

Eine direkte Messung der thermischen Molekulargeschwindigkeit.

Von **Otto Stern.**

(Vorläufige Mitteilung.) — Mit drei Abbildungen.

(Eingegangen am 27. April 1920.)

Einleitung. Es ist die Grundhypothese der kinetischen Gastheorie und der ganzen Molekulartheorie, daß die Moleküle sich in ständiger Bewegung befinden, deren Energie nur von der Temperatur abhängt. Die mittlere Energie der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls ist nach dieser Hypothese:

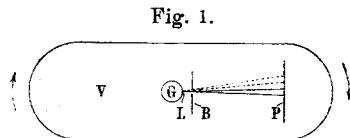
$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T, \quad v = \sqrt{\frac{3 k T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}} = 157,9 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{m}{\text{sec}},$$

worin m die Masse des Moleküls, v seine mittlere Geschwindigkeit (Quadratwurzel aus dem Mittel des Geschwindigkeitsquadrates), k die Boltzmannsche Konstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M die Masse des Mols ist.

An der Richtigkeit dieser Hypothese kann kaum noch gezweifelt werden, da zahlreiche aus ihr gezogene Folgerungen durch das Experiment bestätigt worden sind.

Doch ist die hypothetische Geschwindigkeit v bisher noch nie direkt gemessen worden. Über eine solche direkte Messung der thermischen Molekulargeschwindigkeit soll im folgenden berichtet werden.

Idee des Versuches. Man denke sich ein Gefäß V (s. Fig. 1), in dem ständig das höchste Vakuum aufrecht erhalten wird. In V befindet sich ein kleineres mit Gas gefülltes Gefäß G , in dessen Wand ein feines Loch L gebohrt ist. Zu diesem Loch schießen nun die Gasmoleküle mit einer der Temperatur in G entsprechenden Geschwindigkeit geradlinig in den leeren Raum V hinaus. Durch die vor dem Loch L angebrachte kreisförmige Blende B wird ein dünnes kegelförmiges Bündel von Molekularstrahlen ausgeblendet, das auf die Auffangplatte P trifft, dort kondensiert wird und einen kreisförmigen Fleck erzeugt¹⁾. Denkt man sich nun die ganze Apparatur in rasche



¹⁾ Derartige Molekularstrahlen wurden zuerst von Dunoyer erzeugt. Le Radium 8, 142, 1911.

Rotation versetzt, wobei die Drehachse senkrecht zum Molekularstrahl durch L gehen möge, so wird der Fleck auf der Auffangeplatte sich entgegen der Rotationsrichtung etwas verschieben. Denn die von L ausgehenden Moleküle brauchen eine gewisse Zeit, um von L nach P zu gelangen, und während dieser Zeit hat sich die Auffangeplatte um eine kleine Strecke weiter bewegt, so daß die Moleküle eine um diese Strecke weiter zurückliegende Stelle der Platte P treffen. Die Länge s dieser Strecke ist leicht zu berechnen. Ist l die Entfernung zwischen L und P , so braucht ein Molekül mit der Geschwindigkeit v die Zeit $\tau = \frac{l}{v}$, um diese Entfernung zu durchfliegen. Macht nun der Apparat ν Umdrehungen in der Sekunde, so legt die Platte in der Sekunde den Weg $s = 2\pi l \cdot \nu$ zurück, in der Zeit τ den Weg $s = 2\pi l \cdot \nu \cdot \tau = 2\pi \nu \frac{l^2}{v}$. Um diesen Betrag also wird sich der Fleck auf der Auffangeplatte bei der Rotation verschieben, oder vielmehr, er wird, da nach Maxwell die Moleküle alle möglichen Geschwindigkeiten besitzen, in ein Band auseinandergezogen werden, dessen Intensität an den verschiedenen Stellen direkt ein Maß für die Häufigkeit ist, mit der die der betreffenden Stelle entsprechende Molekulargeschwindigkeit vorkommt.

Setzen wir $\nu = 50$ (eine für kleine Motoren gebräuchliche Tourenzahl) und $l = 10$ cm, so wird für $v = 500$ m/sec $= 5 \cdot 10^4$ cm/sec die Verschiebung $s = 6$ mm, ein unerwartet hoher Betrag.

Man kann die Erscheinung auch formal in etwas anderer Weise betrachten, die für die Rechnung bequemer ist. Denkt man sich mit dem Apparat rotierend, so erhält in dem mitrotierenden Koordinatensystem jedes Molekül eine Koriolisbeschleunigung senkrecht zur Drehachse und zur Molekülgeschwindigkeit vom Betrage $g = 4\pi\nu v$. Rechnet man in erster Näherung, indem man die Zentrifugalbeschleunigung und die Änderung der Koriolisbeschleunigung vernachlässigt — was für die hier benutzten Dimensionen weniger als 1 Proz. Fehler macht —, so beschreibt jedes Molekül eine Bahn von der Form einer horizontalen Wurfparabel, und es wird der „Fallraum“ $s = \frac{g}{2} t^2 = 2\pi\nu v t^2 = 2\pi\nu \frac{l^2}{v}$ für $t = \tau = \frac{l}{v}$, wie oben.

Es sei noch darauf hingewiesen, was man hier ohne weiteres sieht, daß es ganz gleich ist, ob die Drehachse durch L hindurchgeht oder nicht, da in dem Ausdruck für die Koriolisbeschleunigung nur die Geschwindigkeit, aber nicht die Koordinaten des Moleküls auftreten.

Man sieht das übrigens auch bei der ersten elementar-anschaulichen Ableitung leicht ein, wenn man bedenkt, daß es nur auf die Relativgeschwindigkeit von L und P ankommt.

Bei den vorstehenden Ableitungen wurde der Umstand, daß die Blende B einen endlichen Abstand von L hat, nicht berücksichtigt. Ist l_1 die Entfernung von L und P , l_2 diejenige von B und P , so gilt die — nur für kleine Werte von s gültige —

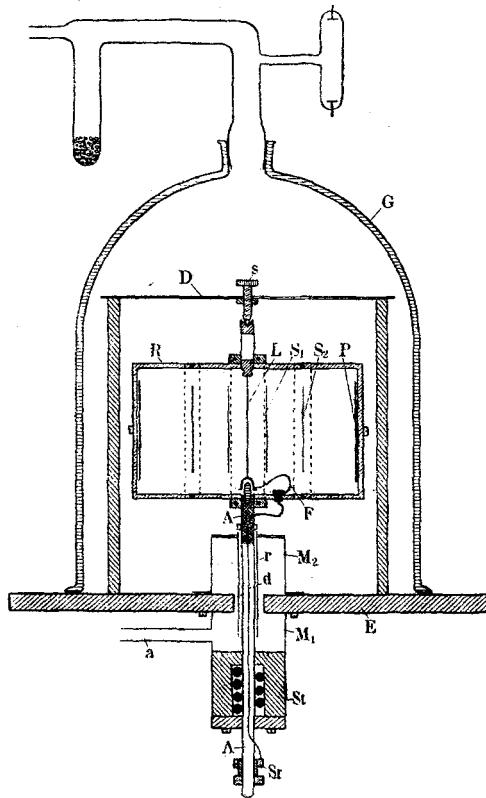
$$\text{Formel: } s = \frac{2\pi v}{v} l_1 l_2,$$

was für $l_1 = l_2 = l$ in die oben abgeleitete Formel übergeht¹⁾.

Versuchsanordnung. Bei der Ausführung des Versuches waren Strahlenquelle L , Blende B und Auffangplatte P auf einem Rahmen montiert. Dieser Rahmen saß auf einer Achse, die luftdicht durch den Boden des feststehenden, ständig evakuierten Gefäßes V geführt war und mit ihrem herausragenden Ende mit der Achse eines Motors gekuppelt wurde.

Als Strahlenquelle diente kein gasgefülltes Gefäß, sondern der versilberte Platindraht L (s. Fig. 2), der elektrisch geglüht wurde, so daß die verdampfenden Silberatome nach allen Seiten ausstrahlten. Die Spalte S_1 und S_2 blendeten auf jeder Seite ein schmales Bündel aus, das auf die am Ende des Rahmens R angebrachte Auffangplatte P fiel (s. auch Fig. 3 Querschnitt) und dort einen Silberstrich erzeugte, der bei Ruhe mit dem von den Spalten auf die Auffangplatte geworfenen Lichtbild des Drahtes L zusammenfiel. Bei der Rotation des Rahmens wurde

Fig. 2.



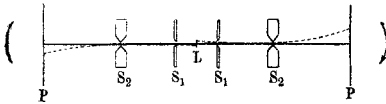
¹⁾ Ableitung s. die ausführliche Abhandlung.

dann die auf der Platte P entstehende Silberlinie je nach dem Rotationsinn nach der einen oder der anderen Seite hin verschoben.

Die Verwendung von Silber als Molekülstrahl bietet den großen Vorteil, daß der ganze Versuch bei Zimmertemperatur vorgenommen werden kann, da Silberatome, die auf Oberflächen von Zimmertemperatur auftreffen, sich dort beim ersten Anprall kondensieren¹⁾.

Eine linienförmige, statt der theoretisch einwandfreieren punktförmigen Strahlenquelle wurde verwendet, um der Silberlinie eine

Fig. 3.



genügende Dicke (Intensität) zu geben, dadurch, daß jeder Punkt der Silberlinie von der ganzen Länge des Glühdrahtes Strahlung empfängt²⁾. Der Fehler, der da-

durch entsteht, daß die an dieselbe Stelle gelangenden Atome verschieden lange Wege zurücklegen, läßt sich durch geeignete Dimensionierung von Glühdrahtlänge und Plattenabstand unter einen der Meßgenauigkeit entsprechenden Betrag herunterdrücken. Ist a der Abstand von Draht und Auffangplatte, b die halbe Länge des glühenden Drahtstückes, so liegen die Wege der auf die Mitte der Auffangplatte treffenden Moleküle zwischen a und $\sqrt{a^2 + b^2} = a \left(1 + \frac{1}{2} \frac{b^2}{a^2}\right)$ bei kleinem $\frac{b}{a}$. Bei den hier beschriebenen Versuchen war $a = 6$ cm, $b = 1\frac{1}{2}$ cm, also der Fehler $\frac{1}{2} \frac{b^2}{a^2} = \frac{1}{32}$.

Der Rahmen R bestand aus Messing und war 7 cm hoch und 12 cm lang.

Der Platindraht L war ungefähr 6 cm lang und hatte einen Durchmesser von 0,4 mm. Die Dicke der Versilberung betrug etwa 0,02 mm. Er wurde an seinem oberen Ende in einer kleinen, am Rahmen R angebrachten Klemmschraube festgeklemmt. Das untere Ende wurde in ein ausgebohrtes Messingklötzchen eingelötet, dessen Bohrung auf einem in den Rahmen eingekitteten Glasstäbchen glitt. Das Messingklötzchen wurde durch die isoliert am Rahmen befestigte Blattfeder F heruntergedrückt, so daß der Platindraht stets gespannt wurde und auch beim Glühen gerade blieb.

Um sicher zu sein, daß die Strahlenquelle auch beim Rotieren ihre Lage nicht änderte, wurde zu beiden Seiten des Drahtes in 8 mm

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) 50, 472, 1916. Ebenfalls unter Verwendung eines versilberten Platindrahtes.

²⁾ Eine eingehendere Diskussion der den optischen Verhältnissen ganz analogen Intensitätsfrage in der ausführlichen Abhandlung. Die Erreichung einer genügenden Intensität bildet eine Hauptschwierigkeit bei den Versuchen.

Abstand je ein Spalt S_1 von 4 cm Länge und 0,2 mm Breite fest angebracht, dessen Bild vom Spalt S_2 (4 cm lang, 0,2 mm breit) auf die Auffangplatte P entworfen wurde. Versob sich nun der Draht, so entstand überhaupt kein Bild auf der Auffangplatte, weil dann das vom Spalt S_1 entworfene Bild des Drahtes nicht auf den Spalt S_2 , sondern daneben fiel. Da bei der Rotation des Rahmens die nach der Auffangplatte P gelangenden Moleküle nicht genau von der Mitte, sondern etwas seitlich davon ausgehen¹⁾ (s. Fig. 3), wurde der Draht P in seinem mittleren Teil in Länge von etwa $3\frac{1}{2}$ cm auf 0,6 mm Breite ausgewalzt.

Die Auffangplatten P bestanden aus poliertem Messing. Die auftreffenden Silbermoleküle erzeugten auf ihnen einen etwa 0,4 mm breiten bräunlichen Strich. Die Lage seiner Mitte konnte mit Hilfe einer auf den Platten eingeritzten Skala von 0,5 mm Teilstrichabstand auf etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ mm genau abgelesen werden.

Der Rahmen R war auf der Achse A aus Stahlrohr von 6 mm äußerem Durchmesser montiert. Die Stromzuführung zu dem Platindraht L geschah durch die beiden Schleifringe Sr . Von dem oberen, isoliert auf die Achse aufgesetzten, ging der Strom durch den isoliert durch das Innere der Achse durchgeführten Draht d zu der Feder F und weiter zum unteren Ende von L , von dem unteren Schleifring ging der Strom direkt durch die Achse und den Rahmen zum oberen Ende von L .

Der évakuierte Raum, in dem sich der Rahmen befand, bestand aus der Glasglocke G von 35 cm Höhe und 24 cm innerem Durchmesser, die auf die 1 cm starke quadratische Eisenplatte E von 35 cm Seitenlänge aufgeschliffen war. Zur Dichtung diente Ramsayfett. Vom Hals der Glocke führte ein etwa 2 cm weites Glasrohr zu einem Gefäß mit Kokosnußkohle und von dort ein etwa 1 cm weites Rohr zu einer Kondensationspumpe ($K =$ Pumpe der Firma Hanff & Buest, Berlin). Als Vorpumpe diente eine rotierende Quecksilber-Gaedepumpe. Auf die Eisenplatte E war ein Dreifuß D aufgeschraubt, der eine verstellbare Messingschraube s mit Stahlspitze trug, die als Widerlager für das obere Ende der Achse diente.

Den diffizilsten Teil der Apparatur bildete die luftdichte Durchführung der Achse ins Vakuum, die mit Hilfe eines Vorvakuums folgendermaßen geschah. In das an die Unterseite der Eisenplatte E angeschraubte 4 cm weite Messingrohr M_1 war die Stopfbüchse St eingelötet, in deren Höhlung die gefettete Asbestschnur As eingepreßt war. Außerdem wurde über den unteren Teil der Stopfbüchse noch ein mit Fett gefülltes Gefäß geschoben. Von dem Messingrohr M_1

¹⁾ Siehe ausführliche Abhandlung.

führte das Ansatzrohr a zur Vorpumpe (Gaedepumpe). Das auf der Oberseite der Eisenplatte E sitzende Messingrohr M_2 war oben durch eine Messingplatte verschlossen, die das die Achse A eng umschließende, aber nicht berührende Messingrohr r trug. In dem durch M_1 und M_2 gebildeten Raum wurde durch die Gaedepumpe ein Vorkvakuum von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$ mm aufrecht erhalten. Da nun Luft aus diesem Raum in das Hauptvakuum nur durch den engen Zwischenraum zwischen der Achse A und dem Rohr r gelangen konnte, war die auf diese Weise ins Hauptvakuum strömende Luftmenge so gering, daß es keine besonderen Schwierigkeiten machte, das Hauptvakuum auf etwa $\frac{1}{10\,000}$ mm zu erhalten. Die Prüfung des Vakuums geschah durch je ein Geisslerrohr im Vor- und Hauptvakuum.

Die Grundplatte E war fest auf einem hölzernen Gestell montiert, an dem auch ein kleiner Ventilatormotor angeschraubt war, dessen Achse durch ein kurzes Stück Vakuumschlauch mit dem unteren Ende der Achse A verbunden wurde. Das andere Ende der Achse des Motors war durch eine biegsame Welle mit einem Tourenzähler verbunden.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß zunächst durch mehrstündiges Pumpen, wobei die Kokosnußkohle zunächst erhitzt und dann mit flüssiger Luft oder fester Kohlensäure und Äther gekühlt und der Platindraht etwas vorgeglüht wurde, das erforderliche Vakuum von etwa $\frac{1}{10\,000}$ mm hergestellt, sodann der Motor angelassen und auf die gewünschte Tourenzahl gebracht und schließlich der Platindraht durch einen Strom von 5 bis 6 Amp. bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt. Während das Silber verdampfte, was stets nur wenige Minuten dauerte, wurden Vakuum und Tourenzahl ständig kontrolliert. Die Tourenzahl betrug bei den meisten Versuchen 1500 pro Minute, d. h. $\nu = 25$ Umdrehungen pro Sekunde. Die so auf den Auffangplatten erzeugten Silberstriche waren schwächer und verwaschener als die ohne Rotation erhaltenen und um etwa 0,4 mm gegen diese verschoben. Die Verschiebung lag in der erwarteten Richtung und kehrte sich bei Umkehrung des Rotationssinnes ebenfalls um. Um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen, wurden die Abstände zwischen den bei verschiedenen Versuchen mit gleicher Tourenzahl (1500), aber verschiedener Drehrichtung erzeugten Silberlinien bestimmt; sie betragen 0,7 bis 0,8 mm, die Ablenkung s ist also gleich 0,35 bis 0,40 mm. Die Geschwindigkeit der Silberatome ergibt sich daraus nach der Formel $\nu = \frac{2\pi\nu l_1 l_2}{s}$ zu 560 bis 640 m/sec, im Mittel 600 m/sec, während sie nach der Gastheorie bei 961°, dem Schmelzpunkt des Silbers, 534 m/sec betragen sollte. Nun

war die Temperatur des verdampfenden Silbers sicher höher als 961°, weil das geschmolzene Silber sich zu Tröpfchen zusammenzieht und die vom Silber befreiten Teile des Platindrahtes wegen ihres höheren Widerstandes höhere Temperatur annehmen, die sich durch Leitung auf die Silbertröpfchen überträgt. Nach der Helligkeit geschätzt dürfte die Temperatur etwa 1200° gewesen sein, was einer Geschwindigkeit von 584 m entspricht. Die Übereinstimmung ist jedenfalls innerhalb der 10 bis 15 Proz. betragenden Meßgenauigkeit befriedigend, zumal bei der Undefiniertheit des auf diese Weise gemessenen Geschwindigkeitsmittelwertes.

Die exaktere Rechnung, die das gleiche Resultat liefert, soll hier nur kurz angedeutet werden. Gemessen wird der Abstand s der Mitte der unverschobenen Linien von der Stelle maximaler Intensität des durch Ablenkung entstandenen Bandes. Bei einer unendlich schmalen Linie gibt dieses s direkt die Ablenkung der wahrscheinlichsten

Geschwindigkeit $\alpha = v \sqrt{\frac{2}{3}}$. Bei einer unverschobenen Linie von der Breite d und der überall gleichen Intensität J_0 ist bei Zugrundelegung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes, falls s_a die Ablenkung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit ist, bei dem durch Ablenkung entstandenen Bande die Intensität J_s im Abstände s von der Mitte unverschobenen Linie:

$$J_s = J_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{s_a}{s + \frac{d}{2}}}^{\frac{s_a}{s - \frac{d}{2}}} e^{-x^2} x^2 dx.$$

Auswertung des Integrals mit Hilfe der Tabellen von Jahnke-Emde und graphisches Auftragen zeigt, daß die Stelle maximaler Intensität näher an der unverschobenen Linie liegt als s_a , und zwar ist im obigen Falle etwa $s_a - s = 0,1$ mm. Also ist $s_a = 0,45$ bis $0,5$ mm und $\alpha = 450$ bis 500 m/sec, während die Berechnung für 1200° $\alpha = 477$ m/sec ergibt.

Schluß. Die hier beschriebene Methode der Messung der thermischen Molekulargeschwindigkeit stellt zugleich eine neue Methode der Molekular- und Atomgewichtsbestimmung dar. So ist der obige mit Silber ausgeführte Versuch zugleich ein Beweis dafür, daß Silber einatomig verdampft, da, falls das Silbermolekül zwei- bzw. n -atomig wäre, die Ablenkung $\sqrt{2}$ - bzw. \sqrt{n} -mal so groß hätte gefunden werden müssen. Ich beabsichtige, auf diese Art das Molekulargewicht von

Kohlenstoffdampf zu bestimmen, ein Problem, das mit den bisher bekannten Methoden kaum angreifbar wäre. Sind in dem untersuchten Dampfe verschiedene Molekülgrößen vorhanden, so wird die Linie in ein Band mit mehreren Maximis auseinandergezogen werden, deren Lagen und relative Intensitäten Atomzahlen und relative Mengen der verschiedenen Molekülarten angeben. Falls es gelingt, den Genauigkeitsgrad der Methode genügend weit zu treiben — und das dürfte, soweit ich es jetzt übersehe, möglich sein —, so würde man auch Isotopen damit nachweisen können. Man hat in dem obigen Apparat gewissermaßen einen „Molekülspektrographen“, der bei genügender Dispersion für jede Molekül- oder Atomart eine Linie zeigt.

Besonderes Interesse würde eine recht genaue Prüfung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes bieten. Nach der Quantentheorie müssen nämlich bei Gasen mit kleinem Molekulargewicht bei hohen Drucken und tiefen Temperaturen geringe Abweichungen auftreten, die für Wasserstoff beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck schätzungsweise etwa 1 Proz. betragen dürften. Genauere Angaben über Art und Betrag dieser zu erwartenden Abweichungen lassen sich leider nicht machen — außer etwa, daß bei Annahme von Nullpunktsenergie die kleinen Geschwindigkeiten seltener vorkommen werden als nach Maxwell —, weil die Quantentheorie der Translationsbewegung auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten stößt. Um so wichtiger wäre die experimentelle Untersuchung dieser Abweichungen, und es war gerade dieses Problem, welches mir den Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gab. Leider liegen die Verhältnisse hier auch für das Experiment sehr ungünstig, doch wird vielleicht für die Analyse der kleinen Geschwindigkeiten die Schwerkraft genügende Dispersion geben.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die obige Methode zum ersten Mal gestattet, Moleküle von einheitlicher Geschwindigkeit herzustellen, und z. B. zu untersuchen, ob Kondensation nur oberhalb oder unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit stattfindet, usw.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der Universität in Frankfurt a. M. ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn M. Born, bin ich für die freundschaftliche Art, in der er mir Etat und sämtliche Mittel des Instituts in weitherzigster Weise zur Verfügung stellte, und sein lebhaftes Interesse am Fortgange der Arbeit zu größtem Danke verpflichtet. Ebenso möchte ich dem Institutsmechaniker, Herrn A. Schmidt, für seine ständige Mitarbeit und zahlreiche wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, April 1920.