebungen um die mittlere Ortsveränderung ω verteilen; diese Verteilung wird genau nach dem von Maxwell für die Verteilung der molekularen Geschwindigkeiten um die mittlere Geschwindigkeit (Nr. 9) angegebenen Gesetze erfolgen, und daher ist das mittlere Quadrat E^2 der Verschiebung gleich $\frac{3\pi}{8}\omega^2$.

Denken wir uns die Teilchen in der Flüssigkeit ungleich verteilt; sie werden gegen die Gebiete der geringeren Konzentrationen diffundieren, und das natürlich um so rascher, je lebhafter ihre Bewegung ist, d. h. mit anderen Worten, um so schneller, je größer ihre mittlere Verschiebung in einer gegebenen Zeit ist. Die mathematische

¹⁾ „Möge es bald einem Forscher gelingen, die hier aufgeworfene, für die Theorie der Wärme wichtige Frage zu entscheiden!“

²⁾ Ann. d. Phys. 1905, 549, und 1906, 371.

Behandlung dieses Gedankens ist nicht sehr schwierig¹⁾, erfordert keine neue Hypothese und führt zu der sehr einfachen Gleichung $E^2 = 6D\tau$, in welcher τ die Zeitdauer und D den Diffusionskoeffizienten bedeuten; diese Gleichung läßt sich nach der Division ihrer beiden Teile durch 3 schreiben $\xi^2 = 2D\tau$, wo ξ das mittlere Quadrat der Projektion der Verschiebung auf eine Achse Ox bedeutet.

Nehmen wir jetzt an, daß die Teilchen einer an Größe und Richtung konstanten Kraft unterworfen sind. Ihre in der Richtung dieser Kraft modifizierte Bewegung wird im rechten Winkel zu dieser Richtung nicht geändert; die vorstehende Gleichung bleibt also, was die Projektion der Verschiebungen auf eine horizontale Achse betrifft, noch anwendbar, wenn die Teilchen nicht die gleiche Dichte besitzen als die zwischen ihnen befindliche Flüssigkeit.

Es bleibt noch übrig, den Diffusionskoeffizienten als Funktion der experimentell zugänglichen Parameter auszudrücken. In dem Falle von runden Körnern vom Halbmesser a gelingt dies leicht (Einstein), wenn man den bleibend geordneten Zustand in Betracht zieht, der sich ergibt, wenn eine konstante, auf die Teilchen wirkende Kraft²⁾ trotz der Diffusion die verschiedenen Konzentrationen in senkrecht zur Richtung der Kraft liegenden Schichten aufrecht erhält. Es passieren also (vgl. Einstein³⁾) jede senkrecht zur Kraft liegende Ebene unter dem Einfluß dieser Kraft ebensoviele Teilchen in einem Sinne als durch die Wirkung der Diffusion in entgegengesetzter Richtung, und man erhält die Gleichung von Einstein $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi a\zeta}$, diesmal aber mit Hilfe von neuen Hypothesen.

Die eine dieser Hypothesen, durch welche die Viskosität der Flüssigkeit eingeführt wird, besteht in der Annahme des Gesetzes von Stokes für den Fall, wo eine konstante Kraft auf die durch die Brown'sche Bewegung getriebenen Teilchen wirkt. Ich habe bereits weiter oben (Nr. 21) gezeigt, daß diese Erweiterung experimentell begründet werden kann, was eine theoretische Beweisführung entbehrlich macht.

Die andre Hypothese, durch welche N , die Konstante von Avogadro, eingeführt wird, ist uns bereits geläufig und besteht in der Annahme, daß die mittlere Energie eines Körnchens gleich ist der

¹⁾ Siehe Einstein, Ann. d. Phys. 1906, 557.

²⁾ Welche nicht die Schwere zu sein braucht.

³⁾ Ann. d. Phys. 1906, 554.

Molekular-Energie. Gerade dadurch wird die Theorie Einstein's zu einem Prüfstein der Hypothese angemessen, welche den Ursprung der Brown'schen Bewegung in die Molekularbewegung versetzt.

Die Prüfung ist theoretisch leicht durchgeführt; man braucht bloß die beiden vorstehenden Gleichungen zu nehmen und folgende Gleichung zu bilden: $\xi^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi a^3 \zeta}$, in welcher außer N nur direkt meßbare Größen vorkommen. Man wird nur noch zu untersuchen haben, ob die durch diese Formel für N gefundenen Werte mit den auf anderen Wegen gefundenen übereinstimmen¹⁾.

Einen Schritt weitergehend und sich des Umstandes bedienend, daß, wenn die gleiche Energieverteilung richtig ist, die mittlere Energie der Rotation um eine Achse gleich ist der mittleren Energie der Ueberführung parallel zu einer Achse, hat Einstein²⁾ eine Gleichung erhalten, welche, für eine gegebene Zeit, das mittlere Quadrat a^2 der Rotation des Teilchens um eine Achse ausdrückt: $a^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi \zeta a^3}$, eine Gleichung, welche, wie ich später zeigen werde (Nr. 32), zu einem schwierigeren, doch nicht unmöglichen experimentellen Nachweis dienen kann. Aber ich will mich vorerst mit derjenigen der Einstein'schen Formeln beschäftigen, welche sich auf die Verschiebungen bezieht.

28. Experimentelle Prüfung der Theorie von Einstein.

Erste Versuche.

Man kann zunächst bemerken, daß nicht die Masse der Teilchen, sondern ihr Volumen in dieser Formel vorkommt. Schwere Metallstäubchen, Oeltröpfchen und selbst Lufibläschen würden bei gleichem Volumen genau dieselbe Bewegung haben. Das haben in der Tat gute Beobachter schon seit langem versichert³⁾. Es waren dies sicherlich nicht Eindrücke, die sich auf genaue Bestimmungen stützten, die aber bestimmt genügten, um zu zeigen, daß ein schweres und ein leichtes Körnchen von derselben Größe sich wider Erwarten gleich bewegen.

¹⁾ Es scheint mir gerechtfertigt, daran zu erinnern, daß Smoluchowski fast zu gleicher Zeit mit Einstein und von einem anderen Gesichtspunkt aus zu einer ganz ähnlichen Formel gekommen ist. Vgl. seine Arbeit über „Une théorie cinétique du mouvement brownien (Bulletin de l'Académie des Sciences de Crocovie, juillet 1906), wo man außer sehr interessanten Betrachtungen auch eine vorzügliche historische Zusammenstellung älterer Arbeiten findet.

²⁾ Ann. d. Phys. 1906, 371-380.

³⁾ Jevons, Proc. Manch. Soc. 1869, 78. Carbonnelle et Thirion, Revue des Questions scientifiques 1880, 5. Gouy, Compt. rend. 109, 102 (1889).

Die Theorie von A. Einstein enthält auch nichts von einem Elektrisierungszustand der Teilchen. Das Gegenteil hiervon war von verschiedenen Forschern angenommen worden, welche, ohne übrigens die Gründe hierzu anzugeben, erklärten, daß die Elektrisierung der Teilchen eine wesentliche Bedingung ihrer Bewegung ist. Die Ungenauigkeit dieser Annahme ist von The Svedberg¹⁾ gezeigt worden, welcher durch allmähliches Hinzufügen von Spuren Aluminiumsulfats zu einer kolloiden Silberlösung den Sinn der elektrischen Ladung der Teilchen umkehrte, also den Wert Null dieser Ladung passierte, ohne auch nur einen Augenblick irgendeine Verminderung in der Lebhaftigkeit der Brown'schen Bewegung wahrzunehmen.

Im Hinblick auf den Einfluß der Temperatur und der Viskosität kann man zunächst einige interessante Beobachtungen von Exner anführen, welche, älter als die Theorie von A. Einstein, in keinerlei Weise von dieser beeinflusst werden konnten²⁾.

Exner hat mit Gummiguttikörnern gearbeitet, deren Radius er nach dem Aussehen des, wie man weiß, durch die Diffraktion verlängerten Bildes schätzte. Er verfolgte so gut als möglich in der Hellkammer die Bahn in einer gegebenen Zeit und dividierte in der Hoffnung, wenigstens annähernd die wahre Geschwindigkeit des Körnchens zu erhalten, den vollkommen krummlinigen Weg durch diese Zeit. Wir haben gesehen (Nr. 13), daß solche Schätzungen sehr falsch sind, und daß die wahre Geschwindigkeit viel größer ist als die scheinbare so erhaltene.

Aber das Verhältnis der bei zwei Temperaturen während einer gegebenen Zeit gezeichneten Bahnlängen kann nicht sehr verschieden sein von dem Verhältnis der die beiden äußersten Bahnpunkte verbindenden Strecken; mit anderen Worten, das Verhältnis der von Exner bei zwei verschiedenen Temperaturen beobachteten scheinbaren Geschwindigkeiten kann dem Verhältnis der Verschiebungen während derselben Zeit für diese zwei Temperaturen annähernd gleich sein. —

Nun sagt Exner, daß die Geschwindigkeit eines Teilchens ungefähr 1,6 mal größer wird, wenn man von 20 auf 71° steigt. Diese Zahl ist fast gleich der Quadratwurzel 1,7 des Ausdruckes $\frac{273+71}{273+20} = \frac{0,010}{0,004}$, welcher nach A. Einstein das Quadrat des Verhältnisses der mittleren Verschiebungen in der gleichen Zeit bei zwei ver-

¹⁾ Nova Acta Soc. Sc. 2 (Upsala 1907).

²⁾ E. Exner, Ann. d. Phys. 2, 843 (1900).

schiedenen Temperaturen sein soll. Man kann hierin einen Vorläufer der teilweisen Bestätigung der in Frage stehenden Formel erblicken.

Man sieht in diesem Beispiel, daß die Lebhaftigkeit der Brown'schen Bewegung außer von der Temperatur noch besonders von der mit dieser Hand in Hand gehenden Veränderung der Viskosität abhängig ist. Exner, welcher die wahren Geschwindigkeiten zu erreichen hoffte und der Meinung war, daß die kinetische Energie des Teilchens sich nicht proportional der absoluten Temperatur ändert, schloß daraus mit Unrecht, daß die Teilchen nicht als analog den Molekülen einer Flüssigkeit betrachtet werden können.

Einige Jahre später, und nach Verkündung der Einstein'schen Formel, hat Svedberg eine experimentelle Prüfung vorgenommen und glaubte eine genügende Bestätigung erhalten zu haben¹⁾. Aber ich muß sagen, daß dieser Teil seiner übrigens sehr interessanten Arbeit²⁾ mir die optimistischen Folgerungen, die er daraus zieht, nicht zu rechtfertigen scheint und die gestellte Frage ohne Antwort läßt³⁾. Die Verschiebungen, welche er beobachtet hat sind vier- bis sechsmal größer als diejenigen, welche nach seinen Berechnungen der Formel genügen; im ersten Anblick ist man, den experimentellen Schwierigkeiten Rechnung tragend, versucht, hierin zum wenigsten eine grobe Uebereinstimmung zu erblicken, aber eine aufmerksame Prüfung ergibt eine wirklich große Verschiedenheit. In der Tat setzt eine vier- bis sechsmal zu große Verschiebung, wenn die Formel genau ist, einen 25mal kleineren Radius voraus, als es der von Svedberg angenommene war, das heißt für das gleiche Gewicht Substanz ungefähr 12000 mal mehr Teilchen in einem gegebenen Volumen. Nun besteht ein von Svedberg angewendetes Mittel zur Bestimmung des Halbmessers in der Abzählung der in einem bekannten Volumen der titrierten Emulsion enthaltenen Teilchen, und es ist ganz unmöglich, daß er in diesem Volumen 12000 mal weniger Teilchen gesehen hat, als darin wirklich vorhanden waren. Und weiter: Svedberg legt in seinen Berechnungen der Konstanten von Avogadro den Wert $4 \cdot 10^{23}$ bei, welcher zu dieser Zeit zulässig war, aber sicher fast

¹⁾ Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis, 4. Serie, 2 (Upsala 1907), und „Ion“, 1909.

²⁾ Abwesenheit jeder Beziehung zwischen der Berührungselektrizität und der Brown'schen Bewegung, und Entdeckung von kolloiden Metallösungen in nichtionisierten Flüssigkeiten.

³⁾ Anm. d. Red. Siehe indessen hierzu die Rechtfertigung von The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 71, 571 (1910). — Wo. Ostwald.

um die Hälfte zu klein ist. Wenn man N einen genaueren Wert beilegt, so sieht man, daß die mittleren Verschiebungen, welche sie anzeigt, fast 7 mal zu groß sind, und man müßte in dem untersuchten Volumen der Emulsion ungefähr 100 000 mal zu wenig Teilchen gefunden haben. Der augenscheinliche Schluß aus den Svedberg'schen Versuchen wäre also, entgegen seiner eigenen Behauptung, daß die Formel von Einstein sicher falsch ist.

Glücklicherweise ist zwischen den Größen ξ und τ , welche in der Gleichung vorkommen, und den von Svedberg dafür eingesetzten schlecht definierten Größen keine Aehnlichkeit. Durch einen passenden Ausfluß erteilte Svedberg der beobachteten Emulsion eine gleichmäßige Bewegung, die genug rasch war, daß jedes Teilchen infolge der Fortdauer der Lichteindrücke für das Auge eine glänzende Bahnlinie lieferte. Infolge der Brown'schen Bewegung ist diese Kurve senkrecht zur allgemeinen Verschiebung ausgezackt. Wer aber die vollkommene Unregelmäßigkeit der Brown'schen Bewegung kennt, wird es für unmöglich halten, daß diese Bahnen, wie Svedberg, der sich offenbar in einem Irrtum befand, sagt, regelmäßige Wellenlinien von wohl definierter Amplitude und Wellenlänge sein können. Svedberg bestimmte durch Vergleichung mit einem Okularmikrometer die Beträge der (in Wirklichkeit nicht existierenden) Größen, welche er Wellenlänge und Amplitude der Oszillation nennt. Die Ausfluggeschwindigkeit der Flüssigkeit berücksichtigend, berechnete er sodann die Schwingungsdauer, worunter die Zeit zu verstehen wäre, während welcher ein Teilchen senkrecht zur allgemeinen Verschiebung eine Ortsveränderung gleich der doppelten Amplitude erleidet. Ich glaube nicht, daß es nötig ist, auf der Unsicherheit länger zu beharren, welche aus einer eben so fraglichen Methode als gewagten Schätzungen hervorgeht.

Im Gegenteil, es ist von allem Anfang an ganz korrekt, daß man sich, um die mittlere Verschiebung eines Teilchens während einer bestimmten Zeit zu erhalten, die aufeinanderfolgenden Stellungen des Bildes dieses Teilchens auf in gleichen Zeitintervallen aufgenommenen Photographien bezeichnet. Viktor Henri hat in diesem Sinne eine kinematographische Studie der Brown'schen Bewegung von natürlichen Körnern von Kautschukmilch gemacht. Es handelte sich um verhältnismäßig große Teilchen, deren Durchmesser zu ungefähr 1μ geschätzt wurde¹⁾.

¹⁾ Comp. rend., 18. Mai und 6. Juli 1908.

Abgesehen davon, daß die mittlere Verschiebung in einer gegebenen Zeit sich nahezu so änderte wie die Quadratwurzel aus der Zeit, schien die Gesamtheit dieser Messungen für die Theorie von Einstein ungünstig. Die mittlere Verschiebung, welche in neutralem Wasser fast dreimal größer ist als es die Formel verlangt, würde dieser erst dann genügen, wenn der auf $1\ \mu$ geschätzte Durchmesser des Teilchens achtmal kleiner wäre; dies ist aber unmöglich (Teilchen von diesem Durchmesser wären selbst bei direkter Beleuchtung nicht mehr wahrnehmbar).

Aber es schien, was von viel größerer Bedeutung wäre, daß Spuren von Säure oder Alkali, welche nicht nennenswert die Viskosität beeinflussen und übrigens nicht instande sind, die Kautschukteilchen zu agglutinieren, ihre Bewegung außerordentlich verlangsamen. So wurde zum Beispiel in schwach angesäuertem Wasser die mittlere Verschiebung neunmal kleiner als im neutralen Wasser, was für Teilchen von gleichem äußeren Aussehen einen 80 mal größeren Durchmesser als im neutralen Wasser gefordert hätte. Diese ungeheuerliche Verschiedenheit ist ganz unvereinbar mit der Theorie von A. Einstein und übrigens mit jeder Theorie, welche die Natur der intergranulösen Flüssigkeit vernachlässigt und dieselbe nur durch ihre Viskosität vertreten läßt.

Soviel ich weiß, entwickelte sich damals unter den französischen Physikern, welche diese Fragen genau verfolgten, ein reger Meinungsaustausch, der auf mich einen großen Eindruck machte, da ich daraus ersah, wie sehr das Vertrauen, das wir in unsere Theorien setzen, begrenzt ist. Man nahm ohne zu zögern einfach an, daß die Theorie von Einstein unvollständig oder ungenau sei. Andererseits gab man es nicht auf, in die Molekularbewegung den Ursprung des Brown'schen Phänomens zu versetzen, da ich durch Versuche nachgewiesen hatte¹⁾, daß sich eine verdünnte Emulsion so verhält wie ein sehr dichtes Gas, dessen Moleküle ein Gewicht, gleich dem der Emulsionskörner, haben. Man begnügte sich also mit der Annahme, daß sich in die Ausdrücke Einstein's irgendeine ergänzende ungerechtfertigte Hypothese eingeschlichen habe.

29. Experimentelle Bestätigung der Theorie von Einstein.

Ich dachte mir indessen, da Viktor Henri allein den Durchmesser seiner Körner schätzte und sich die Allgemeinheit seiner

¹⁾ Comp. rend. 146, 967 (Mai 1908).

Resultate vorbehielt, daß es noch nützlich sein könnte, die mittlere Verschiebung von Teilchen mit genau bekanntem Durchmesser, die ich herstellen konnte, zu messen. Mit diesen Messungen betraute ich Herrn Chaudesaigues. Mangels eines chronophotographischen Apparates bezeichnete er die Stellung eines Körnchens in der Hellkammer von $\frac{1}{2}$ Minute zu $\frac{1}{2}$ Minute, begann wieder mit einem anderen Teilchen und das so fort, wobei er im allgemeinen vier Ablesungen pro Teilchen vornahm.

Gleich mit den ersten Versuchen stand es schon fest, daß die Verschiebungen, trotz anderer Erwartung, die Einstein'sche Gleichung wenigstens annähernd bestätigten. Gleichzeitig überzeugte ich mich auch, daß das Hinzufügen von Säurespuren die Bewegung der Körner nicht nennenswert beeinflusste, wenn sich diese Teilchen weit von den Gefäßwänden befanden¹⁾. Kurz, man muß annehmen, daß irgendwelche unbekannte Komplikationen oder systematische Fehlerquellen die Resultate von Viktor Henri beeinflusst haben, denn die Messungen, die ich nun zusammenfassen werde, lassen keinen Zweifel über die strenge Gültigkeit der von Einstein aufgestellten Formel zu.

Wie ich soeben bemerkte, wurden die Körner, die ich bereitete hatte, in der Hellkammer bei senkrechtem Mikroskop angezeichnet, wodurch man die Horizontalprojektionen der Verschiebungen erhielt. Wenn man auf quadriertem Papier arbeitet, so bekommt man die Projektionen der verschiedenen so erhaltenen Segmente auf zwei rechtwinkligen Achsen direkt, doch ist es überflüssig sie zu messen, da die Summe der Quadrate dieser Projektionen gleich ist der Summe der Quadrate der Segmente, so daß man, um das mittlere Quadrat der Projektion auf eine Achse zu bekommen, nur die einzelnen dieser Segmente zu messen, ihre Quadrate zu berechnen und die Hälfte des Mittels dieser Quadrate zu nehmen braucht. Man hat dann nur mehr nachzusehen, ob der durch die Gleichung von Einstein

$$\xi^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi a \zeta}$$

für N gegebene Wert innerhalb der Fehlergrenzen mit dem schon bestimmten Wert übereinstimmt.

M. Chaudesaigues studierte zunächst verhältnismäßig große, untereinander ziemlich gleiche Gummiguttikörnchen mit einem Radius von fast $0,45 \mu$. Er notierte die Verschiebung von 40 dieser Teilchen

¹⁾ Trotzdem, daß diese Zugabe die Elektrizität, welche die Teilchen bei der Berührung annahmen, zuerst neutralisierte und dann ihren Sinn umkehrte.

während 1 Minute und 25 während 2 Minuten; diese Aufzeichnungen gaben für N den Wert $94 \cdot 10^{22}$. Andererseits lieferten mir 30 fast gleiche Körnchen mit etwas größerem Radius (gleich $0,5 \mu$) $66 \cdot 10^{22}$, was für diese Gruppe ein Mittel von $80 \cdot 10^{22}$ gibt.

M. Chaudesaigues studierte sodann die Körner vom Radius $0,212$, welche mir die genaueste Bestimmung von N (Nr. 24) gestattet hatten. Die folgenden zwei Tabellen fassen die Messungen zusammen, die mit zwei Gruppen von 50 Körnern gemacht wurden, von denen jedes von 30 zu 30 Sekunden durch 2 Minuten hindurch verfolgt wurde; die Viskosität für die erste Serie (Wassertemperatur 17°) betrug $0,011$, für die zweite $0,012$:

Dauer in Sekunden	Mittlere Horizontalverschiebung (in μ).	$\xi^2 \cdot 10^{-8}$	N. 10^{-22}	Mittel von N
Erste Gruppe				
30	8,9	50,2	66	73. 10^{22}
60	13,4	113,5	59	
90	14,2	128	78	
120	15,2	144	89	
Zweite Gruppe				
30	8,4	45	68	68. 10^{22}
60	11,6	86,5	70,5	
90	14,8	140	71	
120	17,5	195	62	

Endlich wurde in einer dritten Versuchsreihe, immer mit Teilchen von demselben Halbmesser, die intergranuläre Flüssigkeit (Wasser) durch Versetzen mit Zucker fast fünfmal zäher gemacht als reines Wasser. Die mittlere Verschiebung in 30 Sekunden, die dann gleich $4,7 \mu$ beträgt, hat sich fast in dem vorausgesehenen Verhältnis verringert und liefert für N den Wert $56 \cdot 10^{22}$, welcher geringer ist als die vorhergehenden, ohne daß jedoch der Unterschied die Größe überschreitet, welche infolge der tabellarischen Ungleichheiten und besonders der Fehlerquellen, die durch die größere Komplikation der Versuchsanordnung ein wenig vermehrt wurden, möglich ist. Das Mittel aus diesen vier Serien von Messungen, fast gleich dem Mittel der beiden besten Reihen für sich genommen, ist $70 \cdot 10^{22}$, praktisch identisch mit demjenigen, das ich nach einer ganz verschiedenen Methode, die sich auf die dauernd geordnete Verteilung der Körner gründet, erhielt.

Die Uebereinstimmung ist so vollkommen als möglich und läßt keinerlei Zweifel aufkommen.

30. Zweite Bestätigung der Formel von Einstein.

Es erschien wünschenswert, diese Resultate durch Aenderung der angewendeten Substanz zu prüfen, und ich habe, wie früher für die Verteilung in den Höhenlagen, unter der Mitwirkung von Dabrowski die Messungen wiederholt, aber an Stelle von Gummigutti den Mastix genommen.

Die Körner der studierten gleichförmigen Emulsion hatten einen Radius von $0,52 \mu$. Die beleuchtenden Strahlen gingen von einem Auerbrenner aus und durchsetzten, wie bei den vorausgegangenen Versuchen, einen gefüllten Wasserkasten, welcher fast alle die Strahlen zurückhält, welche das Wasser des Präparates erwärmen könnten. Letzteres sowie das Immersionsobjektiv waren in Wasser getaucht; die Temperatur, deren genaue Kenntnis, infolge ihres großen Einflusses auf die Viskosität, sehr wichtig ist, wurde von Zeit zu Zeit durch Einführung eines Thermometers in den Körper des Mikroskops (ganz gegen das Objektiv zu) festgestellt. Wir haben zunächst zwei Reihen von Messungen vorgenommen, wobei wir uns beim Mikroskop gegenseitig ablösten und jeder von uns auf die Ansage des andern die Körner von 30 zu 30 Sekunden punktierte. In jeder Serie entspricht dieses Intervall von 30 Sekunden ungefähr 200 Punkten, das Intervall von 60 Sekunden 100 Punkten und so weiter. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Dauer in Sekunden	N. 10^{-22}	
	erste Serie	zweite Serie
30	57	69
60	64	65
120	67	64
240	70	88

Endlich haben wir in einer dritten Gruppe die Größe der Verschiebung in zwei Minuten für 200 verschiedene Körner gemessen. Die 200 Messungen haben für N den Wert $77 \cdot 10^{22}$ ergeben.

Diese verschiedenen Bestimmungen liefern für N einen mittleren Wert von $73 \cdot 10^{22}$. Wenn man die bereits mit Gummigutti vorgenommenen Messungen berücksichtigt, so kann man sagen, daß die Betrachtung von ungefähr 3000 Verschiebungen für N. 10^{-22} den Wert

71,5 ergibt, welcher mit dem von mir nach einer ganz andern Methode erhaltenen, 70,5 (wahrscheinlich dem wirklichen Wert angenäherter), gut übereinstimmt.

Die nachstehende Figur (6) gibt drei Zeichnungen wieder, welche durch das Einzeichnen der Segmente, die die im Intervall von 30 Sekunden aufeinanderfolgenden Stellungen eines und desselben Mastixteilchens verbinden, gewonnen wurde. Eine von den Zeichnungen enthält 50 aufeinanderfolgende Stellungen eines und desselben Teilchens. Die Figuren geben nur eine sehr schwache Vorstellung von der außerordentlichen Kompliziertheit der wirklichen Bahn. Wenn man die

Fig. 6

Punkte von Sekunde zu Sekunde machen würde, dann käme an die Stelle eines jeden dieser Segmente eine 30seitige polygonale Kontur von der gleichen Mannigfaltigkeit, wie sie die Zeichnung hier wiedergibt usw. Wir haben da ein Bild der molekularen Bewegungen. Besser, die Bewegungen der Körner sind schon molekulare Bewegungen, sowie ultrarote Strahlen schon Licht sind.

31. Das Gesetz von der Verteilung der Verschiebungen.

Wir haben bereits (Nr. 27) gesagt, daß sich bei gleicher Dichte der Körner und der Zwischenflüssigkeit die Verschiebungen in einer gegebenen Zeit um die mittlere Ortsveränderung nach dem Unregel-

mäßigkeitsgesetz von Maxwell (Nr. 9) verteilen müssen. Es ist gut, dieses so überaus wichtige Gesetz direkt nachzuweisen. Dies kann auf verschiedene Arten geschehen.

Erstens, die Wahrscheinlichkeit für die Komponente nach Ox zwischen x und $x + dx$ ist

$$\frac{1}{\xi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{H^2}{2\xi^2}} dx,$$

wobei man das mittlere Quadrat stets mit ξ^2 bezeichnet. Dieses Resultat gilt für jede beliebige Horizontalachse auch dann, wenn die Körner nicht dieselbe Dichte haben, als die zwischen denselben sich befindende Flüssigkeit (Nr. 27).

Aus N -Beobachtungen ergibt sich die Zahl derjenigen, welche Komponenten zwischen H_1 und H_2 geben, durch den Ausdruck

$$N \frac{1}{\xi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{H_1}^{H_2} e^{-\frac{H^2}{2\xi^2}} dx.$$

Chaudesaigues hat diese Rechnung, bezogen auf eine willkürliche Achse, für die in 30 Sekunden von Gummiguttteilchen (Tabellen in Nr. 29) erlittenen Verschiebungen durchgeführt. Die Zahlen n der Verschiebungen, deren Projektion sich zwischen zwei gegebenen Grenzen, Multipla von $1,7 \mu$ (entsprechend den 5 mm der Quadrillierung), befindet, sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Projektionen eingeschlossen zwischen		Erste Gruppe n_1 gefunden n_1 gerechnet		Zweite Gruppe n gefunden n gerechnet	
0 und	1,7	38	48	48	44
1,7 "	3,4	44	43	38	40
3,4 "	5,1	33	40	36	35
5,1 "	6,8	33	30	29	28
6,8 "	8,5	35	23	16	21
8,5 "	10,2	11	16	15	15
10,2 "	11,9	14	11	8	10
11,9 "	13,6	6	6	7	5
13,6 "	15,3	5	4	4	4
15,3 "	17,0	2	2	4	2

Ein anderer, vielleicht noch frappanterer Beweis, dessen Grundgedanken ich Langevin verdanke, besteht darin, daß man die beobachteten horizontalen Verschiebungen parallel zu sich selbst verlegt, so

daß sie einen gemeinsamen Ursprung erhalten. Die Enden der so erhaltenen Vektoren verteilen sich um diesen Ursprung wie die Treffer auf einer Zielscheibe um ihren Mittelpunkt. Man sieht dies ganz gut

Fig. 7

auf der Fig. 7, wo ich 365 auf Mastix bezogene Beobachtungen, von denen ich im vorhergehenden Paragraphen gesprochen habe, zusammengetragen habe.

In diesem Falle kann man auch das Gesetz von der Verteilung quantitativ prüfen. Wenn man das für eine Komponente x gegebene Gesetz der Wahrscheinlichkeit annimmt, dann ist es leicht einzusehen, daß für eine horizontale Ortsveränderung die Wahrscheinlichkeit einer Ausdehnung zwischen r und $r + dr$ durch den Ausdruck

$$\frac{1}{2\pi\xi^2} e^{-\frac{r^2}{2\xi^2}} 2\pi r dr$$

gegeben ist, welcher nach dem Kürzen und Ersetzen von $2\xi^2$ durch das mittlere Quadrat ϱ^2 der horizontalen Verschiebung in

$$\frac{2}{\varrho^2} e^{-\frac{r^2}{\varrho^2}} r dr$$

übergeht. Das Integral ist einfach $-e^{-\frac{r^2}{\varrho^2}}$, so daß sich die Zahl der Verschiebungen zwischen r_1 und r_2 unmittelbar ergibt.

In dem Falle der vorstehenden Figur ist ϱ gleich $7,16 \mu$ und ich finde als Zahlen der Verschiebungen zwischen zwei festen Grenzen:

Verschiebungen zwischen (in μ)		n_1 beobachtet	n_1 gerechnet
0 und	2	24	27
2 „	4	76	71
4 „	6	90	84
6 „	8	67	76
8 „	10	45	54
10 „	12	34	30
12 „	14	20	14
14 „	16	4	5
16 „	∞	5	4

Ich finde endlich eine dritte Beweisart in der Uebereinstimmung des für das mittlere Quadrat ϱ^2 der horizontalen Verschiebung wirklich gefundenen Wertes mit demjenigen, welchen man berechnen kann, wenn man das Mittel ϵ der horizontalen Verschiebungen kennt. Der Vernunftschluß ist sehr ähnlich demjenigen, welcher nach dem Maxwell'schen Gesetze das mittlere Quadrat U^2 der Geschwindigkeit durch Multiplikation des Quadrates Ω^2 der mittleren Geschwindigkeit mit $\frac{3\pi}{8}$ zu rechnen erlaubt (Nr. 9). Wir haben soeben gesehen, daß von N Verschiebungen

$$N \frac{2}{\varrho^2} e^{-\frac{r^2}{\varrho^2}} r dr$$

zwischen r und $r + dr$ fallen. Die Summe ihrer Längen beträgt

$$N \frac{2}{\varrho^2} e^{-\frac{r^2}{\varrho^2}} r^2 dr.$$

Die Summe aller Längen ist demnach

$$N \frac{2}{\varrho^2} \int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{\varrho^2}} r^2 dr,$$

das heißt

$$N \frac{2}{\varrho^2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \varrho^3 = N \varrho \sqrt{\frac{\pi}{4}},$$

und die Länge der mittleren Verschiebung ϵ , welche man durch Division dieser Summe durch die Gesamtzahl N der Verschiebungen erhält, ist dann $\epsilon = \varrho \sqrt{\frac{\pi}{4}}$, das heißt, mit großer Annäherung $\varrho = \frac{9}{8} \epsilon$.

Dieses Resultat findet eine sehr gute Bestätigung. So haben die Verschiebungen, welche zur Anfertigung der vorstehenden Zeichnung

(Fig. 7) geführt haben, ein Mittel gleich $6,4 \mu$; der für ρ durch diese Rechnung sich ergebende Wert ist also $7,21 \mu$, welcher mit dem wirklich gefundenen, $7,16 \mu$, gut übereinstimmt.

Kurz, das Unregelmäßigkeitsgesetz von Maxwell bewährt sich in seiner Anwendung auf die Verschiebungen der Teilchen einer Emulsion zweifellos.

Das zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Wertes x der Projektion einer Verschiebung auf Ox unabhängig ist von den Werten der Komponenten y und z (Nr. 9). Die Unabhängigkeit der drei Komponenten von der Geschwindigkeit ist nun außer Zweifel gesetzt, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das Maxwell'sche Gesetz von der Verteilung der Geschwindigkeiten ist als bestehend zu betrachten, obgleich eine direkte Prüfung hierfür, wie sie für die Verschiebungen soeben gebracht worden ist, noch aussteht.

32. Besonderes Studium von sehr großen Körnern.

Die vorangegangenen Ausführungen enthalten keine Beschränkung in bezug auf die Größe der Körner und setzen, wie es scheint, einfach voraus, daß die flüssige Masse im Verhältnis zu den Körnern als sehr groß betrachtet werden kann, der Einfluß der Wände also zu vernachlässigen ist. Nach unseren bisherigen Annahmen führen Objekte von bereits großer Gestalt noch immer eine wahrnehmbare Brown'sche Bewegung aus, denn nach der Formel von Einstein würde eine Kugel von 1 mm Durchmesser in Wasser von 20° eine Bewegung machen, welche in der Minute einer durchschnittlichen Verschiebung von 1μ entspricht.

Ohne gerade mit derart großen Körnern experimentieren zu können, habe ich doch das Gebiet beträchtlich erweitert, wo die vorhin behandelten Gesetze noch sicher gelten.

Zunächst war es notwendig, nach Belieben Körner herstellen zu können, die viel größer sind als diejenigen der bisher untersuchten Emulsionen. Dies gelang mir auf eine Art, die ich durch die nachstehenden Betrachtungen verständlich machen will:

Beim Eingießen von viel Wasser in eine alkoholische Harzlösung erhält man eine in allen Teilen an Harz stark übersättigte wässrige Lösung. Wenn man sich an das erinnert, was man von früher her von der spontanen Trennung einer instabilen Phase in zwei Phasen weiß (Bildung von Tröpfchen, Absetzen von Kristallen usw.), dann wird es gar nicht überraschend wirken, wenn die Keime, um die herum die unlösliche Phase wachsen soll, in großer Anzahl erscheinen.

Jeder dieser Keime wird also, da er nur einen sehr kleinen Raum ausfüllen kann, ein sehr kleines Korn liefern, das im allgemeinen einen Durchmesser von weniger als $1\ \mu$ besitzt. Wenn man jedoch an Stelle von reinem Wasser der alkoholischen Lösung ein viel Alkohol haltiges Wasser zusetzt, dessen Lösungsvermögen für Harz zwar schwach, aber doch nennenswert ist, dann kann der Fall eintreten, daß die Keime in viel geringerer Zahl auftreten und daher die Harzkügelchen, welche sich immer nur um solche Zentren bilden können, viel größer ausfallen als in dem vorhergehenden Fall.

Ich ließ nun unter eine ungefähr zehnprozentige alkoholische Gummigutti- oder Mastixlösung durch einen Trichter mit ausgezogener Spitze reines Wasser langsam einfließen. Zwischen beiden Flüssigkeiten entsteht eine kontinuierliche Mischungszone; sobald eine Schichte so viel Wasser enthält, daß eine beträchtliche Uebersättigung vorliegt, bilden sich daselbst Keime, welche auf Kosten des aus den höheren Schichten ankommenden Harzes wachsen, ohne daß jedoch jene Uebersättigung so groß werden kann, daß sie das Erscheinen einer sehr großen Anzahl von Keimen zur Folge haben könnte. Endlich werden die Körner infolge ihres Wachstums bald so schwer, daß sie trotz ihrer Brown'schen Bewegung, die Schichten reinen Wassers durchsetzend (wobei sie sich waschen), zu Boden fallen und durch einfache Dekantation gewonnen werden können. Ich habe so das ganze Harz der alkoholischen Gummigutti- oder Mastixlösungen in Form von Kugeln gefällt, deren Durchmesser praktisch nie unter $2\ \mu$, gewöhnlich nahe bei $10\ \mu$, aber auch bis $50\ \mu$ betrug. Diese groben Körner haben das Aussehen von gelben (beim Gummigutti) oder farblosen (beim Mastix) Glaskugeln, die leicht zerbrechlich sind und dabei unregelmäßige Bruchstücke liefern. Sie erscheinen oft vollkommen und geben wie Linsen ein erkennbares reelles Bild der das Präparat beleuchtenden Lichtquelle (z. B. des Auerstrumpfes), ein Bild, auf das man leicht das Mikroskop einstellen kann. Aber fast ebenso häufig enthalten die Kugeln Einschlüsse von ein wenig verschiedener Brechbarkeit. Ich konnte mich jedoch mit der Natur und dem Ursprung dieser Einschlüsse¹⁾, welche die Beobachtung der unregelmäßigen Rotations-

¹⁾ Diese Einschlüsse können, da sie die Dichte des Kornes kaum verändern (Bestimmung der Dichte in einer wässerigen Harnstofflösung nach der Schwebemethode von Retgers) eine von diesen nur wenig verschiedene Zusammensetzung haben. Ich meine, daß sie aus einer sehr zähen, noch ein wenig Alkohol einschließenden Masse bestehen, ähnlich dem Gemisch, das sich langsam abscheidet, wenn man eine alkoholische, schon schwach gewässerte und an Harz gesättigte

bewegungen der Kugeln sehr erleichtern, nicht näher befassen. Endlich kommt es ausnahmsweise vor, daß ein Korn aus zwei längs eines ganzen kleinen Kreises zusammenhängenden Kugeln besteht, was augenscheinlich auf einer Zusammenklebung derselben während ihres Wachstums um ihre bezüglichen Keime beruht. Vom doppelten Standpunkte der Entstehung der Keime und ihrer Wachstumsgeschwindigkeit bieten diese verschiedenen Erscheinungen ein Interesse, das außerhalb des hier verfolgten Zieles liegt.

Wir sind also, abgesehen von diesen neuen aufgerollten Problemen, jetzt in der Lage, große runde Körner herstellen zu können. Man kann sie nach ihrer Größe durch ein Trennungsverfahren, das dem sehr ähnlich ist, womit wir die kleinen Körner getrennt haben (Nr. 16), scheiden, indem man, ohne seine Zuflucht zur Zentrifuge nehmen zu brauchen, einfach die Tatsache benützt, daß die größten Körner am schnellsten fallen. Sehen wir nun zu, wie wir mit solchen Körnern, deren Durchmesser 10 bis 12 μ beträgt, die Fundamentalgesetze der Brown'schen Bewegung verfolgen können.

Man kann nicht leicht mehr daran denken, ihre zunehmende Verdünnung als Funktion der Höhe in Wasser zu studieren. Die einfache Anwendung der Verdünnungsformel (Nr. 24) zeigt, daß eine Erhöhung um nur 1 μ genügt, um die Konzentration der Körner auf ein 60 000stel ihres Betrages herabzudrücken (beim Gummigutti wäre diese Verdünnung eine noch raschere). Das heißt mit anderen Worten, daß sämtliche Teilchen sich in der unmittelbaren Nähe des Bodens befinden. — Andererseits würden sich die Körner durch die ganze Dicke des Präparates hin verteilen, wenn man durch Auflösen eines passenden Stoffes der intergranulären Flüssigkeit eine Dichte erteilen würde, welche der der Körner beinahe gleich ist. Die quantitative Bestätigung des Gesetzes von der Verteilung ist praktisch zwar noch immer unmöglich, aber die Messung der mittleren Verschiebungen scheint wenigstens a priori mit keinen ernststen Schwierigkeiten verbunden zu sein, und wir wollen nun untersuchen, ob die Einstein'sche Formel sich noch anwenden läßt.

Lösung mit sehr wenig Wasser verdünnt (am folgenden Tag findet man am Boden des Gefäßes eine dünne, sehr zähe, fast aus reinem Harz bestehende Schicht). Tröpfchen dieser Art können, wenn sie durch die Brown'sche Bewegung in eine Schicht gelangen, wo sich das sogenannte glasartige Harz abscheidet, bei dem rascheren Größerwerden (dessen Ursache mir unbekannt ist) dieser reinen Harzkugeln leicht eingeschlossen werden.

Ich habe also, um die Dichte der intergranulären Flüssigkeit gleich derjenigen der Teilchen zu machen, jener verschiedene Stoffe zugesetzt. Störend, aber für das Studium des Gerinnungsvorganges sehr instruktiv, wirkte hier das Agglutinieren der Körner aneinander. Man sieht, daß sich unter dem Einfluß der koagulierenden Substanz die betrachteten großen Körner in Haufen von zusammenhängenden Körnern, Weintrauben vergleichbar, oder wie regelmäßige Aufeinander-schichtungen von Kugeln anordnen.

Die Mengen der für gewöhnlich als schwach koagulierend betrachteten Salze und selbst des Zuckers, welche notwendig waren, um die Körner im Innern der Flüssigkeit schweben zu machen, haben alle meine großen Mastixkörner zum Gerinnen gebracht. Der Harnstoff allein hat eine genug schwache koagulierende Kraft gehabt, um die Verfolgung der Bewegungen der isolierten Körner zu gestatten.

Die intergranuläre Flüssigkeit von der passenden Dichte enthielt ungefähr 27 Proz. Harnstoff, und ihre Viskosität betrug 1,28mal mehr als jene des reinen Wassers. Ein Teil der Körner schwamm dann im Innern umher und konnte gut beobachtet werden; ihre Zahl war stets sehr klein, da diese Körner so groß sind, daß schon ganz kleine Unterschiede in der Dichte genügen, um die Körner ganz nahe an die Oberfläche oder den Boden des Gefäßes zu bringen. Bestimmte Messungen sind in einer Küvette von 1 mm Höhe gemacht worden; die Höhe ist also für die großen Körner im Verhältnis der oben genannten Höhen zu den kleinen Körnern größer gewesen. Wie der Versuch zeigt, sind jedoch die Bewegungen in diesem hohen Gefäße die gleichen, wie die in einem nur $100\ \mu$ hohen, und man sieht leicht ein, daß in der Tat die Verteilung der Molekularbewegungen um das seine Bewegung ausführende Korn seine normale Art in einer Entfernung von den Wänden erreicht, welche mit der Größe der Körner nichts zu tun hat.

Ich habe in der Hellkammer zwei dieser beinahe gleichgroßen (Durchmesser gleich $11,5\ \mu$) Körner verfolgt und ungefähr 100 Verschiebungen gemessen. Sie geben für N nach der Einstein'schen Formel den Wert $78 \cdot 10^{22}$. In anderen Ausdrücken, die mittlere horizontale Verschiebung in der Minute bei 25° wurde zu $2,35\ \mu$ gefunden, während die aus $N = 70,5 \cdot 10^{22}$ gerechnete $2,5\ \mu$ betragen würde.

Wenn man die sich entgegenstellenden Schwierigkeiten, sowie die kleine Anzahl von Punktierungen berücksichtigt, so ist die Uebereinstimmung eine unverhofft gute, und man kann nicht daran zweifeln, daß die Theorie von Einstein ihre Gültigkeit bewahrt hat.

Nun ist das Fundament dieser Theorie das Theorem von der gleichen Verteilung der kinetischen Theorie. Es ist also durch die vorangegangenen Versuche festgestellt, daß ein Mastixkorn von $11,5 \mu$ Durchmesser dieselbe mittlere kinetische Energie besitzt, als das kleinste in meinen anderen Versuchen studierte Korn, welches ungefähr 60 000mal weniger wog. Es ist diese Tatsache bis jetzt die weitgehendste Bestätigung von der gleichen Verteilung der kinetischen Translationsenergie.

33. Die Brown'schen Rotationsbewegungen und die Rotationsenergie.

Endlich habe ich dank der Einschlüsse, welche die spontane und unregelmäßige Rotation der großen runden Körner offenbaren, eine der wichtigsten Beziehungen der kinetischen Theorie feststellen können, und zwar die mittlere Gleichheit der Energien der Rotation und der Translation. Diese Beziehung erlaubt in der Tat, die von Einstein aufgestellte Formel für die Rotationen zu benutzen:

$$\alpha^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\zeta a^3}$$

Wir wollen nun sehen, ob diese Gleichung sich bewährt. — Wenn man bedenkt, daß diese Formel, wenn sie richtig ist, für Körner von 1μ Durchmesser eine mittlere Rotation von 100° pro Sekunde angibt, so wird man einsehen, daß man diese Rotationsbewegung kaum messend verfolgen kann. Für meine Körner von 10 bis 15μ Durchmesser beträgt die voraussichtliche Rotation nur etliche Grade pro Minute und ist leicht meßbar. Ich habe in der Tat von Minute zu Minute die Lage von in einer Harnstofflösung suspendierten Mastixkugeln (die einen Durchmesser von beiläufig 13μ hatten) bestimmt; es genügte zu diesem Ende, die aufeinanderfolgenden Stellungen der kleinen Einschlüsse, deren Entfernung vom Mittelpunkt gemessen worden war, zu punktieren. Man hat nun die notwendigen Elemente, um die Komponente der Rotation um eine willkürliche Achse zu berechnen. Die ziffernmäßigen Rechnungen, deren Einzelheiten interesselos sind, geben für N durch Benützung von ungefähr 200 Winkelmessungen den Wert $65 \cdot 10^{22}$, während der wahrscheinliche genaue Wert $70,5 \cdot 10^{22}$ ist. Mit anderen Worten, wenn man von dem für N erhaltenen Wert ausgeht, erhält man in Graden für $\sqrt{\alpha^2}$ pro Minute den Wert 14° und experimentell wurde $14,5^\circ$ gefunden.

Die Uebereinstimmung ist so gut, wie sie das nur Annähernde der Messungen und Rechnungen gestatten kann, sie ist um so über-

raschender, als man a priori selbst die Größenordnung der untersuchten Erscheinung nicht kannte. Die bei diesen Messungen gebrauchten Körner sind ungefähr 100 000-mal schwerer als die kleinen zuerst studierten Gummiguttikörner.

So findet man die gleiche Energieverteilung in diesem sehr großen Intervall bestätigt. Es ist ihr Nachweis für die Rotationen eine experimentelle Befestigung der theoretisch kinetischen Ausdrücke, welche das Verhältnis $\frac{C}{c}$ der spezifischen Wärmen eines vollkommenen Gases vorauszuberechnen erlaubt haben.

34. Zusammenfassung.

Immer mehr und mehr scheint es, daß für alle wesentlichen Punkte die kinetische Molekularhypothese eine feste experimentelle Basis in dem Studium der Brown'schen Bewegung gewinnt. An zweiter Stelle führt das quantitative Studium des Gesetzes von der Verteilung der Körner einer Emulsion einerseits und der Tätigkeit der Brown'schen Bewegung andererseits auf zwei verschiedenen Wegen zu dem gleichen genauen Werte der Konstante von Avogadro, der wesentlichen Unveränderlichen der kinetischen Theorie.

Es ist interessant, diesen Wert mit den von anderen Gesichtspunkten aus erhaltenen zu vergleichen. Obgleich die meisten derselben noch nicht mit der gleichen Genauigkeit bestimmt sind, hat ihre Uebereinstimmung infolge der außerordentlich verschiedenen Mittel, welche dazu führen, eine hervorragende Bedeutung.

Ohne diese Mittel in ihren Einzelheiten erklären zu können, will ich sie wenigstens aufzählen, um einen Ueberblick über die Fragen zu erleichtern, wo sich die Wirklichkeit der Moleküle am zwingendsten aufdrängt.

IV. TEIL.

35. Durch die Diffusion gegebene Mittel.

Da dieser Gesichtspunkt unmittelbar mit der Theorie von A. Einstein zusammenhängt, will ich zunächst einige Worte über die ziemlich unbestimmten Folgerungen sagen, welche man aus der Messung der Diffusionskoeffizienten ziehen kann.

Nach einer der Einstein'schen Formeln ist der Diffusionskoeffizient der kugeligen Körner durch den Ausdruck $\frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\zeta a}$ gegeben.

Man kann hoffen, daß diese Formel auch noch in dem Falle von etwas großen Molekülen, wie die des Zuckers oder des Phenols, oberflächlich gültig ist, und sehen, ob die so angenommene Formel zu annehmbaren Werten für N führt. Einstein versuchte dies natürlich, sobald er in den Besitz dieser Gleichung gelangt war¹⁾.

Für den Fall des Zuckers würde man also bei 18° annähernd

$$\frac{0,33}{86} \frac{83,2 \cdot 10^6 \cdot 291}{400 \cdot 6\pi \cdot 0,0105} \frac{1}{Na} \text{ bekommen, oder } Na = 3 \cdot 10^{-16}.$$

Es bleibt uns noch der Halbmesser (?) des Zuckermoleküls zu bestimmen übrig. Das einfachste ist, ihn als durch das spezifische Volumen des festen Zuckers gegeben zu betrachten (Langevin), oder nach einer etwas weniger genauen Art zu beobachten, daß in diesem festen Stoff die Moleküle nicht näher aneinander liegen können als es bei Kugeln, die einen Haufen bilden, der Fall ist (Nr. 11) und wahrscheinlich weniger voneinander entfernt sind als in einer gewöhnlichen Flüssigkeit (wo, nach van der Waals, das scheinbare Volumen das Vierfache des wahren Volumens der Moleküle ausmacht).

Es resultiert daraus für N ein Wert, welcher zwischen $85 \cdot 10^{22}$ und $150 \cdot 10^{22}$ gelegen ist.

Dieselben Rechnungen für das Phenol durchgeführt, dessen Strukturformel auf eine dichtere Ansammlung der Moleküle deutet, liefern für N einen besseren Wert, und zwar zwischen $60 \cdot 10^{22}$ und $100 \cdot 10^{22}$.

In Wirklichkeit erhielt Einstein die Radien nach einer komplizierteren und unsichereren Methode, aus der Differenz der Viskositäten des reinen Wassers und der Lösung (Ann. d. Phys. 90). Er fand so für den Zucker N gleich $40 \cdot 10^{22}$.

Alle diese Werte stimmen untereinander grob überein, man kann aber auch keine bessere Uebereinstimmung hoffen, da in den verwendeten Ausdrücken die Zuckermoleküle als Kugeln gedacht werden (die viel wahrscheinlicher die Gestalt von langen Zylindern haben). Für das zyklische Molekül des Phenols ist das Resultat schon viel besser und beinahe ebenso angenähert als das durch die Anwendung der Theorie von van der Waals (Nr. 11) erhaltene.

Nun setzt die Theorie von Einstein die Gültigkeit des Gesetzes von Stokes voraus. Es ist also wahrscheinlich, daß dieses Gesetz, dessen genaue Einhaltung ich bis zur Größenordnung der Zehntel der μ (Nr. 21) direkt nachgewiesen habe, auch noch für die großen Mole-

¹⁾ Ann. d. Phys. 19, 289 (1906).

küle, deren Durchmesser unter einem Tausendstel eines μ liegen, vollkommene Gültigkeit hat. Dieses ist offenbar das interessanteste Ergebnis, das wir dieser Betrachtung der Diffusionskoeffizienten zu verdanken haben. Es gestattet uns, für den Fall der in einem Gase sich bewegenden Ionen das Gesetz von Stokes mindestens als annähernd zu betrachten.

36. Aus der Beweglichkeit der Ionen resultierende Mittel.

Eine noch kühnere Erweiterung des Stokes'schen Gesetzes bildet die Grundlage einer sinnreichen von Herrn Pellat¹⁾ entwickelten Idee. Es sei ν die mittlere elektrische Ueberführungsgeschwindigkeit eines einwertigen Ions (vom Radius a und der Ladung e), in einem elektrischen Felde H . Vorausgesetzt, daß sich das Stokes'sche Gesetz anwenden läßt, erhält man dann $6\pi\zeta a\nu = He$, welche Gleichung wenigstens eine teilweise Bestätigung in der bekannten Tatsache findet, daß die Geschwindigkeit ν dem elektrischen Felde proportioniert ist. Multiplizieren wir beide Glieder dieser Gleichung mit N , der Konstanten von Avogadro, dann erhalten wir, wenn wir uns erinnern, daß Ne in elektrostatischen Einheiten $29 \cdot 10^{13}$ gilt, $6\pi\zeta_H \nu a N = 29 \cdot 10^{13}$.

Wenn wir andererseits annehmen, daß man das Volumen des geladenen Ions annähernd bestimmen kann, wenn man vom Volumen Φ des Grammatoms im festen Zustande ausgeht, so erhalten wir nahezu das, was wir im vorhergehenden Abschnitt angekündigt haben, $0,25 \Phi < \frac{4}{3} \pi a^3 N < 0,73 \Phi$, zwei Beziehungen, welche eine Größenordnung für a und N geben werden.

Betrachten wir nun, nicht wie es Herr Pellat getan hat, das Quecksilber (denn die unbekannte Beweglichkeit des Quecksilberions kann nur hypothetisch festgestellt werden), sondern einwertige Ionen, welche die beststudierten sind.

Für das Silber, das ein kleines Atomvolumen besitzt, findet man $63 \cdot 10^{22} < N < 108 \cdot 10^{22}$, so daß ein mittlerer Wert $85 \cdot 10^{22}$ beiläufig ebenso angenähert ist als die von van der Waals erhaltenen.

Aber die Alkalimetalle, besonders das Cäsium, welche, ohne im ionisierten Zustand eine vom Silber sehr verschiedene Beweglichkeit zu besitzen, ein viel höheres Atomvolumen (das übrigens genau bekannt ist) haben, geben für N weniger gute Werte. So gibt das Kalium

¹⁾ *Traité d'Electricité* 3, 56.

den Wert $30 \cdot 10^{22}$ und das Cäsium den fast dreimal zu kleinen $25 \cdot 10^{22}$. Vor einigen Jahren noch hätte man einen solchen Unterschied nicht allzu groß genannt, aber jetzt haben wir das Recht, zu sagen, daß dieses Resultat entweder zeigt, daß die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes bei diesen außerordentlich kleinen Atomen schwankend zu werden beginnt (ohne daß der Unterschied schon zu groß werden würde), oder aber, daß das Kaliumatom im Wasser in Ionenform einen zweieinhalbmals kleineren Halbmesser hat als im elementaren Zustand des Metalles.

Es ist noch eine weitere Beziehung, welche man ohne Zuhilfenahme des Stokes'schen Gesetzes erhält, nötig, um diese Frage zu erläutern.

37. Aus der blauen Farbe des Himmels gezogene Folgerungen.

Eine sehr merkwürdige und ganz verschiedene, Lord Rayleigh zu verdankende Methode bedient sich der Diffraktion des Sonnenlichtes durch die Moleküle der Atmosphäre.

Dringt ein Bündel weißen Lichtes durch ein feine Staubeilchen enthaltendes Mittel, so ist infolge des durch diese Staubeilchen zerstreuten oder gebeugten Lichtes die Bahn der Strahlen seitlich sichtbar. Das Phänomen dauert noch an, wenn die Staubeilchen kleiner und kleiner werden (worauf die Ultramikroskopie beruht), aber das gebeugte Licht verändert sich in Blau, und das kurzwellige Licht erleidet nun eine noch stärkere Beugung. Außerdem ist das so zerstreute Licht zur Ebene, welche durch den einfallenden Lichtstrahl und das Auge des Beobachters geht, polarisiert.

Die lichtbeugenden Teilchen haben a priori keine untere Grenze. Lord Rayleigh nimmt an, daß selbst die Moleküle gleich den im Mikroskop noch wahrnehmbaren Staubeilchen wirken und dadurch die blaue Himmelsfarbe verursachen. In Uebereinstimmung mit dieser Hypothese erweist sich das blaue Himmelslicht, wenn man es normal zur Strahlenrichtung untersucht, als stark polarisiert. Es ist im übrigen schwer anzunehmen, daß es sich hier um eine Diffraktion durch sogenannte Staubeilchen handelt, denn das Blau des Himmels wird nur wenig geschwächt, wenn man sich 2000 bis 3000 Meter in die reinste Atmosphäre erhebt, hoch über die Mehrzahl der Staubeilchen, welche die Luft in unmittelbarer Nähe des Bodens erfüllen.

Sich mit dieser qualitativen Erklärung nicht begnügend, hat Lord Rayleigh die elastische Theorie des Lichtes entwickelt und das Verhältnis ausgerechnet, welches in seiner Hypothese zwischen der Intensität

der direkten Sonnenstrahlung und derjenigen des blauen Lichtes bestehen muß. Nehmen wir an, daß man den Himmel in einer Richtung betrachtet, welche mit der Vertikalen einen Winkel φ und mit den Sonnenstrahlen einen Winkel β bildet; die Lichtstärken e und E , welche man im Brennpunkt eines abwechselnd auf diese Himmelsrichtung und auf die Sonne eingestellten Objektivs erhält, sind dann in einem Verhältnis $\frac{e}{E} = \left(9\pi^3\omega^2 \frac{1+\cos^2\beta}{2\cos\varphi}\right) \frac{p}{Mg} \frac{\mathcal{R}}{\lambda^4} \frac{1}{N}$ wobei ω den halben scheinbaren Durchmesser der Sonne, p den Luftdruck am Orte der Beobachtung, g die Akzeleration der Schwere, M die Masse des Gramm-Moleküls Luft, $\mathcal{R}$ das molekulare Brechungsvermögen der Luft (gleich dem Ausdruck $\frac{M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$) und N die Konstante von Avogadro bedeuten und letztere somit durch diese Gleichung unter Voraussetzung ihrer Exaktheit bestimmt erscheint. Die Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit der vorstehenden Gleichung wird übrigens durch die Tatsache vermehrt, daß Langevin, von einer elektromagnetischen Theorie ausgehend, genau dieselbe Gleichung findet (an Stelle von n^2 hat er die Dielektrizitätskonstante). Man sieht, daß das äußerste sichtbare Violett des Spektrums eine ungefähr 16mal stärkere Diffraktion erleidet als das äußerste Rot, was die beobachtete Farbe gut erklärt.

Der Genauigkeit halber soll eine Prüfung dieser Theorie in einer Höhe durchgeführt werden, wo die durch die Staubeilchen (Rauch, Tröpfchen, große Ionen usw.) verursachten Störungen nicht mehr in Betracht kommen. Ueberdies sollen die Messungen spektrophotometrische sein. Diese letztere Bedingung ist in den bis jetzt einzigen brauchbaren Werten, deren Bestimmung wir Herrn Sella verdanken, leider nicht verwirklicht. Sella hat vom Gipfel des Monte Rosa aus die Helligkeit der Sonne für eine Höhe von 40° über dem Horizont und die Helligkeit des Himmels im Zenith gleichzeitig bestimmt. Aus diesem Verhältnis erhält man durch Berührung der obigen Gleichung für N einen Wert, der zwischen $30 \cdot 10^{22}$ und $150 \cdot 10^{22}$ liegt.

So findet im Hinblick auf die Größenordnung die so interessante Theorie von Lord Rayleigh ihre Bestätigung, und es ist zu erwarten, daß man in diesem Sinne durch vollkommenere Versuche eine genaue Bestimmung von N wird durchführen können.

38. Direkte Messung der Ladung eines Ions in einem Gase.

Anstatt sich auf die Bestimmung der Konstante von Avogadro oder der Molekularenergie zu verlegen, kann man sich bemühen, das

Elektrizitätsatom, welches mit jenen Größen, wie wir gesehen haben, in einfacher Weise zusammenhängt, direkt zu ermitteln. Dies ist den Physikern der Cambridge'r Schule gelungen, indem sie die Ladung der Ionen in einem Gase bestimmten.

Man kann nicht im vorhinein wissen, ob zum Beispiel die Ladung e' eines durch das Passieren von X-Strahlen in einem Gase hervorgerufenen Ions mit der Ladung e , welche ein einwertiges elektrisches Ion überträgt, in einem einfachen Verhältnis steht. Selbstverständlich würden genaue Messungen von e und e' diese Frage entscheiden; aber diese Bestimmungen sind überflüssig geworden, da Townsend im Jahre 1900 in seiner experimentell sowie theoretisch genialen Arbeit¹⁾ gezeigt hat, daß beide Arten von Ionen die gleiche Ladung besitzen, deren gemeinsamen Wert e anderweitig zu bestimmen übrig bleibt.

Betrachten wir die gleichsinnigen, angenommenen identischen Ionen, welche in einem Gase nach dessen Bestrahlung durch X-Strahlen anwesend sind; sie werden ganz unabhängig von ihrer Größe dieselbe mittlere kinetische Energie besitzen als die Moleküle des Gases und werden sich infolge der molekularen Bewegung in diesem Gase verbreiten.

D sei ihr Diffusionskoeffizient, u die gleichförmige Geschwindigkeit, welche die unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes H mit der Ladung e' behafteten Ionen in demselben Gase annehmen. Wenn nun N wieder die Konstante von Avogadro bezeichnet, dann kann man die Gleichung $Ne' = \frac{RT}{D} \frac{u}{H}$ aufstellen.

Ohne auf die Untersuchungen von Townsend näher einzugehen, will ich nur bemerken, daß man die obige Gleichung sehr leicht erhalten kann, wenn man die von A. Einstein für die Diffusionskoeffizienten aufgestellte Formel auf die betrachteten Ionen anwendet, das heißt $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\zeta a}$; wenn man ferner das Gesetz von Stokes auf die Bewegung im elektrischen Felde bezieht, kann man schreiben $He' = 6\pi a\zeta v$. Durch Multiplikation der auf derselben Seite der beiden Gleichungen befindlichen Glieder ergibt sich genau der Townsend'sche Ausdruck.

Man muß also, um das Produkt Ne' zu erfahren, noch das Verhältnis $\frac{u}{H}$ (oder die Beweglichkeit des Ions) und den Diffusions-

¹⁾ Phil. Trans. of the Royal Soc. 1900, 129; traduit dans Ions, Électrons, Corpuscules 2, 920 (Gauthier-Villars, éditeur).

koeffizienten D kennen lernen. Townsend selbst hat diesen Koeffizienten in verschiedenen Gasen gemessen (Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäuregas); die älteren für die genannten Gase vorgenommenen Bestimmungen der Ionenbeweglichkeit benutzend, hat er sodann für Ne' Werte gefunden, deren mittlerer mit dem durch die Elektrolyse für das Produkt Ne gefundenen, $29 \cdot 10^{13}$, bis auf 1 Proz. genau übereinstimmt. Dieses Resultat ist in ganz besonderer Weise geeignet, die Begriffe, welche uns die Elektrolyse betreffs der Existenz eines Elektrizitätsatoms geben kann, außerordentlich zu erweitern.

Aber, wenn auch Townsend der erste genaue Nachweis der Unveränderlichkeit der Atomladung zu verdanken ist, so war es doch J. J. Thomson, welcher als erster durch die Messung der Ladung e' gezeigt hat, daß die beiden Ladungen von der gleichen Größenordnung sind¹⁾. Er benutzt hierzu die von C. T. R. Wilson beobachtete Tatsache, daß sich die Wassertröpfchen in einem staubfreien, feuchten und durch Abkühlung (bedingt durch eine Ausdehnung) stark übersättigten Gase um die in dem Gase anwesenden Ionen herum bilden. Die Methode kann zusammengefaßt werden, wie folgt:

Man mißt durch irgendeines der gebräuchlichen Mittel die Ladung E , welche sich in Form von Ionen in einem Kubikzentimeter Gases vorfindet, welches auf einem konstanten Grad der Ionisierung erhalten wird; das gibt das Produkt ne' , das ist die Anzahl der in diesem Volumen anwesenden Ionen mit der gesuchten Ladung e' . Wenn man nun das Volumen um einen bedeutenden bekannten Betrag vergrößert, kann man die Kondensation einer Wassermenge bestimmen, welche man durch Anwendung der bekannten Gesetze von den adiabatischen Zustandsänderungen rechnen kann. Sei m diese Wassermasse pro Kubikzentimeter des ursprünglichen Gases. Wenn jedes Ion als Keim gedient hat, dann ist diese Masse in n Tröpfchen geteilt, und man hat, wenn a der Halbmesser jedes Tropfens ist, $m = n \frac{4}{3} \pi a^3$.

Nun kann man den Radius a aber auch durch Anwendung des Stokes'schen Gesetzes erhalten, indem man die Fallgeschwindigkeit der unter der Wirkung der Schwere sinkenden Wolke mißt. Man kann also n und, weil das Produkt ne' schon bekannt ist, auch e' rechnen.

J. J. Thomson hat in dieser Weise für e' in dem Falle der durch die X-Strahlen bewirkten Ionen Werte gefunden, welche zwischen $6,5 \cdot 10^{-10}$ und $3,4 \cdot 10^{-10}$ gelegen sind, wobei ihm der letztgenannte

¹⁾ Phil. Mag. 46, 528 (1898); traduit dans Ions, Électrons, Corpuscules 2, 802.

Wert als der wahrscheinlichere schien (1903). In dem Fall der negativen Ionen, welche durch das ultraviolette Licht auf einer Zinkoberfläche entstehen, hatte er den fast doppelt so großen Wert $6,8 \cdot 10^{-10}$ gefunden. Es folgt daraus, daß die Konstante von Avogadro zwischen $42 \cdot 10^{22}$ und $85 \cdot 10^{22}$ gelegen sein muß, wobei die Unsicherheit des mittleren Wertes wenigstens 30 Proz. beträgt. Das ist der Genauigkeitsgrad der Bestimmung nach van der Waals.

Wie interessant und belehrend diese Methode auch sein mag, so trägt sie doch Ursachen von Irrtümern in sich; so wird angenommen, daß jedes Ion als Keim dient, daß jeder Keim nur ein Ion enthält und daß die ganze berechnete Wassermenge in Wirklichkeit kondensiert worden ist. Diese Unsicherheiten sind durch eine H. A. Wilson¹⁾ zu verdankende Vervollkommnung beseitigt worden, welcher das Verhältnis der Geschwindigkeiten mißt, mit denen die Tropfen unter dem alleinigen Einflusse der Schwere und dem Einflusse der Schwere und einem vertikalen elektrischen Feld H zu Boden sinken. Man hat

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3 g}{\frac{4}{3} \pi a^3 g + He},$$

wobei a stets durch das Stokes'sche Gesetz gegeben ist:

$$\frac{4}{3} \pi a^3 g = 6 \pi \zeta a V_1.$$

H. A. Wilson hat auf diese Weise gefunden, daß sich die geladene Wolke unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in zwei oder drei Wolken von verschiedenen Geschwindigkeiten teilt, entsprechend den Ladungen, die sich zwischen ihnen befinden. Ein Tropfen kann mehrere Ionen eingeschlossen enthalten, besonders wenn in dem Gase mehrwertige Ionen vorkommen. Der mit der schwächst-geladenen Wolke für e gefundene Wert schwankt übrigens unter den scheinbar sich gleichbleibenden Bedingungen der einzelnen Versuche nicht unbedeutend, und zwar zwischen $2,7 \cdot 10^{-10}$ und $4,4 \cdot 10^{-10}$. Die Gesamtheit der Versuche lieferte für e den Wert $3,2 \cdot 10^{-10}$ und folglich für N den Betrag $90 \cdot 10^{22}$.

Trotz der von H. A. Wilson durchgeführten Vervollkommnung würde doch noch eine vielleicht (Rutherford) auf der Verdunstung der Wassertropfen während ihres Fallens beruhende ziemlich große Ungenauigkeit bestehen.

Indessen scheinen in neuester Zeit von Millikan und Bege-mann²⁾ ausgeführte Untersuchungen von größerer Genauigkeit zu

¹⁾ Phil. Mag. 1903; traduit dans Ions, Électrons, Corpuscules 2, 1107.

²⁾ Phys. Rev., Februar 1908, 197.

sein. Sie geben für e den Wert $4,05 \cdot 10^{-10}$ und daher für N $72 \cdot 10^{22}$ an, wobei sich die Unsicherheit vielleicht nur in den Hundertsteln bewegt.

39. Ladung der in den Gasen anwesenden „großen Ionen“.

Den vorstehenden Rechnungen kann man die Versuche anreihen, welche man gemacht hat, um die Ladung zu bestimmen, welche nach einem von Langevin erläuterten Mechanismus ein in einem ionisierten Gase befindliches ultramikroskopisches Teilchen annimmt.

Es ist leicht einzusehen, daß jedes Ion, das durch die Molekularbewegung in die Nähe eines solchen Staubteilchens gelangt, elektrische Anziehung erleidet und sich an das betreffende Teilchen anlagert; dieses bleibt elektrisch neutral, wenn es gleichviel positive und negative Ionen an sich nimmt, erscheint aber geladen, wenn es von dem einen oder dem andern einen Ueberschuß aufgenommen hat. Diese Gesamtladung wird demnach eine ganze Anzahl Elektronen repräsentieren, jedoch selten viel mehr als eines, da die bereits angenommene Ladung die gleichsinnig geladenen Ionen zurückstößt.

Ehrenhaft und de Broglie haben durch sehr hübsche Experimente diese Annahmen bestätigt, indem sie nicht nur die Ortsveränderung der Teilchenansammlung als solche verfolgten, sondern auch die Verschiebungen der Teilchen für sich maßen¹⁾. In ihren Versuchen wird die mit Staubteilchen (Tabakrauch zum Beispiel) beladene Luft in ein durchsichtiges Behältnis eingeblasen, welches auf konstanter Temperatur erhalten wird, und wo die Strahlen einer kräftigen Lichtquelle konvergieren. Im rechten Winkel von diesen Strahlen befindet sich das Mikroskop, welches die Rauchteilchen in der Gestalt von stark glänzenden, von einer lebhaften Brown'schen Bewegung ergriffenen Pünktchen wahrnehmen läßt. Wenn man dann im rechten Winkel zur Richtung der Schwerkraft und des Mikroskops ein elektrisches Kraftfeld wirken läßt, dann bemerkt man sogleich drei verschiedene Gruppen von Körnern: Die einen wandern im Sinne des Feldes, dadurch ihre positive Ladung bekundend; die anderen gehen im entgegengesetzten Sinne und sind negativ geladen; die Körner der dritten Gruppe endlich bewegen sich in kurzen Strecken hin und her und sind daher neutral.

¹⁾ Ehrenhaft, Akad. der Wiss. in Wien, März 1909, und Physik. Zeitschr. 1909, 308; de Broglie, Compt. rend., Mai 1909, und Radium 1909, 203.

Genaue Messungen sind leider nicht möglich, da die Teilchen an Größe (und zweifellos auch an Gestalt) sehr verschieden sind. Wenn man sich durch ihren Glanz leiten läßt, so wird man durch Anwendung des Stokes'schen Gesetzes von der Fallgeschwindigkeit im vertikalen Sinne dennoch einen Durchmesser ableiten können, der von einem gewissen mittleren Wert nicht gar zu sehr abweicht¹⁾. Man hat nur die mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit in der Richtung des elektrischen Feldes zu messen, um durch eine zweite Anwendung des Stokes'schen Gesetzes, nach der Gleichung $6\pi\zeta a\nu = He$ die elektrische Ladung zu erfahren.

Man findet auf diese Art, daß der genaue Wert von e von $4,6 \cdot 10^{-10}$ (Ehrenhaft) oder $4,5 \cdot 10^{-10}$ (nach de Broglie) nicht sehr verschieden ist. Für N ergibt sich daraus der Wert $64 \cdot 10^{22}$.

Trotz der hervorgehobenen Unsicherheit halte ich diese Methode für sicherer und leichter durchführbar als die auf der Kondensation von Wassertröpfchen beruhende.

40. Aus den radioaktiven Phänomenen gefundene Werte.

Endlich gestattet eine bewunderungswürdige, den Begriff des elektrischen Atoms noch erweiternde Arbeit Rutherford's²⁾, ausgehend von auf die radioaktiven Körper bezüglichen Beobachtungen, die Größe jener Atome auf mehrere Arten zu ermitteln.

Man weiß, daß die von diesen Körpern ausgehenden α -Strahlen positive Elektrizität mit sich führen; außerdem rufen sie beim Auffallen auf Schwefelzink Szintillationen hervor, die alsbald wieder verschwinden. Diese zwei Phänomene haben Rutherford zwei voneinander ganz verschiedene Mittel in die Hand gegeben, um die Anzahl p der von 1 Gramm Radium pro Sekunde ausgestrahlten positiven Körperchen zu erhalten, welche für sich imstande sind, ihre Existenz entweder durch einen Impuls in einem Elektrometer oder durch eine Szintillation zu bekunden. Diese beiden Mittel stimmen auf 1 oder 2 Proz. überein und liefern für die gesuchte Anzahl $p = 3,4 \cdot 10^{10}$.

¹⁾ Herr de Broglie hat sich gleichzeitig durch photographische Messungen der Verschiebungen überzeugt, daß die Einstein'sche Formel wenigstens annähernd noch anwendbar bleibt. Diese Bestätigung ist interessant, obgleich sie nicht von der Schärfe ist als die früher beim Gummigutti gezeigte; die Ursache hiervon liegt in der außerordentlich großen Differenz der Bedingungen, namentlich was die Viskosität betrifft, welche in der Luft fast fünfzigmal schwächer ist als im Wasser.

²⁾ Rutherford und Geiger, Royal Soc., juin 1908; Le Radium 6, 257 (1908).

Wenn man andererseits die gesamte positive elektrische Ladung, welche von einem gegebenen Quantum Radium in der Sekunde ausgestrahlt wird, messen kann, so wird eine einfache Division die Ladung e_0 des Körperchens (projectile) α geben. Diese Messung ist in der Tat schwer durchführbar, und Rutherford hat für e_0 je nach den Bedingungen Werte gefunden, welche zwischen $8,3 \cdot 10^{-10}$ und $10 \cdot 10^{-10}$ liegen, das ist ungefähr das Doppelte des Elektrizitätsatoms. Das Projektil α würde demnach ein zweiwertiges Ion sein (Rutherford hat in genauerer Weise gezeigt, daß dies ein zweiwertiges Atom Helium ist).

Die elementare Ladung e würde demnach die Hälfte von e_0 sein, das heißt, wenn man das Mittel der gefundenen Werte nimmt $4,65 \cdot 10^{-10}$, was für N den Wert $62 \cdot 10^{22}$ ergeben würde.

Dieser Wert ist etwas kleiner als der von mir durch das Studium der Brown'schen Bewegung erhaltene.

Aber Rutherford selbst führt noch andere auf der Radioaktivität beruhende Tatsachen an, welche ebenfalls die Bestimmung von N aus der Anzahl p der von den α -Strahlen von 1 g Radium weggeschleuderten Körperchen α gestatten und zu praktisch denselben Werten führen, als es die meinigen sind.

Eine der genannten Fakten bezieht sich auf eine Arbeit von Boltwood, aus welcher hervorgeht, daß die Umwandlungsperiode des Radiums sehr leicht gemessen werden kann und daß die Umwandlung in 2000 Jahren zur Hälfte vor sich gegangen ist. Wenn N wieder die Konstante von Avogadro und 226,5 das Gramm-Atom Radium bezeichnen, so beträgt die Anzahl der Radium-Atome, welche pro Gramm Radium in der Sekunde zerfallen, $3,4 \cdot 10^{10}$, gleich der Anzahl der während der gleichen Zeit fortgeschleuderten Körperchen α , also auch gleich $N \frac{1,09 \cdot 10^{-10}}{226,5}$, woraus für N der Wert $70,6 \cdot 10^{22}$ folgt, welcher genau der gleiche ist, auf welchen ich gekommen bin.

Andererseits, wenn man für p stets die Zahl $3,4 \cdot 10^{10}$ annimmt, wird man mit Rutherford gelten lassen, daß die Anzahl Helium-Atome, welche pro Sekunde durch 1 g Radium produziert werden, viermal $3,4 \cdot 10^{10}$ beträgt, weil in dem Radium vier Produkte vorkommen, von denen ein jedes pro Sekunde die gleiche Anzahl von Körperchen α , das ist Helium-Atome, fortschleudert. Wenn man demnach das Volumen des in der Sekunde entstandenen Heliums kennt, weiß man, wieviel Atome dieses Volumen enthält, und erhält folglich direkt die Anzahl N der in einem Gramm-Atom Helium enthaltenen

Atome. Nun gibt es sehr sorgfältig ausgeführte, Dewar zu verdankende Bestimmungen des Volumens des in einem Tage aus 1 g Radium entstandenen Heliums (das ist $0,37 \text{ cm}^3$). Und wie Moulin¹⁾ beobachtete, führt dies für N zu dem Wert $71 \cdot 10^{22}$, welcher noch immer den von mir durch das Studium der Brown'schen Bewegung erhaltenen sehr nahe liegt.

Die außerordentliche Uebereinstimmung der auf so grundverschiedenen Wegen erhaltenen Resultate ist um so überraschender, als dieselben keinen, selbst unbewußten Einfluß aufeinander ausüben konnten; so hat zum Beispiel Moulin seine Berechnung erst nach Vollendung und Publikation meiner Untersuchungen durchgeführt.

41. Aus den Gesetzen der „schwarzen“ Strahlung ermittelte Werte.

Endlich wird man es nicht minder überraschend finden, fast die gleichen Zahlen mittelbar durch Messungen zu erhalten, welche sich auf die infrarote Partie des Spektrums beziehen. Die betreffenden Untersuchungen sind von Lorentz und Planck angestellt worden.

Die kinetische Theorie der Metalle, wie sie von J. J. Thomson und Drude²⁾ aufgestellt wurde, enthält die Grundannahme, daß in den Metallen elektrische Korpuskeln enthalten sind, welche mit denjenigen, welche die Kathodenstrahlen bilden, identisch sind, und die sich in dem Metall wie die Moleküle eines Gases nach allen Richtungen bewegen. Jede Bewegung der Elektrizität in dem Leiter ist eine Bewegung aller dieser Korpuskeln; weiter wächst ihre mittlere Bewegungsenergie mit der Temperatur. Lebhafter bewegt in den heißeren Regionen des Metalls, übertragen sie durch ihre Stöße die stärkere Bewegung nach und nach und das ist, was wir als die Wärmeleitung der Metalle bezeichnen. Diesen Gedanken drückt Drude genauer aus, indem er annimmt, daß die mittlere Korpuskelenergie gleich ist der mittleren Molekularenergie, und er zeigte, daß die thermische Leitfähigkeit daher der elektrischen proportioniert sein muß, was das bekannte Gesetz von Wiedemann-Franz ist; er konnte weiter a priori den Proportionalitätskoeffizienten rechnen, und dieser so erhaltene Wert stimmt mit den Werten, welche die verschiedenen Metalle geben, gut überein.

Diese bemerkenswerte gute Uebereinstimmung rechtfertigt die Hypothese von Drude (und erweitert noch, diesmal in der Richtung

¹⁾ La valeur la plus probable de la charge atomique (Le Radium 6, 164, 1909).

²⁾ Ihre Abhandlungen sind in den „Ions, Électrons et Corpuscules“ (Gauthier-Villars) übersetzt.

gegen das unendlich Kleine, das, was wir von der gleichen Energieverteilung wissen).

Lorentz beobachtet, daß diese Korpuskeln, die sich nach allen Richtungen bewegen, nach einem bekannten elektromagnetischen Gesetze jedesmal Energie ausstrahlen, wenn sich ihre Geschwindigkeit an Richtung und GröÙe ändert und daß diese Strahlung dem Lichte entspricht, welches das Metall bei der betreffenden Temperatur aussendet¹⁾.

Lorentz rechnet diese Strahlung, entwickelt behufs ihrer Zerlegung in Strahlen von verschiedener Wellenlänge Fourier'sche Reihen und beschränkt sich dann auf diejenigen Strahlen, deren Wellenlänge im Verhältnis zur mittleren Wegstrecke der Korpuskeln eine sehr große ist. Ebenso rechnet er für diese großen Wellenlängen das Absorptionsvermögen des Metalls und erhält (nach dem Gesetze von Kirchhoff) durch Division des Ausstrahlungsvermögens durch das Absorptionsvermögen den Ausdruck für die schwarze Strahlung²⁾. Das Resultat ist, daß die Strahlungsenergie für die Volumseinheit dA, entsprechend den Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$, gleich ist $\frac{16\pi}{3} W \frac{d\lambda}{\lambda^4}$, wobei W die Energie der Korpuskeln (oder der Moleküle)

bei der betrachteten Temperatur bedeutet. Diesen Ausdruck kann man daher eben so gut auch schreiben $8\pi \frac{RT}{N} \frac{d\lambda}{\lambda^4}$, und, um N zu bekommen, braucht man nur diese Energie zu messen (was in den zahlreichen Messungen, die sich auf die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers beziehen, wenigstens annähernd geschehen ist). Aus den Bestimmungen von Lummer und N. Pringsheim erhält Lorentz auf diese Art für N den Wert $77 \cdot 10^{22}$.

Unabhängig von Lorentz und mittels einer komplizierteren Theorie war Max Planck schon früher zu derselben Formel gelangt. Durch die experimentell gefundenen Resultate erhält er für N den etwas abweichenden Wert $61 \cdot 10^{22}$. Das Mittel aus den beiden letzten Zahlen ist $69 \cdot 10^{22}$, also den vorangegangenen sehr nahegelegen.

Man sieht, daß man ohne Zweifel in diesem Sinne eine genaue Bestimmung von N wird durchführen können, sobald man der Strahlungskonstanten sicherer sein wird.

¹⁾ Ich glaube auf Grund verschiedener Betrachtungen annehmen zu können, daß wir in dieser Strahlung eine Art Brown'scher Bewegung des Aethers vor uns haben.

²⁾ Diese durch Langevin vereinfachten Rechnungen sind im ersten Bande der *Ions, Électrons, Corpuscules*, S. 500 enthalten.

42. Vergleich aller erhaltenen Werte.

In der nachfolgenden Tabelle sind die verschiedenen Phänomenen, welche zur Bestimmung von N gedient haben, übersichtlich zusammengestellt. Die im allgemeinen gute Uebereinstimmung der Resultate kann als der Beweis der realen Existenz der Moleküle betrachtet werden.

Studierte Phänomene.		$N \cdot 10^{22}$
Viskosität der Gase	Mittels des Volumens im flüssigen Zustand	> 45
	Aus der dielektrischen Kraft des Gases . . .	< 200
	Nach dem Gesetz von van der Waals . .	60
Brown'sche Bewegung	aus d. Verteilung einer gleichförmigen Suspension	70,5
	aus der mittleren Verschiebung in einer gegeb. Zeit	71,5
	aus der mittleren Rotation in einer gegeb. Zeit	65
Diffusion der gelösten Körper		40—90
Beweglichkeit der Ionen in Wasser		60—150
Glanz des Himmelsblaus		30—150
Direkte Messung der atomaren Ladung	Auf den Ionen kondensierte Tröpfchen	60—90
	Auf fein. Staubteilchen angelagerte Ionen	64
Aussendung von Körperchen α	Gesamte ausgestrahlte Ladung	62
	Zeitkonstante des Radiums	70,5
	Durch das Radium produziertes Helium	71
Energie des infraroten Spektrums		60—80

Der wahrscheinlichste Wert scheint mir stets $70,5 \cdot 10^{22}$; die entsprechenden anderen molekularen Größen sind in den Paragraphen 26 und 27 angegeben.

43. Die Wirklichkeit der Moleküle.

Angesichts der Tatsache, daß so außerordentlich verschiedene Erscheinungen zu fast demselben Werte führen, ist es schwer, wenn nicht unmöglich, ein Gegner der Molekularhypothese zu sein.

Wir sollen endlich auch in der Lage sein, die verschiedenen realen Zahlen der Masse oder der Ladung, deren Größe wir bestimmen konnten, stets durch sichtbare Elemente auszudrücken, ohne zu unsichtbaren unsere Zuflucht nehmen zu müssen. Es ist in der Tat leicht zu zeigen, daß dies bei allen im Laufe dieser Abhandlung besprochenen Erscheinungen gelingt.

Was zunächst jedes einzelne Gesetz betrifft, ist die Konstante N einfach ein numerischer Faktor in dem vollkommen bekannten Ausdruck des Gesetzes. So wird zum Beispiel das von A. Einstein

aufgestellte und im Laufe dieser Arbeit besprochene Bewegungsgesetz durch die Gleichung $\xi^2 = \frac{RT}{7 \cdot 10^{23}} \frac{1}{3\pi\zeta a}$ ausgedrückt, wo alle Parameter meßbar sind.

Ein vielleicht interessanteres Ergebnis erhält man durch Vergleichung zweier Gesetze, in denen die Konstante von Avogadro figuriert. Das eine dieser Gesetze drückt die Konstante als Funktion bestimmter veränderlicher Parameter, $a, a', a'', \dots$ aus: $N = f[a, a', a'', \dots]$; Das andere drückt sie als Funktion anderer veränderlicher Parameter $b, b', b'', \dots$ aus: $N = g[b, b', b'', \dots]$.

Wenn man diese beiden Ausdrücke gleichsetzt, so ergibt sich eine Beziehung $f[a, a', a'', \dots] = g[b, b', b'', \dots]$, die nur reale Größen enthält, und welche einen tiefen Zusammenhang zweier Phänomene ausdrückt, welche im ersten Anblick voneinander vollkommen unabhängig schienen (z. B. Umwandlung des Radiums und Brown'sche Bewegung). Wenn wir zum Exempel das Verteilungsgesetz der Energie A der schwarzen Strahlung als Funktion der Wellenlänge (Nr. 41) und das Verdünnungsgesetz einer gleichförmigen Suspension als Funktion der Schwere (Nr. 14) vergleichen, so finden wir, daß sie voneinander keineswegs unabhängig sind, sondern durch die Gleichung

$$\frac{1}{dA} \frac{dA}{d\lambda} = \frac{1}{8\pi} \log \frac{n_0}{n} \frac{1}{(\Delta - \delta) \phi g h}$$

zueinander in Beziehung stehen, in welcher alle Größen durch Messung zugänglich sind.

44. Schluß.

Ich glaube in der vorliegenden Abhandlung den gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse über die Brown'sche Bewegung sowie über die molekularen Größen entwickelt zu haben. Was ich persönlich durch Vernunftschlüsse oder Experimente zu diesen Kenntnissen beizutragen versucht habe, wird, wie ich hoffe, klarmachen, daß die Beobachtung der Suspensionen den Molekulartheorien eine feste experimentelle Basis gibt. Die wichtigsten im Laufe dieser Arbeit aufgestellten Resultate sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Die Bereitung von Suspensionen mit gleichen runden Körnern von genau gemessenem und beliebig gewähltem Halbmesser.

Erweiterung des Stokes'schen Gesetzes auf das Gebiet der mikroskopischen Größen.

Der Beweis, daß die Gasgesetze sich auch auf die gleichförmigen Suspensionen anwenden lassen.

Die genaue Bestimmung der verschiedenen molekularen Größen und der Ladung des Elektrons.

Die experimentelle Bestätigung der Rotationen und Translationen, der gleichen Energierteilung als auch der schönen theoretischen Untersuchungen A. Einstein's.

Und endlich davon ausgehend, eine zweite, mit der ersten übereinstimmende Resultate gebende, genaue Bestimmung der verschiedenen molekularen Größen.

Wie ersichtlich, wurde ich in diesem letzteren Teil von Herrn Chaudesaigues unterstützt, welcher mit viel Geschicklichkeit die meisten Punktierungen der Verschiebungen für das Gummigutti vorgenommen hat. Ferner bin ich Herrn Dabrowski zu vielem Dank verpflichtet, der mir half, die mit dem Gummigutti gemachten Experimente mit einer zweiten Substanz, dem Mastix, zu wiederholen.

(Ann. de Chim. et de Phys., 8. Serie, 18, Sept. 1909.)