Bestimmung der Avogadroschen Konstante durch Messungen der Brownschen Bewegung der Teilchen in Goldhydrosolen.

VON ARNE WESTGREN.

1. Frühere Bestimmungen der Konstante durch das Studium der Brownschen Bewegung.

Obwohl schon vor etwa vierzig Jahren die Vermutung ausgesprochen wurde, daß die von dem englischen Botaniker ROBERT BROWN 1827 entdeckte Eigenbewegung der in einer Flüssigkeit suspendierten Körperchen von den Stößen der sie umgebenden Moleküle hervorgerufen wird, hat man sie erst in den letzten zehn Jahren durch experimentelle Untersuchungen bestätigt.

Die Arbeiten von THE SVEDBERG¹ (1906) und SEDDIG² (1908) können als erste Indizien für die Richtigkeit dieser Auffassung der BROWNSchen Bewegung angesehen werden, da durch sie die Abhängigkeit derselben von der inneren Reibung des Suspensionsmittels bzw. der Temperatur als mit der nach der molekularkinetischen Erklärung des Phänomens zu erwartenden in Übereinstimmung stehend dargetan wurde.

Ein endgültiger Beweis wurde jedoch erst durch die Arbeiten erbracht, die darauf abzielten, den Zusammenhang zwischen der Eigenbewegung eines Teilchens und seiner Größe festzustellen. Unter diesen sind in erster Linie die berühmten Untersuchungen von JEAN PERRIN³ zu nennen, über welche, da des Verfassers eigene

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906), 909. Ark. f. kemi usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad. 2 (1907), No. 29 u. 34. Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Nova acta reg. soc. sc. Upsaliensis, ser. 4, vol. 2, No. 1, Uppsala 1907.

² Sitzungsber. Ges. Naturw. Marburg 1907, S. 182.

³ Compt. rend. 146 (1908), 967; 147 (1908), 475, 530, 594; 152 (1911), 1380, 1569. Ann. Chim. Phys. [8] 18 (1909), 5. Die BROWNSche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle, Dresden 1910. La théorie du rayonnement et les quanta, Paris 1912, S. 153—253. Les Atomes, Paris 1913. Die Atome (übersetzt von LOTTERMOSER), Dresden und Leipzig 1914.

weiter unten beschriebene Experimentalstudien auf diesem Gebiet mit denselben in engstem Zusammenhang stehen, etwas eingehender berichtet werden soll.

Die wichtigsten der PERRINSchen Bestimmungen sind auf den genialen Kunstgriff begründet, die translatorische kinetische Energie eines in einer Flüssigkeit in Brownscher Bewegung befindlichen Teilchens mit dem Betrag an potentieller Energie zu vergleichen, den es infolge seiner Schwere in Relation zu einer Horizontalebene besitzt. Diese Größe kann aus relativ leicht zu erhaltenden Daten ermittelt werden, und es wird dadurch nach dem PERRINSchen Verfahren möglich, ein Maß der kinetischen Energie eines Teilchens zu finden.

Wenn die Brownsche Bewegung einen molekularkinetischen Ursprung hat, ist es sehr wahrscheinlich, daß das MAXWELL-BOLTZMANNsche Gesetz von der gleichen Verteilung der Energie für die Teilchen gültig ist. Der Betrag der kinetischen Energie eines Teilchens sollte demnach gemäß der kinetischen Gastheorie $\frac{3}{2} \frac{R T}{N}$ sein, wenn R die Gaskonstante, T die Temperatur und N die AVOGADROSche Konstante bedeuten. Wird dieser Ausdruck auf den Betrag der kinetischen Energie eines Teilchens in einer kolloiden Lösung bezogen, und stellt es sich heraus, daß der so erhaltene Wert von N mit dem in anderer Weise gefundenen identisch ist, so ist damit ein unzweideutiger Beweis für die Richtigkeit der molekularkinetischen Erklärung des Brownschen Phänomens gegeben.

Geht man von der Gültigkeit des erwähnten Äquipartitions-gesetzes aus, so ist dadurch auch eine Methode gegeben, die AVOGADROSche Konstante durch Untersuchung der BROWNSchen Bewegung zu bestimmen. Diese Ermittlung schließt jedoch, was besonders betont werden muß, solange die Gültigkeit der MAXWELL-BOLTZMANNschen Regel für suspendierte Teilchen nicht bewiesen worden ist, eine Annahme in sich ein, und die so erhaltenen Werte von N stehen daher hinter den nach einigen der oben beschriebenen Methoden gefundenen an Zuverlässigkeit ein wenig zurück. Wäre z. B. ein Wert der ersterwähnten Art von den letzteren wenn auch nur um einige Prozente verschieden, so kann man nie behaupten, daß er genauer ist, wie sorgfältig die experimentelle Ausgestaltung der Methode auch sein mag, da man nicht weiß, ob die Abweichung der Nichtgültigkeit der erwähnten Äquipartitionsregel zuzuschreiben ist. Erst bei völliger Übereinstimmung des durch das

Studium der BROWNSchen Bewegung gefundenen Wertes der AVOGADRO'schen Konstante mit den auf anderen Wegen erhaltenen kann man jenen Wert als ganz zuverlässig betrachten.

Wenn ein Kolloid in Ruhe gelassen wird, sinken seine Teilchen zu Boden. Infolge der BROWNSchen Bewegung bleiben sie jedoch nicht auf dem Boden liegen, sondern es stellt sich nach hinreichender Zeit ein Gleichgewicht zwischen der durch diese Bewegung bewirkten Diffusion und der Fallbewegung ein, dessen analytischen Ausdruck für ein gleichförmiges Kolloid PERRIN mit Hilfe des Begriffes des osmotischen Drucks in einfacher Weise hergeleitet hat, nachdem er schon vorher durch Wahrscheinlichkeitsrechnung von A. EINSTEIN¹ gefunden worden war. Er lautet in der Form, die PERRIN zur Berechnung von N benutzte:

$$\frac{RT}{N} \ln \frac{n_0}{n} = \varphi g (\Delta - \delta) h,$$

wo

n_0 die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit in der Bodenschicht,

n die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit in der Höhe h ,

φ das Teilchenvolumen,

Δ das spez. Gew. der dispersen Phase,

δ „ „ „ des Dispersionsmittels und

g die Beschleunigung der Schwere bedeuten.

Als Beobachtungsmaterial wählte PERRIN Suspensionen von Gummigutt oder Mastix. Sie enthielten anfänglich Teilchen von verschiedener Größe; durch wiederholtes Zentrifugieren derselben während einer bestimmten Zeit und mit einer gewissen Geschwindigkeit und Abgießen der über dem Bodensatz stehenden Lösung wurden jedoch die Teilchen, deren Volumen kleiner als ein gewisses war, hinweggeschafft und dann zuletzt durch eine letzte Zentrifugierung während einer etwas verkürzten Zeit die größeren Teilchen hinweggetrieben, so daß zuletzt im Dekantat ein Kolloid von praktisch gleich großen Teilchen vorhanden war.

Die Dichte der suspendierten Körnchen wurde auf verschiedene Weise bestimmt, teils durch Austrocknen der Emulsionen im Trockenschrank und Messung der Dichte des entstandenen Harzglases nach der Schwebemethode von RETGERS (Zusatz von Brom-

¹ *Ann. d. Phys.* [4] 19 (1906), 371.

kalium), teils durch Anwendung der RETGERSSchen Methode direkt auf die Emulsion, wo die Neigung der Teilchen zum Sinken oder Steigen in der Zentrifuge untersucht wurde, teils auch durch ein pyknometrisches Verfahren. Die verschiedenen Methoden ergaben gut übereinstimmende Resultate.

Der Teilchendurchmesser wurde ebenfalls auf verschiedenen Wegen ermittelt, teils durch Messung der Fallgeschwindigkeit der Teilchen in einem kapillaren Rohr, woraus der Teilchenradius mit Hilfe des STOKESSchen Gesetzes berechnet werden konnte, teils durch Auszählung der zu einem gewissen bekannten Volumen der Emulsion gehörenden Teilchen, die durch schwaches Ansäuern der Lösung zum Anhaften an den Wänden des Präparats gebracht worden waren, welche Zahl im Verein mit dem bekannten Gehalt der Emulsion an Harz zur Ermittlung des Teilchenvolumens diente, teils konnte die Länge einer gewissen Zahl an geradlinig aneinander gereihten und an der Wand einer mikroskopischen Kammer abgesetzten Teilchen direkt gemessen werden. Die Resultate dieser Messungen stimmten miteinander sehr gut überein, wodurch auch ein Beweis für die Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes für kleinere, sphärische Körper erbracht wurde.

Zur Ermittlung der Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht wurden Emulsionsproben in mikroskopische Kammern eingeschlossen und nach eingetretenem Gleichgewicht mikroskopisch untersucht. Mit Hilfe der Mikrometerschraube des Mikroskops wurde auf Schichten in bekanntem Abstand voneinander eingestellt, und durch Zählung der durch eine passende Okularblende (durch die höchstens 5 oder 6 Teilchen gleichzeitig gesehen werden konnten) beobachteten Teilchen — eine Zählung, die so oft wiederholt wurde, daß sie einen zuverlässigen Mittelwert ergab — wurde die Abhängigkeit der Teilchenkonzentration von der Höhe festgestellt. Bei diesen Bestimmungen wurde auch für Emulsionen mit größeren Teilchen eine Methode mit wiederholten photographischen Aufnahmen benutzt. Durch diese Untersuchungen fand PERRIN, daß die Teilchenkonzentration, ganz wie es die oben mitgeteilte Formel fordert, eine exponentiale Funktion der Höhe ist.

Die in der oben mitgeteilten Formel enthaltenen Größen wurden von PERRIN und seinen Schülern (BJERRUM, DABROWSKI, BRUHAT u. a.) innerhalb weiter Grenzen variiert. So wurden Emulsionen von weit verschiedener Teilchengröße (Volumvariation 1 bis 50), von verschiedenen dispersen Phasen (Gummigutt und Mastix), von ver-

schiedenen Dispersionsmitteln (Zusatz von Glycerin, sogar in so großer Quantität, daß $\Delta - \delta < 0$) und bei weit verschiedener Temperatur untersucht.

Bei der Einsetzung der experimentellen Daten in die Formel wurden für N Werte zwischen $65 \cdot 10^{22}$ und $72 \cdot 10^{22}$ gefunden, und als den zuverlässigsten derselben gibt PERRIN $N = 68.2 \cdot 10^{22}$ an.

In der letzten Zeit hat PERRIN¹ das Sedimentationsgleichgewicht gleichförmiger Sole bei so hohen Konzentrationen, daß die Volumina der Teilchen und die zwischen ihnen wirkenden Zentralkräfte die Teilchenverteilung beeinflussen, theoretisch erörtert und eine Formel, die eine Prüfung der VAN DER WAALSchen Zustandsgleichung für Kolloide gestattet, aufgestellt. Die experimentelle Untersuchung dieses Problems wurde dann von R. CONSTANTIN² ausgeführt, der die Verteilung der Teilchen eines gleichförmigen Gummiguttsols gemäß der PERRINSchen Methode feststellte. Seine Messungen erwiesen die Brauchbarkeit der VAN DER WAALSchen Gleichung innerhalb eines beträchtlichen Konzentrationsgebiets, und der mit Hilfe dieser Gleichung aus den Versuchsdaten berechnete Wert von N betrug $60 \cdot 10^{22}$.

A. EINSTEIN³ und M. v. SMOLUCHOWSKI⁴ haben die BROWNSche Bewegung theoretisch erörtert, und ihre Ergebnisse sind für die Erforschung dieser Erscheinung von großer Wichtigkeit. Sie haben u. a. folgende Formel aufgestellt:

$$\Delta_x^2 = \frac{RT}{N} \frac{2}{f} t,$$

wo Δ_x^2 das mittlere Quadrat der Verschiebungen der Teilchen während der Zeit t in der Richtung der x -Achse und f den Reibungswiderstand bedeuten, welche Formel für den Fall, daß das STOKESsche Gesetz,

$$f = 6\pi\eta P,$$

gültig ist, in den Ausdruck:

$$\Delta_x^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta P} t$$

übergeht, wo η die innere Reibung des Dispersionsmittels und P den Teilchenhalbmesser bezeichnen.

¹ *Compt. rend.* **158** (1914), 1168.

² *Compt. rend.* **158** (1914), 1171.

³ *Ann. d. Phys.* [4] **17** (1905), 549; **19** (1906), 371; **22** (1907), 569.

⁴ *Bull. de l'acad. de Cracovie*, Cl. sc. math. et nat. 1906, S. 577. *Ann. d. Phys.* [4] **21** (1906), 756.

Von der großen Menge Untersuchungen, die zur Prüfung dieser Formel ausgeführt wurden, werden im folgenden nur diejenigen erwähnt, die auf eine Bestimmung von N abgezielt haben.

Auch diesen Weg, die AVOGADROSche Konstante durch Messung der translatorischen BROWNSchen Bewegung zu ermitteln, hat PERRIN¹ eingeschlagen.

Die Bewegungen der Teilchen in den durch fraktionierte Zentrifugierung gleichförmig gemachten Emulsionen wurden von PERRIN und seinen Schülern CHAUDESAIGUES, BJERRUM und DABROWSKI im Mikroskop direkt beobachtet und die Lage der Teilchen in äquidistanten Zeitpunkten unter Verwendung eines Zeichenapparates notiert. Aus dem so erhaltenen Werte von Δ^2_x und aus dem in oben beschriebener Weise ermittelten Teilchenhalbmesser konnte mit Hilfe der erwähnten Gleichung N berechnet werden. Auch bei großer Variation der inneren Reibung des Dispersionsmittels (Zusätze von Zucker, Harnstoff und Glycerin) und der Größe der Teilchen stimmten die Ergebnisse innerhalb etwa 50% des niedrigsten Wertes überein. Als wahrscheinlichsten Wert gibt PERRIN $N = 68.8 \cdot 10^{22}$ an, was mit dem durch die Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht erhaltenen in gutem Einklang steht.

Mittels der von EINSTEIN² für die Rotationsbewegung eines in einer Flüssigkeit suspendierten sphärischen Körperchens angegebenen Formel:

$$\omega^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{4 \pi \eta P^3} t,$$

wo ω^2 das mittlere Quadrat der Rotation eines Teilchens um eine Achse während der Zeit t bedeutet, ist es auch PERRIN gelungen, eine Bestimmung von N durchzuführen. Seine diesbezüglichen Messungen wurden an größeren, in konzentrierten Harnstofflösungen suspendierten Gummigutt- oder Mastixkügelchen ($P = 6.5 \mu$) vorgenommen, und die Drehungen derselben konnten durch Beobachtungen an in den Kügelchen befindlichen Einschlüssen messend verfolgt werden. Aus diesen Untersuchungen ergab sich $N = 65 \cdot 10^{22}$.

Schließlich hat auch BRILLOUIN³ auf Anregung von PERRIN die Diffusion der Gummigutteilchen in einer PERRINSchen Emulsion untersucht, indem er den Zuwachs der an den Glaswänden einer

¹ l. c.

² *Ann. d. Phys.* [4] **19** (1906), 379.

³ *Ann. Chim. Phys.* [8] **27** (1912), 412.

mit gleichförmiger Gummiguttsuspension gefüllten, planparallelen Küvette anhaftenden Teilchen beobachtete. Dabei wurde vorausgesetzt, daß alle Teilchen, die diese Wände trafen, sich auch wirklich an denselben festsetzten.

Leider scheint seine theoretische Behandlung des Versuchsmaterials, die auf die EINSTEINSche Formel für die Diffusion $\Delta^2_x = 2Dt$ (D = die Diffusionskonstante) begründet ist, mit einem Fehler behaftet zu sein. Die x -Komponente der mittleren Verschiebung eines Teilchens setzt er nämlich gleich der Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Lagenänderungen in der Richtung der x -Achse, also gleich Δ_x . Nach bekannten Regeln findet man aber leicht, daß jene Größe in der Tat $\sqrt{\frac{2}{\pi}} \Delta_x$ ist. Es wird daher entgegen der Behauptung von PERRIN und BRILLOUIN durch diese „Vereinfachung“ ein keineswegs zu vernachlässigender Fehler eingeführt. Wird der korrekte Ausdruck dieser Verschiebung benutzt, so erhält man aus den BRILLOUINSchen Versuchen für die AVOGADROSche Konstante den Wert $44 \cdot 10^{22}$, statt des von ihm ermittelten $69 \cdot 10^{22}$, und die Übereinstimmung seines Ergebnisses mit dem von PERRIN in oben beschriebener Weise bestimmten Wert $68.5 \cdot 10^{22}$ ist also in der Tat nicht so gut, wie sie scheint.

Unter anderen über die BROWNSche Bewegung ausgeführten Untersuchungen, die zu einer Ermittlung von N geführt haben, verdienen in erster Linie die von THE SVEDBERG angestellten Erwähnung. Aus seinen Arbeiten im Jahre 1906, die ohne Kenntnis der EINSTEINSchen Formeln vorgenommen wurden, und die oben bereits besprochen sind, konnte schon die Größenordnung dieser Größe gefolgert werden.

Durch seine Messungen über die Diffusion sehr hochdisperser Goldhydrosole¹, wobei eine optische Methode zur Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit benutzt wurde, fand er $N = 58 \cdot 10^{22}$. Die Teilchengröße der Sole wurde nach der von ZSIGMONDY angegebenen, auf dem Anwachsen von Goldteilchen in mit Wasserstoffperoxyd versetzter Goldchloridlösung begründeten Keimmethode festgestellt.

Im Verein mit KATSUJI INOUE² hat er auch ein sinnreiches Verfahren ausgearbeitet, die translatorische Bewegung der Teilchen

¹ *Zeitschr. f. phys. Chem.* **67** (1909). *Ark. f. kemi usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad.* **3** (1909), No. 22. Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 78—83.

² *Ark. f. kemi usw. utg. af K. Svenska Vetenskapsakad.* **4** (1911), No. 19. Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 123—137.

in kolloiden Lösungen genau zu messen. Dazu wurde das SIEDENTOPF-ZSIGMONDYSche Ultramikroskop und ein besonders konstruierter Zeichenapparat benutzt. Als Versuchsobjekt dienten Goldhydrosole verschiedener Herkunft. Die Messungen an den Solen von höchster Dispersität ergaben für N den Wert $62 \cdot 10^{22}$, welcher nach SVEDBERG als eine obere Grenze betrachtet werden muß.

Bei den bisher besprochenen Untersuchungen sind gleichförmige Sole zur Verwendung gekommen. In den letzten Jahren wurden jedoch mehrere Bestimmungen von N ausgeführt, die auf Beobachtungen einzelner Teilchen begründet sind, und daher als Versuchsobjekt keiner gleichförmigen Sole bedürfen.

ZANGGER und BÖHI¹ beobachteten in einem horizontal umgelegten Mikroskop den Fall von ziemlich großen Quecksilbertropfen — Radius $2-3 \mu$ — und notierten mit Hilfe einer Okularskala und eines Chronographen die zu gleichen Vertikalfallstrecken gehörenden Horizontalverschiebungen derselben. Da die Lage der Teilchen nicht zu äquidistanten Zeitpunkten ermittelt wurde, gestaltete sich die Verwertung der experimentellen Ergebnisse ein wenig kompliziert. Als Endresultat ihrer Messungen geben sie $N = 61 \cdot 10^{22}$ an, welcher Wert wegen Anwendung der von NORDLUND² als unrichtig befundenen RYBCZYNSKISchen Widerstandsformel³ um einige Prozente verringert werden muß.

Ähnliche Versuche hat auch v. ETTENREICH⁴ angestellt. Nach dem Takt eines Metronoms markiert er die Lage eines in Wasser fallenden Quecksilbertropfens in bestimmten Zeitintervallen, wodurch A^2_x sowohl in der Vertikal-, als auch in der Horizontalrichtung ermittelt werden konnte. Aus den Horizontalverschiebungen ergab sich $N = 77 \cdot 10^{22}$. Merkwürdigerweise fand er, daß die Vertikalverschiebungen einen erheblich größeren N -Wert ergaben, ein Verhältnis, das noch nicht aufgeklärt ist. Bei Wegfall der von v. ETTENREICH benutzten RYBCZYNSKISchen Korrektur wird sein Horizontalwert $72 \cdot 10^{22}$.

NORDLUND⁵ hat nach einem von THE SVEDBERG angegebenen Plan die Messung der Bewegung eines in Wasser fallenden Quecksilberkügelchens durch Anwendung eines kinematographischen Ver-

¹ Untersuchungen zur Kapillar- und Diffusionsanalyse. Diss., Zürich 1911.

² l. c.

³ Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1911, S. 40.

⁴ Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 121 (1912), Abt. IIa, 1163.

⁵ Zeitschr. phys. Chem. 87 (1914), 40.

fahrens sehr geschärft. Seine Versuche wurden mit sehr großer Sorgfalt ausgeführt. Leider zeigte es sich, daß die Bewegung der Quecksilberteilchen von den Wänden der engen Quarzkammer (SIEDENTOPFS Kardioidultramikroskop), in der die Suspension eingeschlossen war, störend beeinflußt wurde. Unter Heranziehung einiger von LORENTZ¹ und STOCK² abgeleiteten Formeln, die diese Störungen mit in Rechnung zu ziehen gestatteten, konnte NORDLUND den Einfluß der Wände unter gewissen Umständen eliminieren, und er fand $N = 59.1 \cdot 10^{22}$.

Von PRZIBRAM³ rühren ähnliche Untersuchungen über die BROWNSCHE Bewegung nicht sphärischer Teilchen her. Als Gegenstand seiner Bestimmungen dienten abgetötete Bazillen, und zwar die Ketten von *Bacillus subtilis*, deren Verschiebungen in der Längs- und Querrichtung sowie deren Drehungen er im Kardioidultramikroskop beobachtete. Der Reibungswiderstand der Teilchen wurde wie für ein Rotationsellipsoid berechnet. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Wände der mikroskopischen Kammer fand er aus der translatorischen Bewegung in der Längsrichtung $N = 63 \cdot 10^{22}$ und in der Querrichtung $N = 62 \cdot 10^{22}$. In neuester Zeit hat PRZIBRAM⁴ auch die Rotationsbewegung dieser Teilchen untersucht und, auf Grund besonders angestellter Versuche über den Reibungswiderstand sich drehender stabförmiger Körper, für N den Wert $56 \cdot 10^{22}$ ermittelt.

In MILLIKANS Laboratorium hat H. FLETCHER⁵ mittels einer Versuchsmethode, die im großen und ganzen der von MILLIKAN zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums angewandten Tropfenmethode ähnlich war, die BROWNSCHE Bewegung von in Luft suspendierten Öltropfen gemessen. Nach der von MILLIKAN angegebenen Weise wurden die meisten der anfangs im Kondensator vorhandenen Teilchen entfernt, so daß nur einzelne Tropfen gleichzeitig im Sehfeld beobachtet werden konnten. Durch Heben der Tropfen mittels eines elektrischen Feldes konnten beliebig viele Observationen an einem und demselben Tropfen gemacht werden.

¹ Abhandl. über theor. Physik 1 (1906), 23.

² Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1911, S. 18.

³ Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 121, Abt. IIa, Dezember 1912.

⁴ Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 122, Abt. IIa, 1895 (1913).

⁵ Phys. Rev. 33 (1911), 81. Le Radium 8 (1911), 279. Phys. Rev. 32 (1911), 251. Phys. Zeitschr. 12 (1911), 202. Phys. Rev. Vol. IV, No. 5, November 1914, S. 440.

Über den durch die Schwere hervorgerufenen Fall der Tropfen superponieren sich die durch die BROWNSCHE Bewegung verursachten Vertikalverschiebungen. Ist die Fallgeschwindigkeit V und die BROWNSCHE Verschiebung pro Sekunde u , so kann man nach FLETCHER die totale Lagenänderung b in der Zeit t durch den Ausdruck:

$$b = Vt + u\sqrt{t}$$

wiedergeben. b und V können experimentell bestimmt werden, und aus dieser Formel ergibt sich dann für jedes t ein Wert von u . Aus hinreichend vielen Werten der letzteren Größe läßt sich Δ^2_{ω} berechnen. Zur Berechnung des Reibungswiderstandes wurde die STOKESSCHE Formel mit der CUNNINGHAMSCHEN Korrektur angewendet. Die neuesten Messungen von FLETCHER ergaben

$$N = 60.3 \cdot 10^{22}.$$

Um einen Überblick über die im vorhergehenden besprochenen Werte der AVOGADROSCHEN Konstante zu ermöglichen, sind sie unten tabellarisch zusammengestellt. Zum Vergleich ist teils der von mir durch die im folgenden zu beschreibende Untersuchung gefundene Wert mitgeteilt, teils sind auch die wichtigsten der nach anderen Methoden erhaltenen Werte eingetragen.¹

BROWNSCHE BEWEGUNG	{	Sedimentationsgleichgewicht:	$N \cdot 10^{-22}$
		PERRIN (1909)	68.2
		CONSTANTIN (1914)	60
		WESTGREN (1915)	60.5
		Translationsbewegung:	
		PERRIN (1911)	68.5
		SVEDBERG (1911)	62
		ZANGGER und BÖHI (1911)	61
		VON ETTENREICH (1912)	72
		PRZIBRAM (1912)	62.5
		NORDLUND (1914)	59.1
		FLETCHER (1914)	60.3
		Diffusion:	
		SVEDBERG (1911)	58
		L. BRILLOUIN (1912)	44
		Rotationsbewegung:	
		PERRIN (1909)	65
		PRZIBRAM (1913)	56

¹ Eine Beschreibung dieser Methoden würde den Raum zuviel in Anspruch nehmen. Eine kurze Besprechung sämtlicher der in der Übersicht vorkommenden Werte findet sich in meiner Inaugural-Dissertation: „Untersuchungen über die BROWNSCHE Bewegung, besonders als Mittel zur Bestimmung der AVOGADROSCHEN Konstante“, Uppsala und Stockholm 1915, wovon dieser Aufsatz einen Auszug bildet.

Kinetische Gastheorie	{	Innere Reibung und Volumen im kondensierten Zustand (LOSCHMIDTs Methode):	$N \cdot 10^{22}$
		Quecksilbergas, PERRIN (1909)	> 44
	{	Innere Reibung und die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung:	
		Luft, VAN DER WAALS (1873)	60
		Argon, PERRIN (1909)	62
		Helium, GHOSE (1909)	62
Radioaktive Messungen	{	Flüssigkeitstheorie:	
		Quecksilber, G. JÄGER (1911)	61.2
	{	Die Ladung der α -Teilchen:	
		REGENER (1909)	60.4
		RUTHERFORD und GEIGER (1909)	62.4
	{	Die Heliumproduktion:	
		DEWAR (1910)	57.3
		BOLTWOOD und RUTHERFORD (1911)	61.5
		DEBIERNE (1914)	64
Nebelmethode	{	Die Zerfallsgeschwindigkeit:	
		ST. MEYER (1913)	61.0
Tropfenmethode	{	LATTEY (1909)	62.1
		MILLIKAN und BEGEMAN (1910)	63.3
		BEGEMAN (1910)	61.8—62.4
	{	MILLIKAN (1913)	60.62
		ROUX (1913)	69
PLANCKs Strahlungstheorie	{	SCHIDLOF und MURZYNOWSKA (1913)	61.1
		LEE (1914)	60.7
PLANCKs Strahlungstheorie	{	PLANCK (1913)	62.0
		COBLENTZ (1913)	60.8

2. Allgemeines und Theoretisches.

Bei dem Vergleich früherer Zusammenstellungen der Ergebnisse von Bestimmungen der AVOGADROSCHEN Konstante, z. B. derjenigen, die PERRIN in seinen letzten Arbeiten mitteilt¹, mit der oben gegebenen tabellarischen Übersicht wird man finden, daß die Forschungsergebnisse der allerletzten Zeit immer mehr zugunsten eines niedrigeren Wertes von N als des von PERRIN gefundenen ausgefallen sind. Wenn auch nunmehr ziemlich allgemein anerkannt wird, daß der wahre Wert von N höchstens einige Prozente von $60 \cdot 10^{22}$ verschieden sei, kann man indessen bisweilen noch Arbeiten finden, in denen bei Gebrauch der AVOGADROSCHEN Konstante der von PERRIN angegebene Wert demjenigen von MILLIKAN gegenüber als etwa gleich zuverlässig angegeben wird.

¹ La théorie du rayonnement et les quanta, Paris 1912, S. 249. Les Atomes, Paris 1913, S. 289.

Wie im vorigen Kapitel auseinandergesetzt wurde, ist dies aus dem Grunde unberechtigt, weil man nicht wissen kann, ob die Abweichung des von PERRIN gefundenen Wertes von den übrigen einer eventuellen Nichtgültigkeit des MAXWELL-BOLTZMANNschen Gesetzes von der gleichen Verteilung der Energie für kolloide Systeme zuzuschreiben ist. Vielleicht macht sich diese Abweichung mit wachsender Teilchengröße immer mehr geltend. Es scheint, als ob die PERRINSchen Versuche nicht hinreichend genau gewesen sind, um diese Frage endgültig zu entscheiden.

Die gute Übereinstimmung der N -Werte von SVEDBERG, FLETCHER, NORDLUND u. a. mit den auf anderen Wegen gefundenen macht es freilich wahrscheinlich, daß die Abweichung des PERRINSchen Wertes trotz allem auf Versuchsfehler beruht. Da ihre Untersuchungen jedoch nicht darauf gerichtet waren, die Unabhängigkeit der kinetischen Energie eines Teilchens von seiner Masse durch systematische Variation dieser Größe zu beweisen, und da ihre Ergebnisse mit Ausnahme derjenigen von FLETCHER ohne Fehlerberechnung mitgeteilt worden sind und daher einen gewissen Grad von Zufälligkeit besitzen, so glaubte ich, daß es von Interesse sein dürfte, eine Untersuchung über die BROWNSche Bewegung auszuführen in der besonderen Absicht, nach einer eventuellen Abhängigkeit des Energiebetrages eines Teilchens von seiner Masse zu suchen. Vielleicht konnte auch dadurch eine genaue Ermittlung der AVOGADROSchen Konstante erzielt werden.

Früher habe ich eine Bestimmung des Sedimentationsgleichgewichtes, der Fallgeschwindigkeit und der Diffusion der Teilchen in Selen- und Goldhydrosolen ausgeführt.¹ Die Ergebnisse derselben schweben jedoch gewissermaßen in der Luft, da zur Ermittlung der kinetischen Energie der Teilchen die Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes vorausgesetzt wurde.

Durch die Anwendung der ZSIGMONDYSchen Keimmethode ist es mir aber nun gelungen, die Teilchengröße von praktisch gleichförmigen Goldsolen sehr genau festzustellen und dadurch im Verein mit einer Bestimmung der Teilchenverteilung bei Sedimentationsgleichgewicht sowie der Fallgeschwindigkeit der Teilchen habe ich die oben erwähnte EINSTEINSche Formel (vgl. S. 233) und die Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes für eine Reihe Goldsole von verschiedenem Dispersitätsgrad prüfen können.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 89 (1914), 63.

Die Untersuchung beabsichtigte also eine Prüfung der Gleichung

$$\frac{RT}{N} \ln \frac{n_0}{n} = \varphi(\Delta - \delta)gh,$$

die durch Einführung der Bezeichnung α für die experimentell bestimmbare Größe

$$\frac{RT}{N} \alpha = \varphi(\Delta - \delta)g \quad \text{in} \quad \frac{1}{h} \ln \frac{n_0}{n}$$

vereinfacht werden kann, und der Gleichung

$$\gamma = \frac{d^2(\Delta - \delta)g}{18\eta}$$

für die Fallgeschwindigkeit $\gamma \cdot \eta$ bezeichnet in der Formel die innere Reibung des Dispersionsmittels und d den Teilchendurchmesser.

Als Beobachtungsmaterial dienten Goldhydrosole, die durch Reduktion von Goldchlorwasserstoffsäure mit Wasserstoffperoxyd unter Zusatz von Keimen hergestellt waren.¹ Ihre Gleichförmigkeit, die, wie ersichtlich, eine Bedingung der Gültigkeit der EINSTEINSchen Formel ist, dürfte leider nicht als dadurch bewiesen angesehen werden, daß sich die Verteilungskurven der Sole innerhalb der Fehlergrenze als exponential herausstellen, da es möglich sein dürfte, eine Exponentialfunktion mit einer Summe derartiger Funktionen innerhalb weiter Bedingungen zu approximieren.

Die Teilchen schienen jedoch bei den Fallgeschwindigkeitsbestimmungen gleich geschwind zu fallen, was natürlich darauf deutet, daß sie praktisch gleich groß sind. Dies wird bei Besprechung der Fallmessungen unten näher dargelegt werden.

3. Versuchsmethodik.

Die Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht wurde nach einer der PERRINSchen ähnlichen Methode bestimmt.

Ein Deckgläschen wurde auf einem Objektträger an drei Kanten mit Pizein festgekittet. Durch Benutzung ausgezogener, gleich-dicker Fäden von Pizein konnte eine sehr geradlinige und ebene Begrenzung der mikroskopischen Kammer erzielt werden. An die Öffnung der in dieser Weise entstandenen kapillaren Kammer wurde dann ein Tropfen des zu untersuchenden Sols gebracht, der durch die Kapillarkräfte sofort in die Kammer hineingezogen wurde. Die Öffnung wurde dann mit etwas Vaseline dicht verschlossen.

¹ FR. DOERING, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 344.

Bei der ersten mikroskopischen Beobachtung dieser Präparate wurde festgestellt, daß die Teilchen an den Wänden der Kammer anhafteten. Dieser Übelstand wurde aber durch Verdünnung des Sols mit sehr reinem Wasser auf $\frac{1}{10}$ gänzlich vermieden.

Das Präparat wurde auf dem Tisch eines horizontal umgelegten Mikroskops mit der mit Vaseline verschlossenen Öffnung nach oben befestigt. Bei der Untersuchung wurde ein LEITZsches Mikroskop, Objektiv ZEISS-F, Okular HUYGENS 4-ZEISS und Paraboloidkondensor benutzt.

Die Teilchen sanken in den höherdispersen Solen sehr langsam, und die Präparate wurden daher, um das Eintreten des Gleichgewichts zu beschleunigen, zentrifugiert.

Zu diesem Zweck wurden sie auf der rotierenden Scheibe einer elektrisch betriebenen Zentrifuge mit der Öffnung gegen die Achse hin mittels Kupferdrähten befestigt. Auch bei ziemlich großer Umlaufgeschwindigkeit trat keine Koagulation ein. Bei darauffolgender mikroskopischer Beobachtung der Präparate waren in der Flüssigkeit keine freien Teilchen zu sehen, der Pizeinboden leuchtete aber infolge der zusammengepreßten Teilchen stark. Nach einigen Minuten fingen diese an, sich frei zu machen, verbreiteten sich allmählich in der Flüssigkeit und waren nach einigen Stunden bis zu einer Höhe von 0.1—1.0 mm, je nach der Teilchengröße, emporgestiegen.

Nach einigen Tagen wurde die Teilchenverteilung festgestellt. Daß das Gleichgewicht dann erreicht war, ergab der Umstand, daß, wenn dieselbe Bestimmung nach 7tägigem Stehenlassen des Präparates wiederholt wurde, dasselbe Ergebnis gefunden wurde. Für die Goldsole von geringerem Dispersitätsgrad wurden auch identische Verteilungen teils durch Sedimentieren, teils durch Zentrifugieren und nachheriges Emporsteigen der Teilchen erhalten. Mit Hilfe der Mikrometerschraube des Objektisches wurde der Höhenunterschied, h , der auf die Teilchenkonzentration hin untersuchten Horizontalschichten bestimmt. Die Konzentrationsbestimmungen wurden immer im gleichen Abstände von der Glaswand meistens in der Mitte des Präparates vorgenommen. Die Dicke der Küvette betrug 20—60 μ .

Bei Bestimmung der Teilchenverteilung wurden für die verschiedenen Konzentrationen zehn verschiedene passende Okularblenden benutzt, durch welche durchschnittlich zwei Teilchen gleichzeitig im Sehfeld beobachtet werden konnten.

Die Durchmesser der von den kreisförmigen Blenden abgegrenzten Gebiete des Präparats wurden teils mit Hilfe einer Okularskala, teils mit einem Objektmikrometer sorgfältig gemessen; zur Ermittlung ihrer relativen Größe wurden auch verschiedene Objektive benutzt. Die möglichen Fehler in der Ausmessung der Blenden werden unten bei der Besprechung der Fehlerquellen der Methode näher erörtert.

Die wechselnde Größe der Blenden bewirkt einen Fehler in den Ergebnissen, der indessen, was mathematisch leicht bewiesen werden kann, sehr unbedeutend ist. Für die größte derselben, die bei Feststellung des Sedimentationsgleichgewichts nur einmal benutzt wurde — Durchmesser des von der Blende begrenzten Gebietes des Präparats = $20\ \mu$ — beläuft sich der Fehler der Konzentrationsbestimmung im ungünstigsten Falle, also für das Sol mit den schwersten Teilchen, kaum auf 0.5 % und ist für die kleineren viel geringer.

Die Versuche wurden unter Verwendung von Bogenlichtbeleuchtung ausgeführt. Als Lichtquelle wurde eine elektrische Handregulierbogenlampe mit horizontaler positiver Kohle für maximal 30 Amp. (von Fuess-Berlin bezogen) angewendet (Stromstärke etwa 20 Amp.). Um eine Erwärmung durch die Bogenlichtbeleuchtung zu verhindern, wurden die Wärmestrahlen in einer dicken Wasserschicht (35 cm) absorbiert. Der Abstand von der Bogenlampe zum Mikroskop betrug etwa 1 m.

Zwischen der Bogenlampe und dem Mikroskop war eine Metallscheibe eingeschaltet, die mittels eines Elektromotors in Rotation gehalten wurde und mit vier sektoriellen Ausschnitten versehen war. Durch diese Anordnung wurde eine regelmäßig intermittente Beleuchtung des Präparats erzielt. Jedesmal, wenn Licht in das Mikroskop einfiel, wurde die Zahl der im Sehfeld beobachteten Teilchen notiert. Für jede Schicht wurden etwa 200 solcher Beobachtungen gemacht und durch ihren Mittelwert die Teilchenkonzentration derselben bestimmt.

Die Temperatur wurde mittels eines Thermometers von $\frac{1}{10}^{\circ}$ Teilung, der in der Nähe des Präparats angebracht war, festgestellt.

Auch zur Bestimmung der Fallgeschwindigkeit wurden die Teilchen durch Zentrifugieren am Boden des Präparats zusammengebracht, worauf das Präparat mit dem Küvettenboden nach oben im Mikroskop befestigt wurde. Die Verschiebung der gesamten Menge der Teilchen, die am besten mit einem schwächeren Mikroskopobjektiv (z. B. LERTZ 3) beobachtet wurde, wurde dann mit

einem Okularmikrometer gemessen. Im Mikroskop konnte man beobachten, wie der Teilchenhaufen von der Pizeinkante hinaus nach oben stieg und sich wie ein Band leuchtender Punkte unter allmählicher Verbreitung weiter bewegte. Der Verschiebung des Maximums der Teilchenkonzentration, dessen Lagebestimmung während der ersten Stunde keine Schwierigkeit bereitete, entsprach wie ersichtlich, die Fallgeschwindigkeit.

Es muß zu dieser Methode bemerkt werden, daß bei sehr großen Konzentrationen und großer Zentrifugierungsgeschwindigkeit die Teilchen so dicht aneinander gepreßt wurden, daß der Teilchenhaufen sich wie eine schwere Flüssigkeit verhielt und ganz wie eine derartige über eine Flüssigkeit von geringerer Dichte gelagerte in birnförmigen Schlieren im Präparat heruntersank. Daß es sich hier nicht um eine Koagulation handelte, dürfte aus dem Umstand hervorgehen, daß diese scheinbar zusammenhängenden wolkenähnlichen Bildungen sich in kurzer Zeit auflösten, wonach die Teilchen sich wieder unabhängig voneinander bewegten.

Wie oben angedeutet worden ist, haben diese Messungen über die Fallgeschwindigkeit der Teilchen auch einen Beweis dafür geliefert, daß die Teilchen praktisch gleich groß sind. Beim Fallen der Teilchen von einer gemeinsamen Ausgangslage aus haben sie sich nämlich nicht mehr zerstreut, als es ihre Eigenbewegung fordert. Solange sie sich in der Nähe der Pizeinkante, von welcher sie fallen, befinden, werden sie gegen dieselbe reflektiert. Es ist deswegen schwer, eine Berechnung ihrer Verteilung nach einer gewissen Zeit durchzuführen, weshalb es nicht gelungen ist, einen vollständigen experimentellen Beleg für die Gleichförmigkeit der Sole zu liefern. Die Ausbreitung der Teilchen hat sich jedoch der Größenordnung nach als mit derjenigen übereinstimmend erwiesen, die aus ihrer Diffusion allein zu erwarten ist, was als ein hinreichender Beweis dafür betrachtet werden dürfte, daß die Hauptmenge der Teilchen gleichförmig ist.

Zur Ermittlung der Teilchengröße wurde folgendes Verfahren benutzt. Eine gewisse Menge des Sols wurde einer gewissen Quantität Goldchloridlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt, und in dieser Lösung durch Zusatz von ein paar Tropfen Wasserstoffperoxyd das Gold auf die zugesetzten Teilchen ausgefällt.¹ Dadurch wurde eine

¹ Vgl. R. ZSIGMONDY, *Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906), 65; A. WESTGREEN, *Z. anorg. Chem.* 93, 151ff.

Vergrößerung der Teilchen erzielt, die die folgende Auszählung der Teilchen ermöglichte. Diese Auszählung geschah durch mikroskopische Beobachtung einer Probe des erhaltenen sehr grobdispersen Sols, die in einer mikroskopischen Kammer von oben (S. 243) beschriebener Art eingeschlossen war. Das Präparat wurde am horizontalen Objektisch befestigt. Die schweren Teilchen sanken allmählich zu Boden, wodurch sie, da ihre Brownsche Bewegung gering war, praktisch in eine Ebene orientiert wurden. Die Teilchen konnten daher unter Benutzung eines schwachen Objektivs (LEITZ 3) im Mikroskop gleichzeitig beobachtet und gezählt werden. Dabei wurden verschiedene, der Konzentration entsprechende Blenden benutzt, die in das Okular eingesetzt wurden, und die einen gewissen Teil des Sehfeldes abgrenzten. Um die Teilchenkonzentration zu erhalten, mußte das Volumen bestimmt werden, das der durch die Blende beobachteten Teilchenzahl entsprach. Zu diesem Zweck wurden teils die Durchmesser der kreisförmigen und die Seitenlänge der quadratischen Blenden mit Hilfe eines Objektmikrometers gemessen, teils der Abstand zwischen den Glaswänden an der beobachteten Stelle des Präparats unter Verwendung der Mikrometerschraube ermittelt, wobei im letzteren Fall auf die den Wänden anhaftenden Verunreinigungen¹ unter Benutzung eines Objektivs mit kleiner Sehtiefe (ZEISS E oder F) scharf eingestellt wurde. Bei dieser Bestimmung der Dicke des Präparats wurde natürlich auch darauf Rücksicht genommen, daß der an der Teilung der Mikrometerschraube abgelesene Abstand mit dem Lichtbrechungsindex von Wasser ($\frac{4}{3}$) zu multiplizieren ist, um einen richtigen Wert zu erhalten. Das Produkt aus der durch die Okularblende begrenzten Ebene des Präparats und der Dicke desselben ergibt, wie ersichtlich, das gesuchte Volumen.

Um die bei Bestimmung dieser Volumina schwer zu vermeidenden Fehler herabzudrücken, wurde die Auszählung der Teilchen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt, wobei sechs verschiedene Blenden verwendet wurden. Die BRIGGSschen Logarithmen der von ihnen abgegrenzten, in μ^3 ausgedrückten Volumina für den Fall, daß die an der Mikrometerschraube abgelesene Präparatdicke 10μ betrug (in Wirklichkeit also $\frac{4}{3} \cdot 10 \mu$), werden hier mitgeteilt.

¹ Diese Verunreinigungen konnten keineswegs mit den helleuchtenden großen Goldteilchen verwechselt werden und übten also keinen störenden Einfluß auf die Auszählung derselben aus.

Blende	BRIGGScher Logarithmus des Volumens in μ^3 bei der Präparatdicke = $\frac{4}{3} \cdot 10 \mu$
Spiegel-	4.55482
4	4.86859
5	5.21385
6	5.41735
7	5.62209
8	5.78045

Die Blenden waren teils eine Spiegelblende mit quadratischer Öffnung, teils fünf dem Okular genau angepaßte, kreisförmige, dünne Kupferplättchen, in deren Zentra mit größter Sorgfalt runde Löcher eingebohrt waren.

Die Brownsche Bewegung der auszuzählenden Teilchen war ziemlich gering und konnte bei der schwachen Vergrößerung kaum wahrgenommen werden. Die Konzentrationsschwankungen verliefen daher sehr langsam. Um einen richtigen Mittelwert der Teilchenkonzentration zu bekommen, mußte daher das Präparat mit Hilfe der Mikrometerschrauben des mikrophotographischen Objektisches in regelmäßiger Weise unter dem Mikroskop verschoben und eine Auszählung für jede Einstellung ausgeführt werden. Die Einzelverschiebungen waren für die kleineren Blenden etwa gleich ihrem Durchmesser und für die größeren gleich ihrem Halbmesser. In dieser Weise wurde ein quadratisches Gebiet von höchstens 1 mm^2 Größe untersucht.

Für die Teilchenkonzentration wurde der Mittelwert von wenigstens 100 Einzelwerten genommen.

In einer jeden der vier Ecken dieses Quadrates wurde die Präparatdicke ermittelt und der daraus erhaltene Mittelwert der Berechnung des der Blende entsprechenden Volumens zugrunde gelegt.

Nur in Ausnahmefällen waren die Wände des Präparats innerhalb eines so geringen Gebiets nicht parallel.

Jede Bestimmung des Abstandes zwischen den Wänden der mikroskopischen Kammer wurde mit größter Sorgfalt ausgeführt und als Endresultat der Mittelwert zwischen wenigstens zehn Einzelbestimmungen genommen.

Da ein richtiger Wert der Goldkonzentration der Ausgangslösung von HAuCl_4 von Wichtigkeit war, wurde große Sorgfalt auf die Bestimmung desselben verwendet. Eine abgemessene Menge einer HAuCl_4 -Lösung wurde in einem Quarztiegel mit Hydrazinchlorhydrat in Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach Abrauchen der Hydrazin- und Ammoniumverbin-

dungen wurde das übriggebliebene reine Gold gewogen. In dieser Weise wurden zwei parallele Analysen ausgeführt, von denen eine 1.8055 g/Liter und die andere 1.8057 g/Liter ergab. Durch Verdünnung dieser Lösung wurde eine Ausgangslösung von der Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter hergestellt.

Bei dieser Untersuchung war die Absicht die, von der Zsigmondy'schen Keimmethode in der Weise Gebrauch zu machen, daß bei Kenntnis der Keimmenge und des Goldgehalts eines Reduktionsgemisches die Teilchengröße der entstandenen Sole berechnet und dadurch eine Stütze für die Teilchengrößebestimmung gewonnen wurde. Das zuerst benutzte Keimhydrosol K_C^1 stellte sich jedoch als nicht stabil heraus, und wurde mit der Zeit immer ärmer an Keimen — nach einer Woche war sogar eine Goldhaut an den Wänden des Gefäßes zu sehen, in dem das Sol aufbewahrt wurde. In der ersten Messungsreihe, bei der dieses Sol zur Verwendung kam, konnten die Teilchengrößen also nicht von vornherein berechnet werden. Die Ergebnisse derselben dürfen jedoch nicht als mit der Keimtheorie in Widerspruch stehend betrachtet werden. Bei einer zweiten Messungsreihe wurde jedoch als Keimflüssigkeit ein verdünnteres Sol, $1/10 K_B^1$, verwendet. Dieses Sol erwies sich als vollkommen stabil, und die Teilchengrößen der zweiten Reihe zeigten gute Übereinstimmung mit der Keimtheorie.

Der Einfachheit halber werden in der folgenden Darstellung der Untersuchungsergebnisse die untersuchten Sole mit a nach dem Typus AuVa bezeichnet und die zur Auszählung der Teilchen hergestellten mit b nach dem Typus AuVb. Die Verdünnungen werden durch davorgestellte Brüche angegeben. So bezeichnet z. B. $1/10$ AuVIb ein unter Verwendung des Goldhydrosols VI (Au VIa) als Keime hergestelltes und auf $1/10$ verdünntes Sol.

Zur Herstellung der Sole wurde eine Goldchloridlösung von der Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter angewendet.

4. Erste Messungsreihe (Keimhydrosol = K_C).

Goldhydrosol V.

40 ccm $H AuCl_4$	} mit 2 Tropfen H_2O_2 reduziert.
10 „ K_C	
40 „ H_2O	

Goldkonzentration = $4.656 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

¹ Vgl. Z. anorg. Chem. 93, 151 ff.

Die Teilchengröße.

$$\text{Au Vb} = \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm H\text{AuCl}_4} \\ 20 \text{ ,, Au Va} \\ 20 \text{ ,, H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$$

Tabelle 1.

 $\frac{1}{10}$ AuVb. Blende 4.

n	D in $\frac{4}{3} \mu$	Einzelwert	$\frac{10n}{D}$ Mittelwert	Teilchenzahl pro 1000 μ^3
20.13	20.4	9.86		
19.84	19.5	10.17		
12.20	12.3	9.92		
12.92	13.0	9.93		
11.80	11.5	10.26	10.03	0.1356

$$\varphi = 1.170^{-15} \text{ ccm.}$$

$$d = 130.7 \mu\mu.$$

n = beobachtete Teilchenzahl. D = Abstand zwischen den Glaswänden an der beobachteten Stelle der mikroskopischen Kammer.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 2.

 $T = 289^{\circ}5.$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.
10	93	15.5
15	140	15.6
18	167	15.5
20	182	15.2
22	205	15.5
24	229	15.4
25	231	15.4
30	277	15.4
31	289	15.6
32	296	15.4
35	327	15.6
37	350	15.6
38	350	15.3
41	380	15.4
46	426	15.4
49	448	15.2
52	479	15.3
69	638	15.4

Tabelle 3.

$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in $\mu\mu$
10.96	15.4	130.2

Zur Berechnung des Teilchendurchmessers aus der Fallgeschwindigkeit ist hier wie im folgenden die Gültigkeit des STOKESSCHEN Gesetzes vorausgesetzt worden.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 4.

$$T = 290^{\circ}.0. \quad h = 10 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1055	3.023	240
560	2.748	223
334	2.524	221
201	2.303	223
120	2.079	
72	1.860	
43	1.635	

Tabelle 5.

$$T = 290^{\circ}.0. \quad h = 10 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1722	3.236	237
897	2.593	218
588	2.769	216
348	2.541	233
194	2.288	
121	2.083	
80	1.903	
41	1.610	

Tabelle 6.

 $T = 290^{\circ}.0.$

Versuchsreihe	$\alpha/2.303$
4	227
5	226

$$\alpha_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 226.$$

Goldhydrosol VI.

20 ccm HAuCl_4 } wie Au Va reduziert.
 10 „ K_2C }
 60 „ H_2O }

Goldkonzentration = $2.434 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengröße.

Au VIb = $\left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm } \text{HAuCl}_4 \\ 20 \text{ „ } \text{Au VIa} \\ 20 \text{ „ } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$ wie Au Va reduziert.

Tabelle 7.

 $^{1/10}$ Au VIb.

Blende	n	D in $\frac{4}{3} \mu$	$\frac{10n}{D}$	Teilchenzahl Einzelwert	pro 1000 μ^3 Mittelwert
Spiegel-4	12.89	27.4	4.70	0.1302	
	22.07	23.3	9.47	0.1282	0.1292

$$\varphi = 6.415 \cdot 10^{-16} \text{ ccm.}$$

$$d = 107.0 \mu\mu.$$

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 8.

 $T = 289^{\circ}.8.$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.	Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ cm/Sek.
8.5	53.2	10.4	16	98.8	10.3
9	56.2	10.4	17	104.9	10.3
10	62.3	10.4	18	114.0	10.5
11	68.4	10.4	19	118.6	10.4
12	76.0	10.5	20	124.6	10.4
12.5	79.0	10.5	21	132.2	10.5
14	88.1	10.5	22	136.8	10.4
15	92.7	10.3			

Tabelle 9.

$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in $\mu\mu$
1088	10.4	106.5

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 10.

$T = 289^{\circ}.4. \quad h = 10 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1452	3.162	121
988	2.995	124
826	2.917	139
565	2.752	128
438	2.641	129
359	2.555	121
238	2.376	
167	2.223	
129	2.110	
99	1.996	
89	1.950	

Tabelle 11.

$T = 288^{\circ}.0. \quad h = 20 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1432	3.156	121
750	2.875	121
445	2.648	121
268	2.428	
141	2.149	
84	1.922	

Tabelle 12.

$T = 289^{\circ}.0. \quad h = 20 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1148	3.060	119
659	2.819	119
378	2.577	122
221	2.344	
128	2.107	
70	1.843	

Tabelle 13.

$T = 289^{\circ}.0. \quad h = 10 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1871	3.272	130
1439	3.158	132
1132	3.054	132
794	2.900	132
596	2.775	127
416	2.619	124
312	2.494	
233	2.367	
182	2.260	
128	2.107	
103	2.011	
75	1.875	

Tabelle 14.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2.303$	$\alpha/2.303$ bei $T = 290^{\circ}.0$
10	289.4	127	127
11	288.0	121	120
12	289.0	120	120
13	289.6	130	130

$$\alpha_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 124.$$

Goldhydrosol VII.

$\left. \begin{array}{l} 10 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ K}_c \\ 70 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$

Goldkonzentration = $1.323 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengröße.

$\text{Au VIIb} = \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ Au VIIa} \\ 30 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$

Tabelle 15.

 $\frac{1}{10}$ Au VIIb.

Blende	n	D in $\frac{4}{3} \mu$	$\frac{10n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert
4	16.04	42.0	3.82	0.0517	
5	12.34	13.9	8.88	0.0543	0.0530

$$\varphi = 4.251 \cdot 10^{-16} \text{ ccm.}$$

$$d = 93.3 \mu\mu.$$

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 16.

 $T = 290^\circ.0.$ $h = 30 \mu.$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1315	3.119	86.6
723	2.859	83.5
407	2.610	75.7
219	2.340	
128	2.107	
85	1.929	

Tabelle 17.

 $T = 289^\circ.0.$ $h = 20 \mu.$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1486	3.172	79.8
1109	3.045	82.1
764	2.883	89.9
592	2.772	96.5
342	2.534	85.4
244	2.388	
146	2.164	
100	2.000	
71	1.851	

Tabelle 18.

 $T = 288^\circ.0.$ $h = 30 \mu.$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1368	3.136	82.6
853	2.931	86.2
418	2.621	81.4
247	2.393	
143	2.155	
77	1.888	

Tabelle 19.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2.303$	$\alpha/2.303$ bei $T = 290^\circ.0$
16	290.0	81.9	81.9
17	289.0	86.8	86.5
18	288.0	83.4	82.8

$$\alpha_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 83.7.$$

Goldhydrosol VIII.

$\left. \begin{array}{l} 10 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 20 \text{ „ K}_2\text{C} \\ 60 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$

$$\text{Goldkonzentration} = 1.534 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/Liter.}$$

Die Teilchengröße.

$\text{Au VIIIb} = \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ Au VIIIa} \\ 30 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$

Tabelle 20.

Au VIIIb.

Verdünnung	Blende	n	D in $\frac{4}{3} \mu$	$\frac{10n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert
$\frac{1}{20}$	6	10.21	8.6	11.88	0.0455	
$\frac{1}{20}$	6	15.59	13.1	11.90	0.0455	
$\frac{1}{10}$	5	16.43	11.0	14.94	0.0913	0.0911

$$\varphi = 2.868 \cdot 10^{-16} \text{ ccm.}$$

$$d = 81.9 \mu\mu.$$

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 21.

$$T = 289^{\circ}.0. \quad h = 40 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
944	2.975	59.2
560	2.748	52.0
342	2.534	56.2
184	2.265	
133	2.124	
72	1.860	

Tabelle 22.

$$T = 289^{\circ}.0. \quad h = 20 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1330	3.124	58.0
975	2.989	55.4
782	2.893	57.4
592	2.772	56.6
449	2.652	55.0
331	2.520	51.2
268	2.428	52.8
211	2.324	
160	2.204	
124	2.093	
98	1.992	
80	1.905	
62	1.794	

Tabelle 23.

$$T = 290^{\circ}.0. \quad h = 40 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1400	3.146	59.2
809	2.908	54.8
471	2.673	59.5
272	2.435	52.2
178	2.250	
91	1.959	
64	1.809	

Tabelle 24.

$$T = 289^{\circ}.0. \quad h = 30 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1102	3.042	52.4
817	2.912	54.3
511	2.708	53.9
355	2.550	59.6
259	2.413	
182	2.260	
115	2.061	
68	1.835	

Tabelle 25.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2.303$	$\alpha/2.303$ bei $T = 290^{\circ}.0$
21	289.4	55.8	55.7
22	289.0	55.2	55.0
23	290.8	56.4	56.5
24	289.0	55.1	54.9

$$\alpha_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 55.5.$$

5. Zweite Messungsreihe (Keimhydrosol = $1/10$ K_B).

Goldhydrosol IX.

$\left. \begin{array}{l} 40 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ K} \\ 40 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\}$ wie Au Va reduziert.

Goldkonzentration = $4.009 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilehengröße.

$\text{Au IX b} = \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ Au IX a} \\ 70 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\}$ wie Au Va reduziert.

Tabelle 26.

$$1/10 \text{ Au IX b. Blende 6.}$$

n	D in $4/3 \mu$	Einzelwert $\frac{10n}{D}$	Mittelwert	Teilchenzahl pro 1000 μ^3
11.6	12.3	9.41		
10.4	11.0	9.46		
14.2	15.3	9.27	9.38	0.0359

$$\varphi = 1.142 \cdot 10^{-15} \text{ ccm.}$$

$$d = 129.7 \mu\mu.$$

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 27.

 $T = 290^{\circ}\text{O.}$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.
7	68	16.2
8	78	16.2
10	94	15.8
11	103	15.6
12	114	15.8
13	122	15.6
14	129	15.4
15	144	16.0
16	149	15.5
17	157	15.4

Tabelle 28.

$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in $\mu\mu$
1058	15.7	129.0

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 29.

$T = 292^{\circ}\text{I.} \quad h = 10 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1191	3.076	253
700	2.845	232
372	2.570	201
212	2.326	202
116	2.064	
83	1.917	
58	1.765	
33	1.519	

Tabelle 30.

$T = 292^{\circ}\text{I.} \quad h = 10 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1208	3.082	220
733	2.865	220
465	2.667	230
248	2.394	217
160	2.204	
96	1.983	
56	1.748	
34	1.527	

Tabelle 31.

$T = 292^{\circ}\text{I.} \quad h = 10 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1276	3.106	219
796	2.901	216
467	2.669	
295	2.470	

Tabelle 32.

Versuchsreihe	T	$a/2.303$	$a/2.303$ bei $T = 290^{\circ}\text{O.}$
29	292.1	222	224
30	292.1	222	224
31	292.1	218	220
$a_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 223.$			

Goldhydrosol X.

30 ccm HAuCl_4	} wie Au Va reduziert.
10 „ K	
60 „ H_2O	

Goldkonzentration = $3.009 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.**Die Teilchengröße.**

$\text{Au Xb} = \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm } \text{HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ } \text{Au Xa} \\ 70 \text{ „ } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	wie Au Va reduziert.
---	----------------------

Tabelle 33.

Blende	n	D in $\frac{4}{3} \mu$	$\frac{1}{10} \text{ Au Xb.}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3	
			$\frac{10n}{D}$	Einzelwert	Mittelwert
5	9.9	16.9	5.87	0.0359	
5	8.7	14.6	5.96	0.0364	
7	13.1	8.5	15.29	0.0365	0.0363

$$\varphi = 8.44 \cdot 10^{-16} \text{ ccm.} \quad d = 117.2 \mu\mu.$$

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 34.

$$T = 290.90.$$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.
10	79	13.2
11	88	13.3
12	94	13.1
13	99	12.7
14	105	12.5
15	117	13.0
16	126	13.1
17	132	13.0
18	140	13.0
19	147	12.9
20	155	12.9
21	161	12.8
22	170	12.9
23	179	13.0
24	185	12.9

Tabelle 35.

$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in $\mu\mu$
1082	12.9	118.1

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 36.

$T = 290^{\circ}.4. \quad h = 10 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1496	3.175	178
948	2.977	159
643	2.798	160
469	2.671	169
289	2.461	
220	2.342	
144	2.158	
99	1.997	

Tabelle 37.

$T = 289^{\circ}.4. \quad h = 10 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1035	3.015	175
644	2.809	155
462	2.665	170
308	2.489	
221	2.344	
143	2.155	

Tabelle 38.

$T = 289^{\circ}.5. \quad h = 15 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
1271	3.104	161
656	2.817	164
380	2.580	171
239	2.378	
120	2.079	
65	1.810	

Tabelle 39.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2.303$
36	290.4	167
37	289.4	167
38	289.5	165

$$\alpha_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 166.$$

Goldhydrosol XI.

$\left. \begin{array}{l} 20 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ K} \\ 70 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$

Goldkonzentration = $2.009 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengröße.

$\text{Au XI b} = \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ Au XI a} \\ 70 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$

Tabelle 40.

$\frac{1}{10}$ Au XI b. Blende 5.

n	D in $\frac{4}{3} \mu$	Einzelwert	$\frac{10n}{D}$	Mittelwert	Teilchenzahl pro 1000 μ^3
11.62	19.2	6.05			
11.32	19.2	5.90			
8.89	15.2	5.85		5.93	0.0362

$\varphi = 5.674 \cdot 10^{-16}$ ccm. $d = 102.6 \mu\mu$.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 41.

$T = 289^{\circ}7$.

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.
10	61	10.2
11	64	9.7
12	71	9.9
13	76	9.8
14	84	10.0
15	90	10.0
16	91	9.5
17	99	9.7
18	108	10.0
19	117	10.3
20	120	10.0
21	126	10.0
22	129	9.8
23	134	9.7
24	141	9.8

Tabelle 42.

$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in $\mu\mu$
1090	9.9	103.6

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 43.

$T = 289^{\circ}8$. $h = 20 \mu$.

n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1262	3.101	112
861	2.935	113
553	2.743	116
361	2.557	114
160	2.204	
108	2.035	
66	1.816	
45	1.649	

Tabelle 44.

$$T = 290^{\circ}\text{O.} \quad h = 10 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1355	3.132	113
1074	3.031	117
811	2.909	114
649	2.812	119
508	2.706	120
386	2.587	120
283	2.451	116
221	2.344	
163	2.212	
130	2.114	
95	1.979	
73	1.864	
56	1.748	
44	1.641	

Tabelle 45.

$$T = 290^{\circ}\text{O.} \quad h = 15 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1507	3.178	106
1005	3.002	110
684	2.835	112
472	2.674	112
350	2.544	
221	2.345	
145	2.161	
101	2.004	

Tabelle 46.

$$T = 290^{\circ}\text{O.}$$

Versuchsreihe	$a/2.303$
43	114
44	117
45	110

$a_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 113.7.$

Goldhydrosol XII.

$\left. \begin{array}{l} 15 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ K} \\ 75 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$

Goldkonzentration = $1.509 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengröße.

$\text{Au XIIb} = \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ Au XIIa} \\ 70 \text{ „ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{ wie Au Va reduziert.}$

Tabelle 47.

$$\frac{1}{20} \text{ Au XIIb.}$$

Blende	n	D in $\frac{4}{3} \mu$	$\frac{10n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3
				Einzelwert
7	19.2	25.3	7.59	0.0181
8	22.8	21.3	10.70	0.0178
8	16.9	15.8	10.70	0.0178
				Mittelwert
				0.0179

$\varphi = 4.298 \cdot 10^{-16}$ ccm.

$d = 93.6 \mu\mu.$

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 48.

$$T = 291^{\circ}\text{O.}$$

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.
6	30	8.3	16	79	8.2
8	38	7.9	17	85	8.7
10	50	8.3	18	90	8.3
11	55	8.4	19	99	8.7
12	62	8.6	20	103	8.6
13	67	8.6	21	106	8.4
14	71	8.4	22	114	8.6
15	74	8.3			

Tabelle 49.

$\eta \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\gamma \cdot 10^6$ in cm/Sek.	d in $\mu\mu$
1056	8.4	94.3

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 50.			Tabelle 51.			Tabelle 52.		
$T = 291^\circ.5. \quad h = 20 \mu.$			$T = 290^\circ.6. \quad h = 10 \mu.$			$T = 291^\circ.0. \quad h = 20 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$a/2.303$	n_4	$\log n_4$	$a/2.303$	n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1528	3.184	82.9	1466	3.166	87.6	1191	3.076	87.0
948	2.977	78.1	1107	3.044	83.3	764	2.883	88.3
740	2.869	87.7	953	2.979	85.9	495	2.695	82.3
468	2.670	87.3	796	2.901	83.9	337	2.527	79.0
332	2.521		635	2.803	89.1	240	2.380	
225	2.352		521	2.717	86.1	150	2.177	
147	2.167		435	2.638	84.8	109	2.037	
95	1.978		361	2.557	85.0	79	1.895	
			292	2.465				
			239	2.378				
			196	2.292				
			170	2.230				
			123	2.090				
			107	2.028				
			91	1.960				
			76	1.877				

Tabelle 53.

Versuchsreihe	T	$a/2.303$	$a/2.303$ bei $T = 290^\circ.0$
50	291.5	84.0	84.5
51	290.6	85.7	85.8
52	291.0	84.2	84.5

$$a_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 84.9.$$

Goldhydrosol XIII.

10 ccm HAuCl_4	} wie Au Va reduziert.
10 „ K	
80 „ H_2O	

Goldkonzentration = $1.009 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Die Teilchengröße.

$\text{Au XIIIb} = \left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm } \text{HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ } \text{Au XIIIa} \\ 70 \text{ „ } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$		wie Au Va reduziert.
---	--	----------------------

Tabelle 54.

$^{1/10} \text{Au XIIIb.}$		Blende 6.		Teilchenzahl pro 1000 μ^3
n	D in $\frac{4}{3} \mu$	Einzelwert	$\frac{10n}{D}$ Mittelwert	
13.8	14.8	9.33		
12.1	13.1	9.24		
12.6	13.3	9.47	9.35	0.0358

$$\varphi = 2.883 \cdot 10^{-16} \text{ ccm.} \quad d = 82.0 \mu\mu.$$

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 55.

$$T = 290^{\circ}.3. \quad h = 40 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
661	2.820	58.3
381	2.581	57.2
223	2.348	57.3
123	2.121	
79	1.895	
46	1.660	

Tabelle 56.

$$T = 289^{\circ}.0. \quad h = 30 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1294	3.112	59.2
879	2.944	59.3
524	2.719	54.8
341	2.533	51.3
252	2.401	
171	2.233	
115	2.061	
83	1.917	

Tabelle 57.

$$T = 290^{\circ}.8. \quad h = 20 \mu.$$

n_4	$\log n_4$	$a/2.303$
1230	3.090	58.4
918	2.963	55.6
656	2.817	52.4
516	2.713	53.6
400	2.602	53.9
311	2.492	53.6
232	2.366	53.1
187	2.272	
153	2.185	
121	2.083	
92	1.962	
70	1.848	
55	1.741	
42	1.622	

Tabelle 58.

Versuchsreihe	T	$a/2.303$	$a/2.303$ bei $T = 290^{\circ}.0$
55	290.3	57.6	57.6
56	289.0	56.2	56.0
57	290.8	54.4	54.6

$$\alpha_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 56.1.$$

Goldhydrosol XIV.

5 ccm HAuCl_4
 10 „ K
 85 „ H_2O } wie Au Va reduziert.

$$\text{Goldkonzentration} = 0.509 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/Liter.}$$

Die Teilchengröße.

Au XIV b = $\left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ ccm } \text{HAuCl}_4 \\ 10 \text{ „ } \text{Au XIV a} \\ 70 \text{ „ } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$ wie Au Va reduziert.

Tabelle 59.

$$\frac{1}{10} \text{ Au XIV b.}$$

Blende	n	D in $\frac{4}{3} \mu$	$\frac{10 n}{D}$	Teilchenzahl pro 1000 μ^3 Einzelwert	Mittelwert
5	12.0	20.4	5.88	0.0359	
6	15.7	16.4	9.57	0.0366	
7	11.0	7.4	14.86	0.0355	0.0360

$$\varphi = 1.445 \cdot 10^{-16} \text{ ccm.} \quad d = 65.1 \mu\mu.$$

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 60.

$T = 290^{\circ}.5. \quad h = 50 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
356	2.552	30.8
248	2.394	26.1
167	2.223	28.3
123	2.090	
101	2.003	
63	1.798	

Tabelle 61.

$T = 291^{\circ}.0. \quad h = 50 \mu.$		
n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
348	2.541	29.4
274	2.437	29.0
190	2.279	26.3
149	2.173	28.6
90	1.954	
72	1.856	
57	1.754	
40	1.600	

Tabelle 62.

 $T = 290^{\circ}.0. \quad h = 40 \mu.$

n_4	$\log n_4$	$\alpha/2.303$
324	2.510	27.7
252	2.401	27.0
224	2.350	27.3
179	2.253	29.6
134	2.127	29.0
90	1.956	
73	1.862	
64	1.803	
46	1.660	
35	1.546	

Tabelle 63.

Versuchsreihe	T	$\alpha/2.303$	$\alpha/2.303$ bei $T = 290^{\circ}.0$
60	290.5	28.4	28.4
61	291.0	28.3	28.4
62	290.5	28.1	28.1

$$\alpha_{\text{med.}} = 2.303 \cdot 28.3.$$

6. Ergebnisse.

In Tabelle 64 sind die Endergebnisse dieser Untersuchung eingetragen worden. Der Kürze wegen sind dort die aus der Bestimmung des Teilchenvolumens, der Fallgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichts gewonnenen Resultate dadurch gekennzeichnet, daß derselben Zeile, in der sie eingeführt worden sind, T., F. oder S. bzw. vorangestellt worden ist.

Die Werte der AVOGADROSCHEN Konstante sind teils aus dem Sedimentationsgleichgewicht und der direkten Teilchengrößenbestimmung, teils aus dem Sedimentationsgleichgewicht und dem aus der Fallgeschwindigkeit mit Hilfe des STOKESSCHEN Gesetzes berechneten Durchmesser ermittelt worden. Der Mittelwert der ersteren beträgt $60.52 \cdot 10^{22}$ und der letzteren $60.42 \cdot 10^{22}$.

Tabelle 64.

Sol		φ in 10^{-16} ccm	d in $\mu\mu$	$a/2.303$ pro cm	$N \cdot 10^{-22}$
V	T.	11.70	130.7	—	59.7
	F.	—	130.2	—	60.5
	S.	—	—	226	—
VI	T.	6.42	107.0	—	59.7
	F.	—	106.5	—	60.6
	S.	—	—	124	—
VII	T.	4.25	93.3	—	60.9
	S.	—	—	83.7	—
VIII	T.	2.87	81.9	—	59.8
	S.	—	—	55.5	—
IX	T.	11.42	129.7	—	60.4
	F.	—	129.0	—	61.3
	S.	—	—	223	—
X	T.	8.44	117.2	—	60.8
	F.	—	118.1	—	59.5
	S.	—	—	166	—
XI	T.	5.67	102.6	—	62.0
	F.	—	103.6	—	60.4
	S.	—	—	113.7	—
XII	T.	4.30	93.6	—	61.1
	F.	—	94.3	—	59.8
	S.	—	—	84.9	—
XIII	T.	2.88	82.0	—	60.2
	S.	—	—	56.1	—
XIV	T.	1.445	65.1	—	60.6
	S.	—	—	28.3	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich, scheint zwischen der kinetischen Energie eines Teilchens und seiner Masse kein Zusammenhang zu bestehen. Obwohl das Teilchenvolumen in den Proportionen 1 bis 8 variiert worden ist, haben doch die Messungen an den verschiedenen Solen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler gleich große N -Werte ergeben. Es kann kein Gang in der Abweichung dieser Werte vom Mittelwert verspürt werden.

Ferner ist der erhaltene Wert der AVOGADROSCHEN Konstante mit denjenigen identisch, die man auf anderen zuverlässigeren Wegen gefunden hat. Hierdurch ist gemäß der auf S. 232 entwickelten Betrachtung eine neue Bestätigung der Richtigkeit dieser Werte erlangt worden.

Als Endergebnis dieser Untersuchung kann daher für die AVOGADROSCHEN Konstante der Wert $60.5 \cdot 10^{22}$ angegeben werden.

In Tabelle 64 sind auch die durch Auszählung der Teilchen innerhalb eines gewissen Volumens erhaltenen Werte der Teilchendurchmesser mit denjenigen zusammengestellt, die aus der Fallgeschwindigkeit unter Ausgang von der Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes erhalten worden sind. Die gute Übereinstimmung zwischen den nach diesen verschiedenen Methoden festgestellten Größen zeigt, daß sich der Reibungswiderstand, den die Teilchen in den untersuchten Goldsolen bei Verschiebungen mit konstanter Geschwindigkeit im Dispersionsmittel erfahren, gut nach dem STOKESSchen Gesetz berechnen läßt.

Um die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der zweiten Messungsreihe mit der ZSIGMONDYSchen Keimtheorie deutlicher hervortreten zu lassen, sind in der Tabelle 65 die Teilchenkonzentrationen der Sole IX—XIV zusammengestellt worden.

Tabelle 65.

Sol	Teilchenzahl pro $10^5 \mu^3$
IX	3.59
X	3.63
XI	3.62
XII	3.58
XIII	3.58
XIV	3.59

Die Sole, denen gleichviele Keime zugesetzt wurden, sollten nach der Keimtheorie gleichviele Teilchen auf ein gewisses Volumen enthalten. Die Teilchenkonzentration hat sich auch, wie aus der Tabelle hervorgeht, als konstant herausgestellt.

7. Über die Fehlerquellen der Methode und eine Schätzung der Zuverlässigkeit des erhaltenen Wertes der Avogadroschen Konstante.

Wenn man sicher sein könnte, daß die Abweichungen der erhaltenen N -Werte von ihrem Mittelwert nur auf Rechnung des Zufalls zu schreiben wären, würde sich der wahrscheinliche Fehler dieses Mittelwerts ganz einfach gemäß der Methode der kleinsten Quadrate berechnen lassen. Da man jedoch von vornherein nicht wissen kann, ob nicht systematische Fehler die Zuverlässigkeit des Endresultats beeinflussen, ist es notwendig, eine Erörterung der möglichen Fehlerquellen der Methode zu geben, um auf diesem Wege Auskunft über die Genauigkeit des erhaltenen Wertes zu erhalten.

Die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung des Teilchenvolumens dürfte die Schwierigkeit sein, das der beobachteten Teilchenzahl entsprechende Volumen exakt anzugeben. Die durch die verschiedenen Blenden beobachteten Gebiete des Präparats konnten nicht so genau ermittelt werden, daß nicht ein Fehler von höchstens 2% möglich wäre, und bei der Bestimmung des Abstands zwischen den Glaswänden der mikroskopischen Kammer an der beobachteten Stelle dürfte ein Fehler von höchstens 1% denkbar sein. Die obere Fehlergrenze des der ermittelten Teilchenzahl entsprechenden Volumens kann also zu 3% angegeben werden.

Die Unsicherheit der ermittelten Teilchenzahlen dürfte nicht mehr als 1% betragen.

Die obere Fehlergrenze der Goldgehaltsbestimmung der Ausgangslösung von HAuCl_4 mag auf 0.3% geschätzt werden. Bei der Bereitung und Verdünnung der Sole wurden die Flüssigkeitsmengen in sorgfältig gereinigten Büretten mit möglichst großer Präzision abgemessen. Insgesamt dürfte jedoch das aus den sukzessiven Verdünnungen berechnete Verhältnis der Teilchenzahlen in den Solen a und b bis auf 1% unsicher sein.

Wenn wir die Unsicherheit der Bestimmung von a auf höchstens 2% schätzen, resultiert hieraus für die aus der direkten Teilchengrößenbestimmung und dem Sedimentationsgleichgewicht ermittelten N -Werte eine obere Fehlergrenze von 7.3% oder rund 5 Einheiten.

In derselben Weise können wir für die aus der Fallgeschwindigkeit und dem Sedimentationsgleichgewicht berechneten N -Werte den Maximalfehler auf 4% schätzen oder abgerundet 3 Einheiten, wenn für die γ -Bestimmung und den Wert der inneren Reibung eine obere Fehlergrenze von 1 bzw. 0.5% angenommen werden.

Von den Abweichungen der erhaltenen N -Werte vom Mittelwert ist natürlich keine so groß wie die im Vorhergehenden ermittelten Maximalfehler, teils aus dem Grunde, weil die oberen Fehlergrenzen ziemlich hoch angenommen wurden, teils und hauptsächlich deshalb, weil die Fehlerquellen zahlreich sind und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie alle in derselben Richtung wirken sollten, also sehr gering ist.

Eine nähere Betrachtung der Fehlerquellen zeigt auch, daß von diesen eigentlich nur eine systematisch sein könnte. Es scheint nämlich, als ob bei der Teilchenzählung die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen betrachtet werden kann, daß die Teilchen bisweilen in juxtapositive Stellung zueinander treten können, wodurch sich

einige der Zählung entziehen. Bedenkt man jedoch, daß die Linear-dimensionen der Teilchen im Verhältnis zum durchschnittlichen Abstand zwischen ihnen sehr unbedeutend sind, so muß man doch zugeben, daß solche Gelegenheiten sehr selten sein müssen. Eine derartige Juxtaposition muß auch sehr ausgeprägt sein, wenn wirklich zwei Teilchen für nur eines gehalten werden sollen. Bei der Auszählung konzentrierter Sole würde sich auch ein derartiger Fehler mehr geltend machen als für die an Teilchen ärmeren. In der zweiten Messungsreihe müßten demzufolge die bei geringerer Präparatdicke unter Benutzung der größeren Blenden ermittelten Teilchenzahlen höher ausgefallen sein als die anderen. Ein derartiger Gang in den Ergebnissen kann jedoch nicht vermerkt werden, was für den geringen Einfluß dieser Fehlerquelle spricht.

Um den Fehler des Schlußresultats möglichst herabzudrücken, sind alle Einzelbestimmungen mehrmals wiederholt worden. Die Bedingungen sind dabei nicht konstant, sondern innerhalb weiter Grenzen variiert worden.

Wenn die Ermittlung der Teilchenzahlen keinen systematischen Fehler in sich einschließt, so dürften, wie erwähnt, alle die bei den Einzelmessungen auftretenden Fehler ebensowohl in der einen als in der anderen Richtung nach dem Gesetz des Zufalls ausfallen. Unter dieser Voraussetzung dürfte es nicht unberechtigt sein, die Methode der kleinsten Quadrate auf die erhaltenen N -Werte anzuwenden, um den wahrscheinlichen Fehler des Schlußwertes zu berechnen.

Dieser Fehler beträgt 0.1.

Nun ist jedoch zu bemerken, daß infolge der Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung an der Ausgangslösung von HAuCl_4 ein konstanter Fehlerfaktor in einige der erhaltenen N -Werte eingeht. Dieser wurde oben zu höchstens 0.3% oder 0.2 bewertet. Dieser Fehler beeinflusst freilich nicht die aus der Fallgeschwindigkeit ermittelten Werte; es wird jedoch dadurch um so wahrscheinlicher, daß die Unsicherheit des Schlußwertes nicht 0.3 überschreitet.

Diese Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers ist natürlich nicht streng theoretisch begründet. So sollte z. B. bei der Teilchengrößenbestimmung jedes einzelnen Sols eigentlich eine neue Blende zur Anwendung kommen. In der Tat wurden aber statt zehn nur sechs verschiedene Blenden benutzt.

Wenn also auch nicht mit Sicherheit behauptet werden kann, daß der wahrscheinliche Fehler 0.3 beträgt, so muß doch zugegeben

werden, daß er mit gutem Grund auf diesen Betrag geschätzt werden kann.

Der wahrscheinliche Fehler des erhaltenen Wertes der AVOGADROSCHEN Konstante kann also als ± 0.3 angegeben werden.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der hier mitgeteilten Untersuchungen dürften folgende sein:

1. Eine Abhängigkeit des durchschnittlichen Wertes der kinetischen Energie eines Teilchens in kolloiden Goldlösungen von seiner Masse hat sich nicht nachweisen lassen, sondern es hat sich der Betrag der kinetischen Energie für alle untersuchten Teilchengrößen als gleich mit dem für ein Molekül auf verschiedenen Wegen gefundenen herausgestellt.

2. Für die AVOGADROSCHEN Konstante wurde der Wert $60.5 \cdot 10^{22}$ gefunden, dessen Unsicherheit auf $\pm 0.3 \cdot 10^{22}$ geschätzt werden kann.

3. Das STOKESSCHE Gesetz ist für die Fallgeschwindigkeit der Teilchen in den untersuchten Goldhydrosolen gültig.

Uppsala, Chemisches Universitätslaboratorium, März 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1915.