

Beiträge zur Atomistik aus dem Institut für physikalische Chemie  
des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a.M. Nr. 4.<sup>1</sup>

Über die örtliche Verteilung von Rauchteilchen.

Von

RICHARD LORENZ und W. EITEL.

Mit 9 Figuren im Text.

Es ist bereits in zahlreichen Experimentaluntersuchungen die Anwendbarkeit der Formeln von M. VON SMOLUCHOWSKI betreffend die örtliche Verteilung von Teilchen im kinetischen Felde flüssiger kolloidaler Lösungen gezeigt worden. Es soll hier nur an die bahnbrechenden Untersuchungen von THE SVEDBERG erinnert werden.<sup>2</sup> In der vorliegenden Arbeit wird die Gültigkeit der SMOLUCHOWSKISCHEN Formeln und der Gasgesetze für Rauchteilchen, die in Luft suspendiert sind, gezeigt; gleichzeitig wurde zum erstenmal die kinematographische Methode in durchgreifender Weise quantitativ angewendet.

Der Apparat.

Während RICHARZ und SEDDIG<sup>3</sup> bei ihren Untersuchungen einzelne Momentphotographien von dispersen Systemen herstellten, verwendete THE SVEDBERG eine subjektive Methode der Beobachtung. Er zählte die Teilchen unter dem Ultramikroskop durch eine Okularblende, die durch einen Nadelstich in ein Kartenblatt hergestellt war.

<sup>1</sup> Nr. 1. RICHARD LORENZ und W. EITEL, Über die örtliche Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde. *Zeitschr. phys. Chem.* 87 (1914), 293. — Nr. 2. RICHARD LORENZ und W. EITEL, Über die allgemein gültigen Formeln für die örtliche Verteilung der Teilchen eines kinetischen Feldes. *Zeitschr. phys. Chem.* 87 (1914), 434. — Nr. 3. D. ZAVRIEFF, Notiz über die Darstellung wässriger kolloidaler Lösungen von unedlen Metallen durch Zerstäubung. *Zeitschr. phys. Chem.* 87 (1914), 507.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. THE SVEDBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 73 (1910), 547. — THE SVEDBERG und KATSUJI INOUE, *Zeitschr. phys. Chem.* 77 (1911), 145. — ARNE WESTGREN, *Zeitschr. phys. Chem.* 83 (1913), 151. — B. ILJIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 83 (1913), 592.

<sup>3</sup> SEDDIG, *Z. anorg. Chem.* 73 (1912), 360. Während des Druckes dieser Arbeit kommt uns die soeben erschienene Arbeit von KARL SEELIS, *Zeitschr. phys. Chem.* 86 (1914), 682. (Dissertation Marburg) zu Gesicht, in der ebenfalls die mikrophotographische Methode in der angedeuteten Weise angewendet ist.

Der Kinematograph wurde zur Aufnahme der Bewegung von Teilchen disperser Systeme von VICTOR HENRI<sup>1</sup> angewendet.

Auch versuchte dieser Forscher, die Bahnen der auf den Filmbildern wiedergegebenen Teilchen zu zeichnen und in Beziehung zur mittleren Weglänge usw. zu bringen.

Das in der vorliegenden Arbeit zu den kinematographischen Aufnahmen benutzte Mikroskop (Stativ *D* von E. LEITZ) wurde zuerst in Verbindung mit dem SIEDENTOPF-ZSIGMONDYSchen ultramikroskopischen Apparat angewendet, doch mußte diese Vorrichtung wegen der ungenügenden Lichtstärke verlassen werden. Speziell zur Untersuchung der Rauchteilchen eignete sich der Ultrakondensor nach JENTZSCH<sup>2</sup> in hervorragendem Maße. Dieser Apparat, bei welchem das Licht von allen Seiten radial auf einen zentral gelegenen Brennpunkt einfällt, hatte den Vorzug großer Lichtintensität im Beobachtungsfeld. Wir konnten mit diesem Ultrakondensor das ultramikroskopische Phänomen bei allen schwachen und mittelstarken Vergrößerungen (bis 200fach linear) beobachten. Für die Zwecke der kinematographischen Aufnahmen reichte indessen das LEITZsche Objektiv IV vollkommen aus, besonders in Verbindung mit den schwächeren HUYGHENSSchen oder Projektionsokularen. Es wurde zu den unten beschriebenen Aufnahmen das HUYGHENSSche Okular I als das geeignetste befunden.

Unser kinematographischer Aufnahmeapparat Modell A der Firma H. ERNEMANN-Dresden ist nach dem sog. Greifersystem gebaut und war an einem starken, aus verstreuten Stahlrohren bestehenden Vertikalgestell auf einer schweren Gußeisenplatte montiert. Das Mikroskop wird mit Hilfe eines Bügels und einer Schraube auf der zu diesem Zwecke mit Tuch bezogenen Grundplatte befestigt. Das Ganze ruhte auf einem eisernen Projektionstisch, welcher mittels Nivellierschrauben genau horizontal gestellt werden konnte. Zur Einstellung in der Höhe war der Apparat an den vertikalen Säulen verschiebbar angeordnet, die Feststellung in jeder beliebigen Höhenlage erfolgte durch Anziehen eines über der Rohrsäule steckenden Klemmrings und eines am Träger des Kinematographen angebrachten großen Handrades. Die ganze Einrichtung war ebenfalls von der Firma H. ERNEMANN geliefert. Eine besondere Vorrichtung ermöglichte es, den Aufnahmeapparat auch nach erfolgtem Einstellen

---

<sup>1</sup> *Compt. rend.* **146** (1908) I, 1024—1026.

<sup>2</sup> *Phys. Zeitschr.* **11**, 1000—1001.

auf die optische Achse des Mikroskops zwecks subjektiver Beobachtung im Ultramikroskop beiseite zu klappen. Durch einen Handgriff kann dann der Kinematograph wieder über das Mikroskop zurückgebracht werden. Ein unter dem rotierenden Belichtungs-Schlitzverschluß des Aufnahmeapparats angebrachter kleiner quadratischer Lederbalgen ermöglicht es, denselben mit dem Mikroskoptubus direkt lichtdicht in Verbindung zu bringen. Über dem Lederbalgen ist eine unter  $45^\circ$  gegen die optische Achse des Mikroskops geneigte planparallele Glasplatte angebracht, welche das Bild der im Mikroskop sichtbaren Vorgänge in einen am Kinematographen angebrachten besonderen Beobachtungstubus wirft. Eine lupenartige Vorrichtung ermöglicht dann, auch während der später erfolgenden Aufnahme das Bild subjektiv zu verfolgen, so daß man den günstigsten Augenblick zum Beginn der Aufnahme wählen kann. Das Plättchen ist so dünn, daß es nur 5—10% der auffallenden Lichtmenge in diesen seitlichen Beobachtungstubus reflektiert, aber 90—95% auf den Film zur Aufnahme fallen läßt.

Der Antrieb des im Kinematographen sich bewegendes Mechanismus erfolgte durch direkte Übertragung mittels eines Elektromotors, der eine gleichförmige Umdrehungsgeschwindigkeit zu erhalten erlaubte, ein Umstand, der bei der Aufnahme der speziell zum Auszählen hergestellten Films außerordentlich wichtig ist. Durch Einrichtung eines mit dem Fuß zu betreibenden Anlaßwiderstandes ist es dem Aufnehmenden außerdem möglich, zur Einstellung des Bildes mit der Mikrometerschraube usw. beide Hände frei zu halten. Hinter dem Elektromotor waren ein Schneckenradgetriebe und mehrere veränderliche Schnurscheibenübersetzungen eingeschaltet, um den richtigen Gang des Kinematographen zu erhalten.

Zur Beleuchtung des Ultrakondensors diente eine lichtstarke, mit einem Gleichstrom von 120 Volt und 30 Amp. betriebene, automatisch regulierende Bogenlampe von E. LEITZ mit vertikal-horizontaler Anordnung der Kohlen. Erheblichere Schwankungen der Lichtintensität waren nicht vorhanden. Das intensive Licht der Bogenlampe wurde noch durch Einschalten einer großen Sammellinse konzentriert und direkt auf den Beleuchtungsspiegel des Mikroskops gerichtet.

Vor dem Spiegel des Mikroskops wurde eine Absorptionsküvette mit planparallelen Glaswänden eingeschaltet, die mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Kalialaun gefüllt war.

In Fig. 1 ist der ultramikroskopisch-kinematographische Aufnahmeapparat schematisch wiedergegeben.

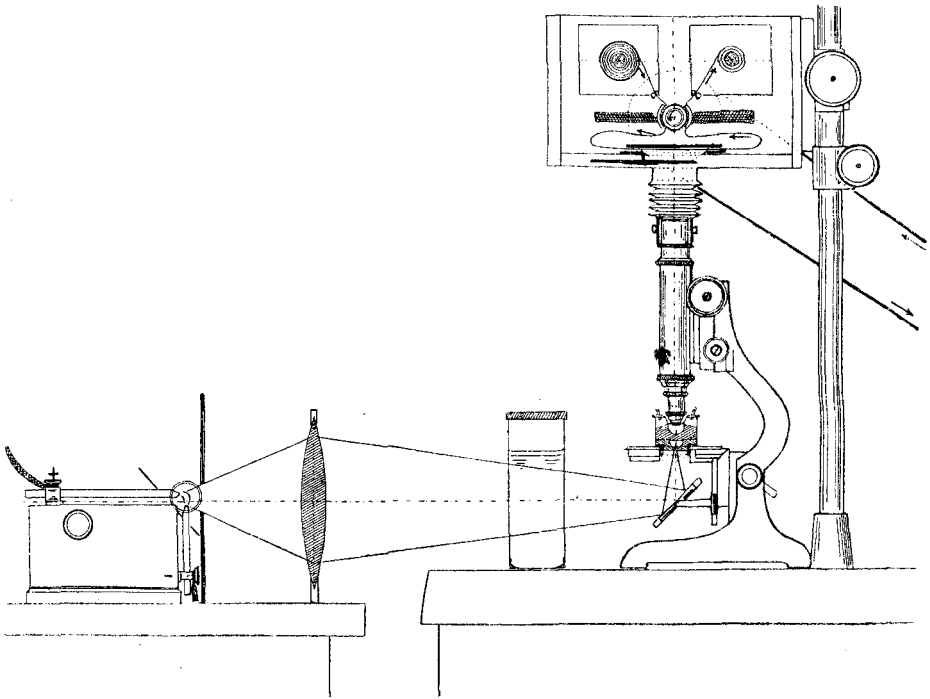


Fig. 1.

### Die Herstellung des Films.

Der beschriebene kinematographische Apparat ist zur Aufnahme von 60 m Normalnegativfilm eingerichtet; für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung reichten in der Regel Filmstücke von 2—5 m Länge vollkommen aus. Nach Einlegen des lichtempfindlichen Films in die Abwickelkassette bei schwachem rotem Dunkelkammerlicht wird der quadratische Lederbalgen mit der zur Beobachtung dienenden planparallelen Glasplatte eingesetzt, das Mikroskop mit dem aufgesetzten Ultrakondensor auf der eisernen Tischplatte des Vertikalgestells befestigt und das Beleuchtungssystem zentriert. Man verbindet dann den Aufnahmeapparat lichtdicht mit dem Mikroskoptubus, bläst Rauch (Tabakrauch) in den Ultrakondensor ein und beobachtet durch den seitlichen Tubus die Vorgänge im Mikroskop, bis der geeignetste Zeitpunkt zum Beginn der Aufnahme sich ergibt. Für die Entwicklung der zum Zählen hergestellten

Films von 2—5 m Länge genügt ein Durchziehen des Films durch den Entwickler in einer gewöhnlichen Rollfilmentwicklungsschale. Am besten bewährte sich ein Hydrochinonentwickler mit Ferrocyanalkaliumzusatz, welcher äußerst kräftig und kontrastreich, dabei aber doch klar arbeitet. Nach beendeter Entwicklung wurde der Film zusammengerollt, etwa 1—2 Minuten in sehr verdünnte (höchstens 1%ige) Essigsäure gelegt, kurz gewässert und dann sofort in ein stets frisch bereitetes, reichlich mit Natriumbisulfit angesäuertes Fixiersalzbad gebracht. Nach etwa viertelstündigem Fixieren konnte alsdann 1—2 Stunden gewässert werden, und endlich wurde der Film gespannt und zum Trocknen aufgehängt.

Die Dauer der Belichtung, welche zur Erzielung brauchbarer Bilder unbedingt erforderlich ist, wurde durch eine große Anzahl von Vorversuchen bestimmt. An dem kinematographischen Aufnahmeapparat ist durch Zahnradübertragung eine Vorrichtung angebracht, um die Länge des jeweils abgelassenen Filmstückes an einer Skala direkt ablesen zu können. Man kann auf diese Weise die Zeit bestimmen, welche z. B. 20 m eines eingesetzten Films zum Durchlaufen brauchen. Es hat sich jedoch die Notwendigkeit ergeben, die Zeitbestimmung an dem zur Aufnahme bestimmten Film selbst durchzuführen, da die Films wegen ihrer nicht ganz gleichmäßigen Lochung usw. bezüglich ihrer Durchlaufgeschwindigkeit gewisse Unterschiede aufweisen. Zu diesem Zwecke wurde die Öffnung des quadratischen Lederbalgens mit einem dicht passenden Gummistopfen verschlossen und der später zu exponierende Film leer durchlaufen gelassen. Auf jeden Meter des Films kommen 53 Bilder. Bei Berechnung der Belichtungszeit ist zu berücksichtigen, wie der verstellbare rotierende Schlitzverschluß eingestellt ist. Bei den vorliegenden Versuchen verhielt sich die Fläche des ausgeschnittenen Kreissektors zu der Gesamtfläche des Verschlusses wie 1:3. Der Transportmechanismus im Innern des Kinematographen läuft mit dem Schlitzverschluß genau synchron und ist so eingestellt, daß während der Bedeckungszeit des Filmfensters ( $\frac{2}{3}$  der Umlaufzeit) der Film um eine Bildbreite vorgeschoben und für die nächste Aufnahme festgestellt wird. Man kann demnach, wenn  $a$  Meter Film  $t$  Sekunden zum Durchlaufen benötigen, ohne weiteres berechnen, daß jedes der auf diesem enthaltenen Bilder  $\frac{1}{3} \cdot \frac{t}{a \times 53}$  Sekunden belichtet wurde. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Berechnungsart ist ein vollkommen gleichmäßiger Gang des Appa-

rates. Wenn auch anfangs diese Bedingung nicht ganz befriedigend erfüllt war, die Umdrehungsgeschwindigkeit vielmehr durch unvollkommene Lagerung der Achsen, Reibung in einzelnen Bewegungsteilen usw. nicht unerheblich schwankte, so konnte dies doch nach einer verbesserten Lagerung der rotierenden Teile des Apparates sowie durch sorgfältigste Einölung aller Einzelteile einwandfrei erreicht werden.

Trotz der hohen Lichtempfindlichkeit des Negativfilms reichten Belichtungszeiten von weniger als  $\frac{1}{10}$  Sekunde wegen der geringen Lichtstärke des ultramikroskopischen Phänomens nicht mehr aus. Bei etwa  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{8}$  Sekunde Belichtungsdauer ergaben sich zufriedenstellende Resultate.

#### Die Auszählung der Teilchen.

Bei der vorliegenden Untersuchung haben wir das Gesamtfeld jeder einzelnen Aufnahme in eine größere Anzahl von Raumelementen zerlegt, von der Annahme ausgehend, daß es einerlei ist, ob man ein einzelnes Volumelement  $p$ mal hintereinander beobachtet und die momentan darin enthaltene Teilchenzahl  $n$  bestimmt oder ob man dieselbe Untersuchung an  $p$  nebeneinander liegenden Volumelementen einmal vornimmt. Es wurde dies durch Anwendung eines genau eingeteilten, in der Blendenebene des HUYGHENSSchen Okulars gelagerten Netzmikrometers erreicht, welches solcherart schon bei der Aufnahme des Films in das Bild mit hineinprojiziert wird. Die Augenlinse des Okulars war, um eine haarscharfe Einstellung des Mikrometers auf den Film zu ermöglichen, an einer Hülse im Okularrohr zum Herausziehen eingerichtet und wurde in der erforderlichen Höhe durch einen genau angepaßten Ring festgehalten. Auch mußte die Tubuslänge des Mikroskops auf eine optimale Lage (bei 14.2 cm Auszug) eingestellt und in dieser Stellung durch einen entsprechenden Ring festgehalten werden. Das Mikrometer enthielt 100 Quadrate von 0.5 mm Seitenlänge. Berücksichtigt man, daß das zur Aufnahme benutzte Objektiv IV ebenfalls eine Bildtiefe von ca. 0.5 mm zu überblicken gestattet, so kann man annehmen, daß die 100 auf dem Film abgebildeten Quadrate auch 100 nebeneinander liegende würfelförmige Raumelemente von 0.5 mm Kantenlänge darstellen. Da die Reproduktion eines wirklichen Filmabschnitts Schwierigkeiten bereitet, haben wir zur Veranschaulichung in Fig. 2 eine schematische Darstellung eines solchen Filmbildes versucht. Die stark ausgezogenen geraden Linien sollen das Bild des Netzmikrometers auf

dem Film darstellen. Die Punkte sollen die Rauchteilchen vorstellen, deren Lage in dieser Figur im übrigen willkürlich gewählt ist, jedoch innerhalb der Quadrate bezüglich der Zahlen einer wirklichen Beobachtungsreihe entsprechen. Die soeben erwähnte Beobachtungsreihe (einem wirklichen Filmbilde entstammend) ist in Fig. 3 wiedergegeben. Bezüglich der Auszählung selbst muß bemerkt werden,

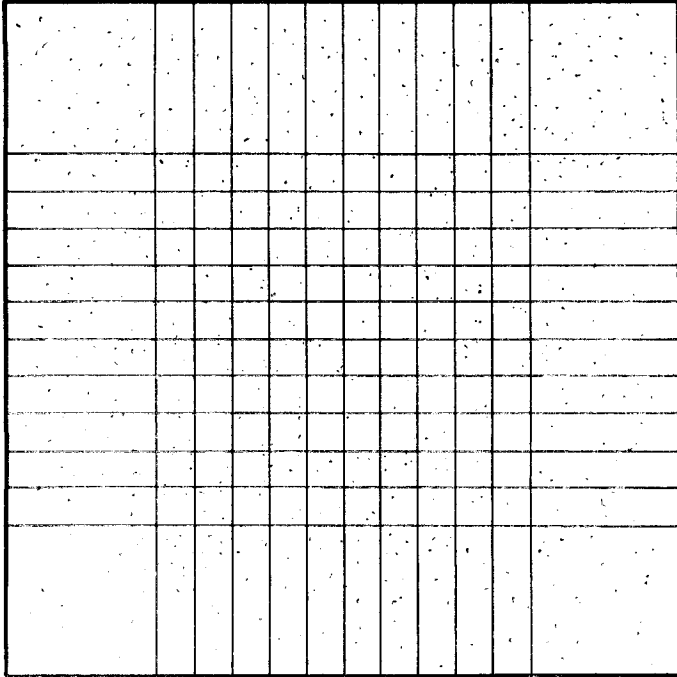


Fig. 2.

daß es bei der subjektiven Beobachtung des die Zählung Ausführenden oft nicht leicht zu entscheiden ist, ob in einem oder dem anderen Fall beim Auftreten eines unscharfen, verschwommenen Punktes ein Teilchen angenommen werden soll oder nicht. Man korrigiert diesen Mangel dadurch, daß man vor allen Dingen auf eine stets gleichartige Ablesung durch alle Beobachtungsreihen hindurch achtet. Hierbei kann man sich im Laufe der Zeit eine erhebliche Übung in der Beurteilung der Stärke derjenigen Schattenpunkte aneignen, die man noch mitzählt bzw. die man verwirft. Um in dieser Hinsicht der Empfindlichkeit des Auges zu Hilfe zu kommen, wurde folgende einfache Vorrichtung getroffen. Auf die Mattscheibe eines gewöhnlichen photographischen Retuschiergestells wurde ein schwarzer

Karton mit einem der Filmbildgröße ( $18 \times 24$  mm) entsprechenden Ausschnitt gelegt und über diesem der Film mittels zweier Federn festgespannt. Das Licht einer hinter dem Gestell stehenden Lampe wird dann vom Spiegel des Retuschiergestells durch den Film reflektiert, so daß man mit Hilfe einer Handlupe die Ablesungen der in jedem Quadrat vorhandenen Teilchenzahl vornehmen kann. Man

	3	1	1	2	2	1	1	3	1	0		
	2	1	1	3	1	2	0	3	0	2		
	1	0	0	0	2	1	3	1	2	2		
	0	1	2	3	0	1	2	3	3	0		
	2	3	0	2	0	1	1	2	2	3		
	2	2	3	3	4	0	0	0	3	1		
	2	0	1	2	0	1	2	0	1	0		
	3	0	2	2	0	1	2	2	1	0		
	6	2	2	3	2	3	5	3	1	0		
	2	4	1	2	1	2	1	1	2	1		

Fig. 3.

sorgt hierbei von einer Beobachtungsreihe zur anderen für eine möglichst gleichbleibende Beleuchtung.

### Theoretischer Teil.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, hat von SMOLUCHOWSKI Formeln für die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens einer bestimmten Anzahl von Teilchen in einem Volumelement eines dispersen Systems angegeben<sup>1</sup> und in weiteren Arbeiten gezeigt, daß die Abweichungen der Teilchenzahlen von ihrem Mittelwert in engsten Zusammenhang mit den Gasgesetzen zu bringen sind. Das

<sup>1</sup> Vgl. auch unsere Mitteilungen Nr. 1 und 2, siehe Anm. 1 S. 357 dieser Abhandlung.



Schwanken der Teilchenzahlen um ihren Mittelwert kann aufgefaßt werden als eine selbsttätig erfolgende Kompression und Dilatation, woraus sich dieser Zusammenhang ergibt. Er wurde von SMOLUCHOWSKI in der folgenden Form ausgedrückt:

$$\frac{[\bar{\delta}]_{\text{beobachtet}}}{[\bar{\delta}]_{\text{berechnet}}} = \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}.$$

In dieser Gleichung bedeutet  $\beta$  die Kompressibilität des vorliegenden beobachteten Systems,  $\beta_0$  die Kompressibilität für den Fall, daß die Gesetze des idealen Gaszustandes gültig sind.  $[\bar{\delta}]_{\text{beobachtet}}$  bezeichnet den Durchschnittswert der relativen Abweichungen  $\delta$  der Teilchenzahl von ihrem Mittelwerte, wie er aus den Beobachtungen hervorgeht;  $[\bar{\delta}]_{\text{berechnet}}$  ist der bei Gültigkeit der Gasgesetze geforderte durchschnittliche Abweichungsgrad. Die Größe  $[\bar{\delta}]_{\text{berechnet}}$  ergibt sich aus der Gleichung

$$[\bar{\delta}] = 2 \cdot \frac{\nu^\lambda}{\lambda!} \cdot e^{-\nu}.$$

In dieser sind die Bezeichnungen die von uns früher gewählten<sup>1</sup>, und zwar ist  $\nu$  die mittlere Anzahl der in dem Volumelement  $v$  enthaltenen Teilchen (bei gleichmäßiger Verteilung aller Teilchen im gesamten kinetischen Felde, von welchem  $v$  einen Ausschnitt darstellt),  $\lambda$  ist die nächste kleinere Zahl gegenüber  $\nu$ . Ist das beobachtete System so beschaffen, daß es den Gasgesetzen gehorcht, so wird

$$\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}} = 1.$$

Mithin ist die Möglichkeit gegeben, durch Auszählung in den Filmbildern zu entscheiden, ob die in ihrer Bewegung und räumlichen Verteilung photographierten Rauchteilchen den Gasgesetzen folgen oder nicht.

#### Die Auswertung der Beobachtungen.

Es wurden im ganzen drei vollständige Bildserien ausgezählt und zur Berechnung verwertet. Das in Reihe I ausgezählte Filmstück enthielt acht Bilder zu je 100 Volumelementen  $v$ , so daß insgesamt 800 Beobachtungen angestellt werden mußten. Reihe II wurde von einem Film abgelesen, welcher insgesamt 15 Bilder ent-

<sup>1</sup> l. c. S. 440.

hielt. Reihe III bezieht sich auf einen ziemlich langen Film, welcher in Stufen an vier verschiedenen Stellen ausgezählt wurde, und zwar in folgender Weise: Zuerst wurden 20 aufeinanderfolgende Bilder ausgezählt, dann die folgenden 20 übersprungen; in der zweiten Stufe wurden wieder 20 ausgezählt und die folgenden 40 übersprungen; in der dritten Stufe wurden dann wieder 20 Bilder ausgezählt und die folgenden 20 übersprungen; und endlich in der vierten Stufe wurden 20 Bilder ausgezählt. Die vier so erhaltenen Stufen der Reihe III wurden einzeln berechnet. Hierbei ergab sich eine von Stufe zu Stufe fortschreitende Abnahme der mittleren Teilchenzahl. Es geht hieraus hervor, daß die Rauchteilchen während einer längeren Versuchsdauer allmählich zu Boden sinken. Dies ist wohl jedenfalls mit der Verschiedenheit der Größe derselben in Zusammenhang zu bringen. Die gröberen Teilchen setzen sich offenbar schneller ab, während die feineren längere Zeit schwebend bleiben. Solcherart muß die bei gleichmäßiger Verteilung der Teilchen auf  $v$  entfallende durchschnittliche Anzahl  $\nu$  derselben ständig abnehmen. Man hat also in einem längeren Film ohne weiteres das Material zur Hand, um die Abhängigkeit der Gültigkeit der SMOLUCHOWSKISCHEN Formeln und der Gasgesetze von der Konzentration der Teilchen des dispersen Systems zu bestimmen. Wie bereits erwähnt, wurden für jede Versuchsreihe (I, II, III<sub>1-4</sub>) in jedem einzelnen Volumelement des Netzmikrometers die Teilchen einzeln ausgezählt, und die erhaltenen Zahlen für jedes einzelne Filmbild tabellarisch zusammengestellt, wie dies in Fig. 3 ersichtlich gemacht ist. Hierauf werden die Zahlen derart geordnet, daß man für jedes einzelne Filmbild bestimmt, wie oft die Zahlen 0, 1, 2, 3 . . . vorkommen, und dies tabellarisch zusammenstellt. In Tabelle 1 findet man in der ersten Kolonne die Zahlen  $n = 0, 1, 2, \dots$ , in der zweiten die so bestimmte Häufigkeit ihres Vorkommens angegeben. In Kolonne 3 ist die Zahl der Teilchen angegeben, welche insgesamt in den einzelnen zugehörigen Volumelementen vorkamen. Beispielsweise ersieht man aus Kolonne 1 und 2, daß in 263 Volumelementen je zwei Teilchen vorkamen. Mithin waren in diesen Volumelementen insgesamt  $2 \times 263 = 526$  Teilchen enthalten, und diese Zahl ist in Kolonne 3 eingetragen. Die Summe der Zahlen der Kolonne 3 stellt die Gesamtzahl der bei diesen Beobachtungen gesehenen Teilchen dar. Es ist hierauf die relative Häufigkeit zu bestimmen. Diese ist das Verhältnis der beobachteten Häufigkeit (Kolonne 2) zu der Gesamtzahl der Beobachtungen. Letztere ergibt sich

Tabelle 1.  
Reihe I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$n$	Zahl der		$\nu$	Relative Häufigkeit		[ $\beta$ ]		$\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$	$\delta_n$
	Beob.	Teilchen		beob.	ber.	beob.	ber.		
0	114	0	1.778	0.142	0.169	0.533	0.602	0.886	-0.000211
1	227	227		0.284	0.301				
2	263	526		0.329	0.267				
3	133	399		0.166	0.158				
4	49	196		0.061	0.070				
5	10	50		0.013	0.025				
6	4	24		0.005	0.007				
$\Sigma$	800	1422		1.000	0.997				

durch Summierung der Zahlen der Kolonne 2. Im vorliegenden Falle ist z. B. für  $n = 2$  die beobachtete Häufigkeit 263, die Gesamtzahl der Beobachtungen ist 800. Hieraus ergibt sich die relative Häufigkeit zu  $\frac{263}{800} = 0.329$ . Diese Zahlen sind in Tabelle 1 in der Kolonne 5 eingetragen. Des weiteren ist nun die relative Häufigkeit theoretisch nach der Wahrscheinlichkeitsformel von SMO-  
LUCHOWSKI zu berechnen. Diese lautet<sup>1</sup>

$$\mathfrak{B}_n(v) = \frac{v^n}{n!} \cdot e^{-v}.$$

Zu diesem Zweck setzt man in diese Formel der Reihe nach die Werte für  $n = 0$ ,  $n = 1$ ,  $n = 2 \dots$  ein.

Die Berechnung von  $\nu$ , d. h. der bei gleichmäßiger Verteilung der Teilchen über das ganze kinetische Feld auf das Volumenelement  $v$  entfallenden Zahl derselben geschieht derart, daß man die Gesamtzahl der bei den Beobachtungen vorgekommenen Teilchen (Kolonne 3) durch die Gesamtzahl der Beobachtungen dividiert. So bestimmt sich z. B. in Tabelle 1 die Gesamtzahl der Teilchen zu 1422, die Zahl der Beobachtungen zu 800,  $\nu$  beträgt demnach  $\frac{1422}{800} = 1.778$  (Kolonne 4). Nun ist  $\nu$  und  $n$  gegeben und daraus berechnen sich nach obiger Formel die Wahrscheinlichkeiten, daß  $n$  Teilchen in  $v$  gefunden werden. Beispielsweise berechnet sich theoretisch die relative Häufigkeit für den Fall  $n = 2$  zu

$$\mathfrak{B}_{2(v)} = \frac{1.778^2}{1 \cdot 2} \cdot 2.71828^{-1.778} = 0.267.$$

<sup>1</sup> Vgl. auch LORENZ und EITEL, l. c. S. 435.

Diese Zahlen sind in Kolonne 6 eingetragen. Der Vergleich der Zahlen der Kolonnen 5 und 6 ergibt einen Maßstab für die Genauigkeit der Ablesungen. Die Zahlen der beiden Kolonnen müssen nicht unbedingt völlig miteinander übereinstimmen, weil in der theoretischen Berechnung (Kolonne 6) die Gültigkeit des Gasgesetzes angenommen ist. Hingegen stimmt der allgemeine Gang der Wahr-

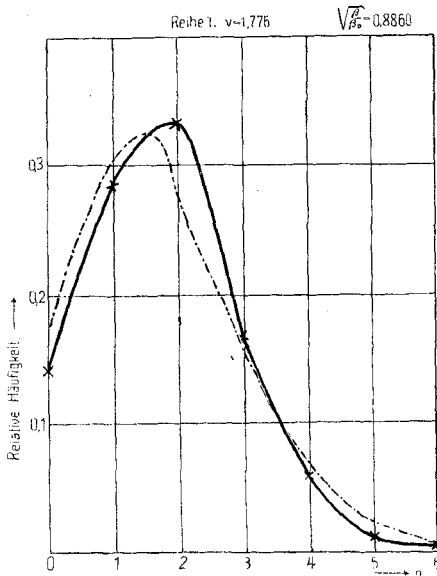


Fig. 4.

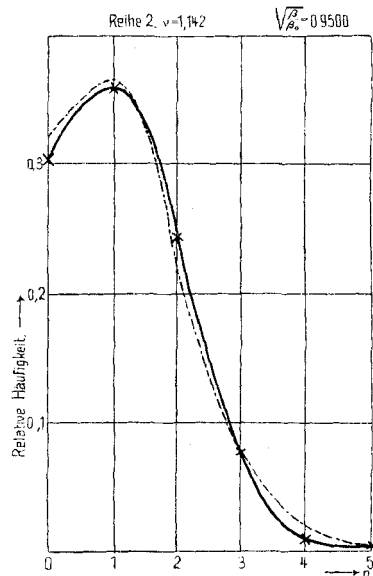


Fig. 5.

scheinlichkeitskurven, welche diese Kolonnen ausdrücken, im allgemeinen überein. Diese Kurven wurden für die verschiedenen Beobachtungsreihen von uns gezeichnet.<sup>1</sup> Die der Tabelle 1 (Kolonne 5 und 6) entsprechenden Kurven findet man in Figg. 4—9 wiedergegeben. Aus dem Vergleich dieser Zahlen bzw. Kurven ergibt sich nunmehr der Grad der Gültigkeit des Gasgesetzes. Um denselben zu bestimmen, ist der durchschnittliche Abweichungsgrad  $[\bar{\delta}]$  einerseits aus den Beobachtungen Kolonne 2, andererseits theoretisch zu berechnen ( $[\bar{\delta}]_{\text{beobachtet}}$  und  $[\bar{\delta}]_{\text{berechnet}}$ ).

Die Berechnung von  $[\bar{\delta}]_{\text{beobachtet}}$  gestaltet sich folgendermaßen: Man entnimmt der Tabelle 1 die Zahlen der Kolonne 1 und 2 und bildet die Differenzen  $n - \nu$ , ohne auf deren Vorzeichen Rück-

<sup>1</sup> Die stark ausgezogenen Kurven in den Fig. 4—9 sind „beobachtet“, die gestrichelten sind „berechnet“.

sicht zu nehmen.<sup>1</sup> Diese Differenzen sind in Tabelle 1a Kolonne 3 eingetragen. Dann multipliziert man die so erhaltenen Zahlen mit den Häufigkeiten (Tabelle 1 Kolonne 2), die nochmals in Tabelle 1a Kolonne 2 eingetragen sind. Man erhält solcherart die in Kolonne 4 (Tabelle 1a) wiedergegebenen Zahlenwerte. Ferner bildet man deren

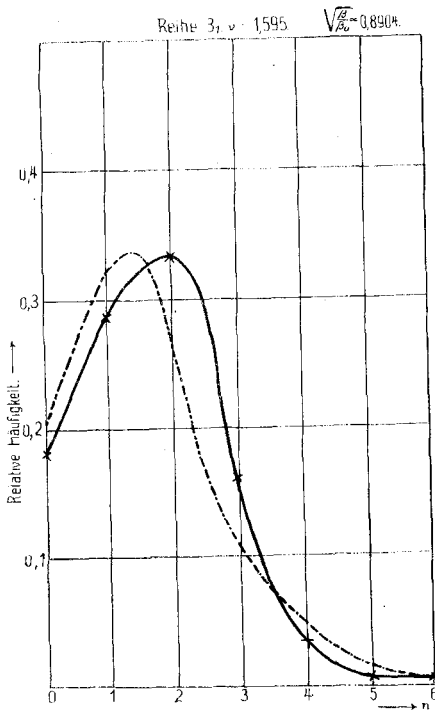


Fig. 6.

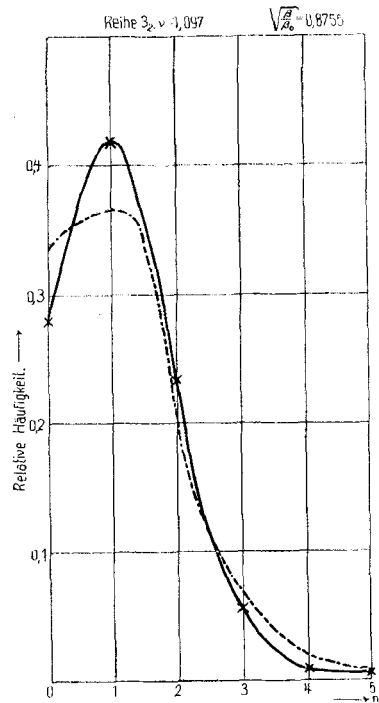


Fig. 7.

Summe und dividiert diese durch die Zahl der Beobachtungen (Summe der Werte der Kolonne 2) und die mittlere Teilchenzahl  $v$ . Auf diese Weise hat man also den Mittelwert der Werte

$$\delta = \frac{n - v}{v}$$

gebildet. Es ergibt sich im vorliegenden Falle (Reihe 1 Tabelle 1) die Zahl 0.533 (vgl. Tabelle 1a). Die Berechnung von  $[\bar{\delta}]_{\text{berechnet}}$  erfolgt nach der Formel

$$[\bar{\delta}] = 2 \cdot \frac{v^{\lambda}}{\lambda!} \cdot e^{-v}.$$

<sup>1</sup> Vgl. die Ableitung des durchschnittlichen Abweichungsgrades bei LORENZ und EITEL, Nr. 2, S. 438.

Tabelle 1a.

Berechnung von  $[\bar{\delta}]$  aus den Versuchsergebnissen der Reihe I.

1	2	3	4
$n$	Zahl der Beobach- tungen $m$	$n - \nu$ (absolut)	$(n - \nu)_m$
0	114	1.778	202.692
1	227	0.778	176.506
2	263	0.222	58.386
3	133	1.222	162.526
4	49	2.222	108.878
5	10	3.222	32.220
6	4	4.222	16.888
$\Sigma$	800		758.096

$$[\bar{\delta}] = \frac{758.096}{800 \cdot 1.778} = 0.533$$

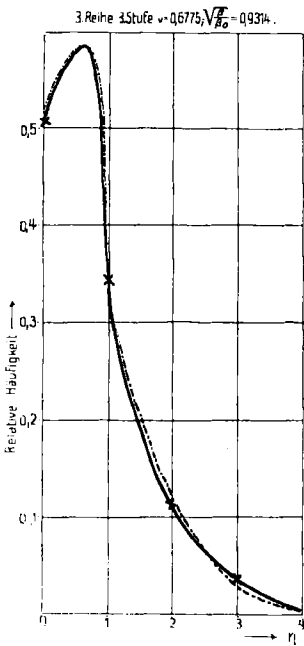


Fig. 8.

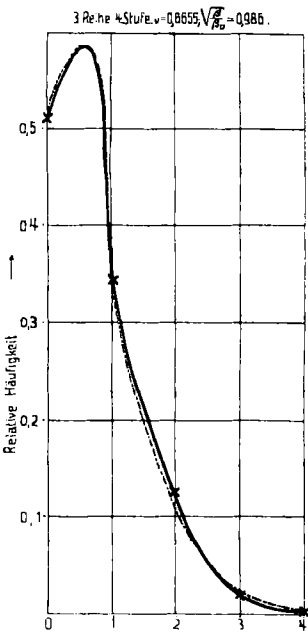


Fig. 9.

Im vorliegenden Fall ist  $\lambda = 1$ , da  $\nu = 1.778$  war. Wird  $\nu < 1$ , so wird  $\lambda = 0$  und mithin

$$[\bar{\delta}] = 2 \cdot e^{-\nu}.$$

Die Zahlen für  $[\bar{\delta}]_{\text{beobachtet}}$  und  $[\bar{\delta}]_{\text{berechnet}}$  sind in Tabelle 1 Kolonne 7 und 8 eingetragen.

Das Verhältnis  $\frac{[\bar{\delta}]_{\text{beobachtet}}}{[\bar{\delta}]_{\text{berechnet}}}$  stellt dann ohne weiteres die

Größe  $\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$  dar. Im vorliegenden Falle ist sie 0.886 (Tabelle 1 Kolonne 9). Da bei Gültigkeit der Gasgesetze an Stelle dieser Zahl der Wert Eins herauskommen müßte, so ist ersichtlich, daß in vorliegendem Falle bereits eine beträchtliche Abweichung der Teilchen des dispersen Systems vom idealen Gaszustand stattfindet.

Um zu prüfen, ob die Abweichungen der Teilchenzahl von  $\nu$  im positiven wie im negativen Sinne sich, wie es die Theorie verlangt, im Mittel (nicht im Durchschnitt!) zu 0 aufheben, kann man auch ein  $\delta$ -mittel ( $\delta_m$  in Tabelle 1 Kolonne 10) aus den Produkten  $(n-\nu) \cdot m$  berechnen, wenn man berücksichtigt, daß die Abweichungen  $\delta$  für  $n=0$  und  $n=1$  negative Werte besitzen, die von  $n=2$  ab jedoch positive. Man findet dann z. B. in Reihe 1 (Tabelle 1) als Summe der Größen  $(n-\nu) \cdot m$  die Zahl  $-0.3$  und für  $\delta_m$  den Betrag  $-0.000211$ . Diese Zahl bildet einen Maßstab für die Richtigkeit der ganzen theoretischen Überlegung und der Sorgfalt der Beobachtungen.

### Versuchsergebnisse.

Die Gesamtheit unserer Beobachtungen ist in den Tabellen 1—6 wiedergegeben, und ferner sind die den Kolonnen 5 und 6 entsprechenden Kurven in den Figg. 4—9 gezeichnet. Es entspricht Tabelle 1 der Beobachtungsreihe I, Tabelle 2 der Reihe II, Tabelle 3, 4, 5, 6 der vierstufigen Reihe III (1.—4. Stufe). Endlich sind die Resultate dieser Beobachtungsreihen in Tabelle 7 zusammengefaßt. In dieser Tabelle sind die Beobachtungsreihen nach fallenden  $\nu$  angeordnet. Das Resultat unserer Untersuchungen an Rauchteilchen läßt sich am besten aus dieser Zusammenstellung erkennen. Man sieht, wie mit fallender mittlerer Teilchenzahl (im Raumelement  $v$ ) der Wert  $\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$  sich mehr und mehr der Einheit

Tabelle 2.

Reihe II.

$n$	Zahl der		$\nu$	Relative Häufigkeit		[ $\delta$ ]		$\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$	$\delta_m$
	Beob.	Teilchen		beob.	ber.	beob.	ber.		
0	462	0	1.133	0.308	0.322	0.7001	0.7298	0.959	-0.000883
1	539	539		0.359	0.365				
2	363	726		0.242	0.207				
3	114	342		0.076	0.078				
4	18	72		0.012	0.022				
5	4	20		0.003	0.005				
$\Sigma$	1500	1699		1.000	0.999				

Tabelle 3.  
Reihe III, 1. Stufe.

n	Zahl der		$\nu$	Relative Häufigkeit		[ $\delta$ ]		$\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$	$\delta_m$
	Beob.	Teilchen		beob.	ber.	beob.	ber.		
0	364	0	1.597	0.1820	0.2029	0.5763	0.6473	0.8904	+0.00307
1	569	569		0.2845	0.3237				
2	664	1328		0.3320	0.2581				
3	323	969		0.1615	0.1372				
4	72	288		0.0360	0.0547				
5	7	35		0.0035	0.0175				
6	1	6		0.0005	0.0046				
$\Sigma$	2000	3195		1.0000	0.9987				

Tabelle 4.  
Reihe III, 2. Stufe.

n	Zahl der		$\nu$	Relative Häufigkeit		[ $\delta$ ]		$\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$	$\delta_m$
	Beob.	Teilchen		beob.	ber.	beob.	ber.		
0	557	0	1.097	0.2785	0.3339	0.6316	0.7325	0.8623	+0.000456
1	839	839		0.4195	0.3663				
2	476	952		0.2380	0.2014				
3	110	330		0.0550	0.0735				
4	17	68		0.0085	0.0202				
5	1	5		0.0005	0.0044				
$\Sigma$	2000	2194		1.0000	0.9997				

Tabelle 5.  
Reihe III, 3. Stufe.

n	Zahl der		$\nu$	Relative Häufigkeit		[ $\delta$ ]		$\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$	$\delta_m$
	Beob.	Teilchen		beob.	ber.	beob.	ber.		
0	1020	0	0.6775	0.5100	0.5079	0.9461	1.0158	0.9314	-0.000074
1	687	687		0.3435	0.3441				
2	219	438		0.1095	0.1165				
3	66	198		0.0330	0.0263				
4	8	32		0.0040	0.0045				
$\Sigma$	2000	1355		1.0000	0.9993				

Tabelle 6.  
Reihe III, 4. Stufe.

n	Zahl der		$\nu$	Relative Häufigkeit		[ $\delta$ ]		$\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$	$\delta_m$
	Beob.	Teilchen		beob.	ber.	beob.	ber.		
0	1014	0	0.6655	0.507	0.514	1.0140	1.0281	0.986	0
1	686	686		0.343	0.342				
2	258	516		0.129	0.114				
3	39	117		0.020	0.025				
4	3	12		0.002	0.004				
$\Sigma$	2000	1331		1.001	0.999				



Tabelle 7.

Reihe	Gesamtzahl der		$\nu$	$[\delta]$		$\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$	Gesamtzahl d. Zählungen
	Beob.	Teilchen		beob.	ber.		
I	800	1422	1.778	0.533	0.602	0.886	1535
III <sub>1</sub>	2000	3195	1.597	0.5763	0.6473	0.8904	3559
II	1500	1699	1.133	0.7001	0.7298	0.959	2161
III <sub>2</sub>	2000	2194	1.097	0.6316	0.7325	0.8623	2751
III <sub>3</sub>	2000	1355	0.6775	0.9461	1.0158	0.9314	2375
III <sub>4</sub>	2000	1331	0.6655	1.0140	1.0281	0.986	2345
$\Sigma$	10300	11196					14726

nähert. Hierdurch ist nach der Theorie von SMOLUCHOWSKI erwiesen, daß in verdünntem Rauche die Gasgesetze mehr und mehr Gültigkeit haben, daß mit anderen Worten Rauchteilchen bei steigender Verdünnung sich dem Verhalten der idealen Gase nähern, umgekehrt bei steigender Konzentration. Dieses Ergebnis steht in Analogie zu den Versuchen von SVEDBERG an flüssigen dispersen Systemen. Allerdings macht ARNE WESTGREN<sup>1</sup> darauf aufmerksam daß diese Abweichungen außerdem noch von dem dämpfenden Einfluß hydrodynamischer Kräfte abhängig sein könnten, doch beziehen sich seine Erörterungen in erster Linie auf flüssige disperse Systeme. Schon SMOLUCHOWSKI<sup>2</sup> hat, worauf auch WESTGREN aufmerksam macht, bemerkt, daß man die Analogie zwischen Gas-molekeln und suspendierten Teilchen nicht zu weit treiben dürfe, da die Art der Bewegung doch erheblich verschieden ist, und daß infolge des flüssigen Zwischenmediums hydrodynamische Fernkräfte auftreten müssen. Bei den von uns untersuchten Rauchteilchen müssen diese Kräfte wohl wesentlich geringer angenommen werden und demgemäß wird man nach anderen Ursachen suchen müssen, welche die Abweichungen vom Gasgesetze erklären. Wie schon SMOLUCHOWSKI aufmerksam macht, kann die Abweichung von den Gasgesetzen bei derartigen Teilchen nicht von der Größe  $b$  der VAN DER WAALSSchen Gasgleichung herrühren, da das Eigenvolumen der Teilchen nur ganz unerheblichen Einfluß haben müßte, weil die Entfernung der Teilchen im Verhältnis zu ihrem Volumen noch immer recht groß ist. SMOLUCHOWSKI zieht zur Erklärung dieses Verhaltens abstoßende Kräfte kapillarer, vielleicht auch elektrischer Natur heran, die bei der Annäherung der Teilchen wirksam werden.

<sup>1</sup> Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, Stockholm 1913, Bd. 9, Nr. 5.

<sup>2</sup> Physikal. Zeitschr. 13 (1912), 1073.

### **Zusammenfassung.**

1. Die kinematographische Methode wurde zur Erforschung der örtlichen Verteilung von Teilchen disperser Systeme (Rauchteilchen) zum ersten Male quantitativ angewendet.

2. Zählmethoden an Films wurden ausgebildet.

3. Es wurde an Hand der SMOLUCHOWSKISCHEN Formeln und der aus den Zählungen sich ergebenden Zahlenreihen die Gültigkeit der Gasgesetze für ein gasförmiges disperses System (Rauchteilchen) geprüft.

4. Es hat sich gezeigt, daß bei diesem dispersen System in konzentriertem Zustand die Abweichungen von den Gasgesetzen recht erhebliche sind, daß aber bei hinreichender Verdünnung die Gasgesetze praktisch erreicht werden.

---

Die vorstehende Arbeit wurde im Wintersemester 1913/14 von uns ausgeführt und vollendet. Die Herrn Prof. Dr. LUDWIG EDINGER und Geheimrat Dr. LEO GANS haben sie durch die Stiftung des Ultramikroskopes und des Kinematographen an das dem Einen von uns unterstehende Institut ermöglicht. Es ist uns eine angenehme Pflicht den Stiftern unsern Dank auch an dieser Stelle zum Ausdruck zu bringen.

*Frankfurt a/M., Institut f. physik. Chemie des Physikalischen Vereins.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1914.