

ZFa

OSTWALD'S KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

Nr. 207

Nr. 6.95

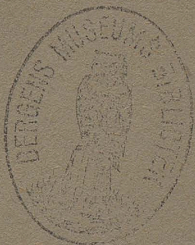
TOP 22-

Nr. 6.95

ABHANDLUNGEN ÜBER
DIE BROWNSCHE BEWEGUNG
UND VERWANDTE ERSCHEINUNGEN

VON

M. v. SMOLUCHOWSKI



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

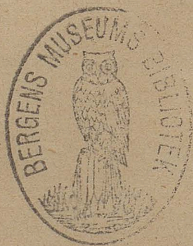
IX

OSTWALD'S KLASSIKER DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

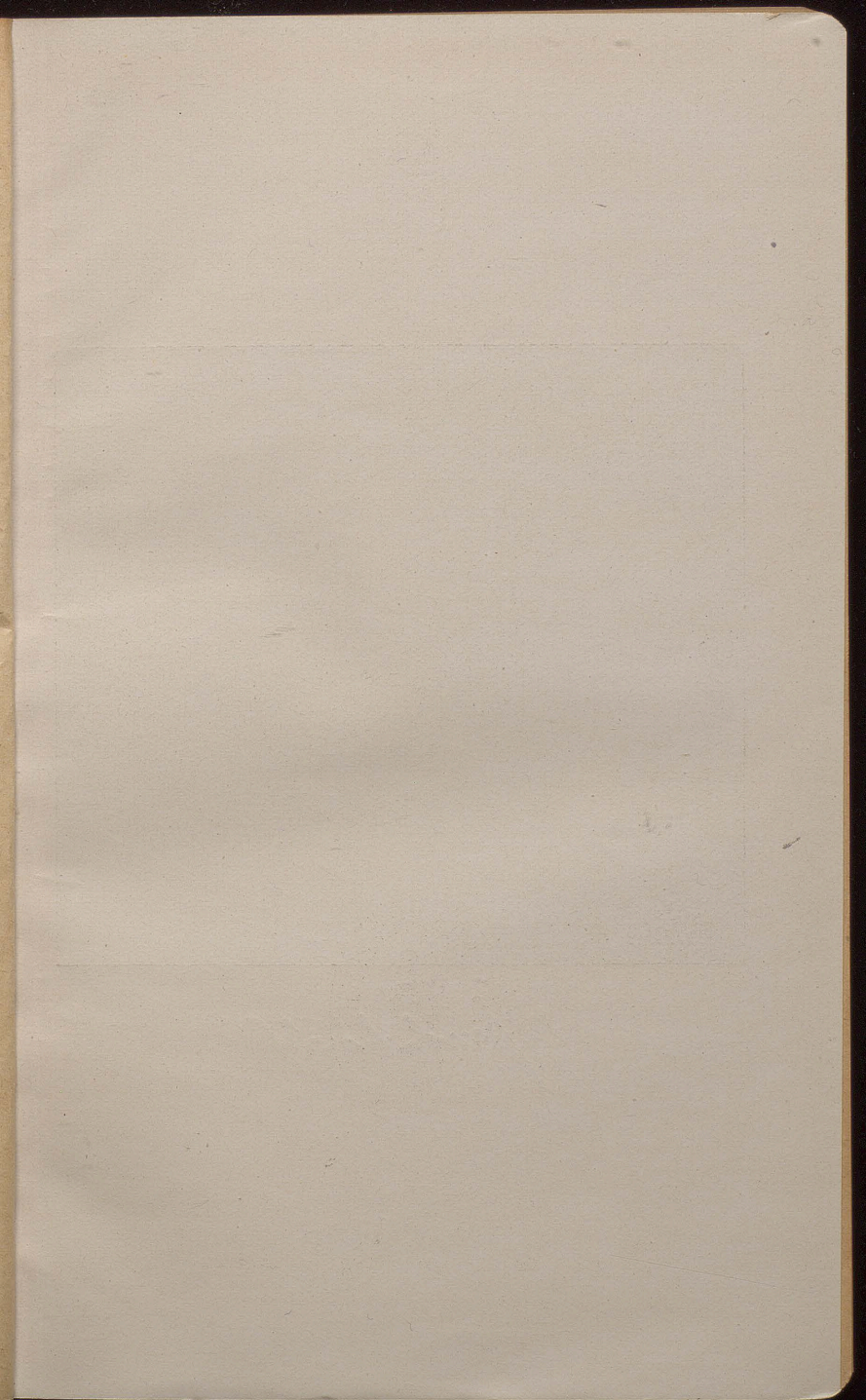
begründet von
WILHELM OSTWALD

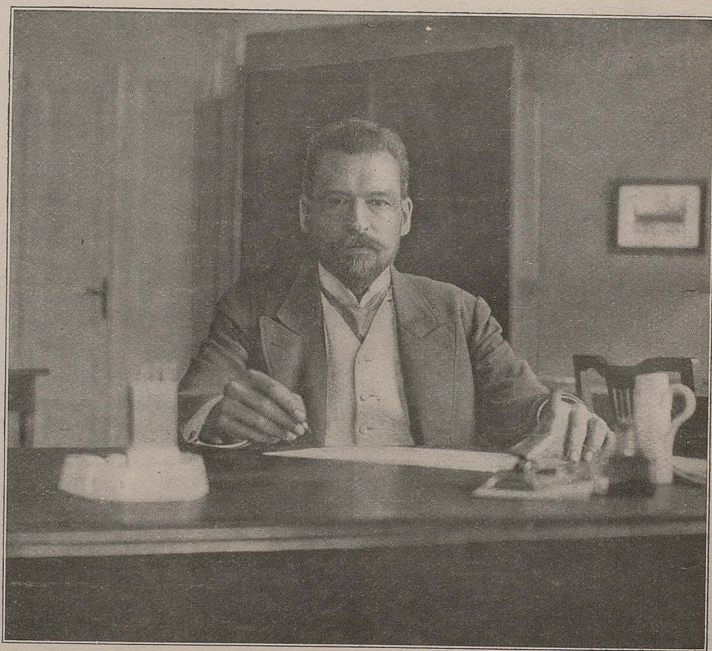
fortgeführt von
A. v. OETTINGEN

Neu herausgegeben von
WOLFGANG OSTWALD



1923
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG





M. Smolchowski

ABHANDLUNGEN ÜBER
DIE BROWNSCHE BEWEGUNG
UND VERWANDTE ERSCHEINUNGEN

von

M. v. SMOLUCHOWSKI

Herausgegeben von
R. FÜRTH-PRAG

Mit einem Bildnis
und 4 Textfiguren

1923

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

Okl. 207.

53305

Printed in Germany

Inhalt.

	Seite
Vorwort	VII
I. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen	1
II. Einige Beispiele Brownscher Molekularbewegung unter Einfluß äußerer Kräfte	25
III. Studien über Molekularstatistik von Emulsionen und deren Zusammenhang mit der Brownschen Bewegung	40
IV. Ueber „durchschnittliche maximale Abweichungen“ bei Brownscher Molekularbewegung und Brillouins Diffusionsversuche	61
V. Molekulartheoretische Studien über Umkehr thermodynamisch irreversibler Vorgänge und über Wiederkehr abnormaler Zustände	73
VI. Notiz über die Berechnung der Brownschen Molekularbewegung bei der Ehrenhaft-Millikanschen Versuchsanordnung	98
VII. Ueber Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung	106
Anmerkungen	115

Vorwort.

Marian von Smoluchowski wurde am 28. Mai 1872 in Vorderbrühl bei Wien als Sohn eines hohen österreichischen Hofbeamten geboren. Er besuchte in Wien das „Theresianum“ und später die Universität in den Jahren 1890 bis 1894, wo er unter Stephan Exner u. a. Physik studierte. Mit Ludwig Boltzmann, dessen geistiger Nachfolger später Smoluchowski werden sollte, kam er in keine persönliche Berührung. 1894 promovierte er „sub auspiciis imperatoris“ und begab sich zu seiner weiteren Ausbildung ins Ausland; er arbeitete 1895/96 in Paris unter Lipmann über Wärmestrahlung, 1896/97 in Glasgow unter Lord Kelvin über Radioaktivität, und 1897 in Berlin unter Warburg. 1898 habilitierte er sich an der Wiener Universität für Physik. Ein Jahr darauf ging er nach Lemberg; 1900 wurde er an der dortigen Universität zum außerordentlichen Professor der theoretischen Physik ernannt, welche Stellung er bis zu seiner Berufung nach Krakau 1913 bekleidete. In diese Zeit fallen seine grundlegenden Arbeiten über kinetische Gastheorie, die er im Sinne Boltzmanns weiter ausbaute. Die wichtigsten hiermit zusammenhängenden Entdeckungen sind die der spontanen Dichteschwankungen in Gasen und der damit zum ersten Male richtig gedeuteten kritischen Opaleszenzerscheinungen bei Gasen und Flüssigkeitsgemischen; ferner die Theorie der Wärmeleitung in verdünnten Gasen und des Temperatursprunges an der Grenze Gas und feste Wand. Auch die ersten Arbeiten über die Brownsche Bewegung, die mit diesen Fragen in innigem Zusammenhange stehen, fallen in diese Zeit, gleichzeitig mit und unabhängig von Einsteins Arbeiten auf diesem Gebiet. Auf dem Wolfskehl-Kongreß in Göttingen 1913 tritt er auch schon in vollkommener Klarheit mit seinen Anschauungen über die Gültigkeitsgrenzen des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik hervor, die heute Allgemeingut der Wissenschaft geworden sind. Auch seine Arbeiten über den Mechanismus der elektrischen Kataphorese und verwandter Erscheinungen fallen in diese Zeit. 1913 übernahm er in Krakau die Lehrkanzel für Experimentalphysik. Zum Teile dort und zum Teile in Wien baute er in den nächsten Jahren die Theorie

der Brownschen Bewegung aus und beseitigte endgültig die scheinbare Unverträglichkeit zwischen der prinzipiellen Reversibilität der mechanischen und der Irreversibilität der thermodynamischen Vorgänge. In einer experimentellen Arbeit bewies er die Richtigkeit der Lord R a y l e i g h schen Theorie vom Himmelsblau, als letzte große Arbeit entstand eine umfassende Theorie der Koagulation von Kolloiden. Am 25. September 1917 starb er in Krakau als Opfer einer Dysenterieepidemie.

I.

[756] Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen.

Von M. von Smoluchowski.

Aus den Annalen der Physik, Band 21, 1906, Seite 756—780.
(Bearbeitet nach einer am 9. Juli 1906 der Krakauer Akademie vorgelegten und demnächst in den *Bullet. Int. Crac.* erscheinenden Abhandlung.)

§ 1. Die vielumstrittene Frage nach dem Wesen der von dem Botaniker Robert Brown 1827 entdeckten Bewegungserscheinungen, welche an mikroskopisch kleinen, in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen auftreten, ist neuerdings durch zwei theoretische Arbeiten von Einstein¹⁾ wieder in Anregung gebracht worden. Die Ergebnisse derselben stimmen nun vollkommen mit einigen Resultaten überein, welche ich vor mehreren Jahren in Verfolgung eines ganz verschiedenen Gedankenganges erhalten hatte, und welche ich seither als gewichtiges Argument für die kinetische Natur dieses Phänomens ansehe. Obwohl es mir bisher nicht möglich war, eine experimentelle Prüfung der Konsequenzen dieser Anschauungsweise vorzunehmen, was ich ursprünglich zu tun beabsichtigte, habe ich mich doch entschlossen, jene Ueberlegungen nunmehr zu veröffentlichen, da ich damit zur Klärung der Ansichten über diesen interessanten Gegenstand beizutragen hoffe, insbesondere da mir meine Methode direkter, einfacher und darum auch überzeugender zu sein scheint, als jene Einsteins.

Dem Mangel einer direkten experimentellen Verifikation suche ich teilweise wenigstens durch eine zusammenfassende Uebersicht der bisher bekannten Versuchsergebnisse abzuhefen, welche im Verein mit einer kritischen Analyse der verschiedenen Erklärungsversuche deutliche Hinweise darauf zu geben scheint, daß das Brownsche Phänomen in der Tat

¹⁾ A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, 17, p. 549, 1905; 19, p. 371, 1906.
Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 199 A. Einstein, „Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung“, S. 3—25.

mit den theoretisch vorauszusehenden Molekularbewegungen identisch ist. Den Schluß bilden einige Bemerkungen über die Suspensionen [757] (Pseudolösungen), welche mit diesem Gegenstand im Zusammenhange stehen.

I^[1].

§ 2. Die bisherigen experimentellen Arbeiten¹⁾ über die Brownschen Bewegungen geben vor allem Anlaß zu Folgerungen negativer Natur, d. i. indem verschiedene Erklärungsarten ausgeschlossen werden, welche von vornherein als möglich erscheinen.

Die nachstehenden Tatsachen kann man wohl als erwiesen betrachten:

Die Allgemeinheit des Brownschen Phänomens. — Eine außerordentliche Menge der verschiedenartigsten Substanzen wurde im pulverisierten Zustande, in Flüssigkeiten suspendiert, untersucht (insbesondere durch Brown, Wiener, Cantoni, Gouy) und bei allen wurden jene Bewegungen konstatiert, wenn die Teilchen genügend klein waren. Ganz dasselbe gilt auch von mikroskopisch kleinen Tröpfchen und Gasbläschen (z. B. in den mit Flüssigkeit erfüllten Hohlräumen gewisser Mineralien). Gouy sagt: „Le point le plus important est la généralité du phénomène; des milliers de particules ont été examinées, et dans aucun cas un n'a vu une particule en suspension qui n'offrit pas le mouvement habituel . . .“

Die Bewegungsgeschwindigkeit ist desto größer, je kleiner der Durchmesser s der Teilchen ist. Für $s > 0.004$ mm ist [758] die Bewegung kaum wahrnehmbar, während sie an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit außerordentlich lebhaft ist. Abgesehen von einigen rohen Angaben

¹⁾ Die hierbei benutzten Quellen sind in der folgenden Literaturzusammenstellung enthalten: R. Brown, Pogg. Ann., 14, p. 294, 1828; Cantoni, Nuovo Cimento, 27, p. 156, 1867; Rendic. J. Lomb., 1, p. 56, 1868; 22, p. 152, 1889; Dancser, Proc. Manch. Soc., 9, p. 82, 1869; Felix Exner, Ann. d. Phys., 2, p. 843, 1900; Sigmund Exner, Wiener Sitzungsber., 56, p. 116, 1867; G. Gouy, Journ. d. Phys., 7, p. 561, 1888; Compt. rend., 1090, 102, 1889; Jevons, Proc. Manch. Soc., 9, p. 78, 1869; F. Kolacek, Beibl., 13, p. 877, 1889; K. Maltézos, Compt. rend., 121, p. 303, 1895; Ann. de chim. et phys., 1, p. 559, 1894; Meade Bauche, Proc. Amer. Phil. Soc., 33, 1894; Chem. News, 71, p. 47, 1895; G. van der Mensbrugghe, Pogg. Ann., 133, p. 323, 1869; Muncke, Pogg. Ann., 17, p. 159, 1829; A. E. Nägeli, Münch. Sitzungsber., 1879, p. 389; G. Quincke, Naturf. Vers. Düsseldorf, 1898, p. 28; Beibl., 23, p. 934, 1898; F. Raehlmann, Phys. Zeitschr., 4, p. 884, 1903; Regnaud, Journ. d. pharm. (3), 34, p. 141, 1857; Fr. Schultze, Pogg. Ann., 129, p. 366, 1866; W. V. Spring, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 19, p. 204, 1900; O. Wiener, Pogg. Ann., 118, p. 79, 1863.

Wieners scheinen absolute Messungen nur von Felix Exner ausgeführt worden zu sein, welcher für Wasser von der Temp. 23° fand:

$$\begin{array}{lll} s = 0,00013 & 0,00009 & 0,00004 \text{ cm} \\ v = 0,00027 & 0,00033 & 0,00038 \text{ cm/sec.} \end{array}$$

Bezüglich des Einflusses der Substanz finden wir dagegen bei verschiedenen Beobachtern widersprechende Angaben. Gouy und ähnlich auch Jevons sagen, daß Teilchen von bestimmter Größe wenig verschiedene Geschwindigkeit aufweisen, gleichgültig aus welcher Substanz sie bestehen, und ob sie fest, flüssig oder gasförmig sind, während z. B. Cantoni behauptet, daß auch die chemische Natur der Substanz von Einfluß ist (Ag soll sich rascher bewegen als *Fe*, *Pt* rascher als *Pb* und dergl.). Hierbei mag vielleicht der Umstand mitspielen, daß sich verschiedene Substanzen nicht gleich gut pulverisieren lassen. Jedenfalls scheint der Einfluß der Substanz der Teilchen wenig augenfällig zu sein.

Unbestritten existiert jedoch eine deutliche Abhängigkeit von der Art des flüssigen Mediums, und zwar von dessen Zähigkeit: die Bewegungen sind am lebhaftesten in Wasser und Flüssigkeiten von großer Fluidität, geringer in zähen Flüssigkeiten und ganz verschwindend in sirupartigen, wie Oel, Glycerin, Schwefelsäure. Sie werden jedoch deutlich sichtbar, wenn das Glycerin bis auf 50° erwärmt wird (S. Exner), wobei dessen Zähigkeit sehr abnimmt. Cantoni behauptet, daß Alkohol, Benzin und Aether weniger aktiv sind als Wasser, während nach Mücke gerade Alkohol am wirksamsten sein soll.

§ 3. Im Zusammenhang mit der Allgemeinheit dieser Erscheinungen ist deren zeitliche Unveränderlichkeit. Fast alle Beobachter betonen diesen Umstand; solange die Teilchen in der Flüssigkeit schweben, dauert die Bewegung unverändert fort, nur bei denen hört sie auf, welche sich am Boden oder an den Wänden des Gefäßes festgesetzt haben. Aus letzterem Grunde kann man leichter längere Zeit die Bewegung solcher Teilchen verfolgen, welche ungefähr gleiche Dichte haben wie die umgebende Flüssigkeit (Mastix, Gummigutt), als schwerer [759] Substanzen, welche sich rasch absetzen, und auf demselben Grunde beruht (Maltezos, Gouy, Spring) die scheinbare Störung der Bewegung durch Zusatz von Salzlösung (Jevons), welche bekanntlich die Sedimentation der Teilchen bewirkt.

Cantoni beobachtete ein zwischen Deckgläschen in

Paraffin eingebettetes Präparat während eines ganzen Jahres, ohne ein Nachlassen der Bewegung konstatieren zu können¹⁾.

§ 4. Sehr charakteristisch ist die Unabhangigkeit dieser Phänomene von äußeren Umständen. Die verschiedenartigsten Agentien erwiesen sich als vollständig einflußlos. Man mag die Flüssigkeit mit einem Deckgläschen bedecken, um die Verdampfung zu verhindern (Wiener, Cantoni, Gouy, Exner u. a.), oder sie in einem Bade von gleichmäßiger Temperatur (Gouy) oder an einem erschütterungsfreien Orte (Exner, Gouy) aufstellen, man kann sie wochenlang im Dunkeln aufbewahren (Meade Bache), stundenlang kochen (Maltezos), man kann die Wärmestrahlen aus dem einfallenden Lichte ausschalten, dessen Farbe ändern oder dessen Intensität im Verhältnis von 1000:1 vermindern (Gouy) — alles dies ist ohne Einfluß.

Nur insofern bringt intensive Beleuchtung eine Veränderung hervor, als sie mit der Zeit die Temperatur der Flüssigkeit erhöht, womit eine Erhöhung der Beweglichkeit verbunden ist (Exner), insbesondere bei sehr zähen Flüssigkeiten, bei denen die Zähigkeit mit der Erwärmung stark abnimmt. F. Exner hat in einem Falle (für Wasser) eine Vermehrung von $v = 0,00032$ cm/sec bei 20° auf 0,00051 bei 71° konstatiert.

§ 5. Hinsichtlich der Erklärung der Brownschen Bewegung folgt vor allem aus § 4 die Unhaltbarkeit jener Theorien, welche eine äußere Energiequelle annehmen, so insbesondere auch jener Vermutung, welche sich zuerst aufdrängt: daß man es hier mit Konvektionsströmen zu tun habe, welche durch Temperaturungleichheiten verursacht werden. Die Unzulässigkeit dieser letzteren Erklärung folgt auch außerdem aus einfachen Erwägungen anderer Art. So müßten die Bewegungen in Wasser bei der Temperatur 4° ganz aufhören, während sie [760] in Wirklichkeit bis zum Eispunkt in wenig verminderter Stärke andauern (Meade Bache). Die Verminderung der Dicke der Flüssigkeitsschichte bis auf einen geringen Bruchteil eines Millimeters durch Auflegen eines Deckglases müßte die Beweglichkeit ungemein vermindern, wovon sich keine Spur zeigt. Eine Ueberschlagsrechnung zeigt, daß in diesem Falle ein Temperaturgefälle von der Größenordnung 100000° auf 1 cm er-

¹⁾ Zusatz von Gelatine hindert die Bewegungen, was auf deren Zähigkeit (Wabenstruktur, Bütschli) beruhen dürfte. Aehnlich (Einfluß von Schaumwänden usw.) dürften sich einige analoge Beobachtungen Quinckes erklären.

forderlich wäre, um Konvektionsströme von der beobachteten Geschwindigkeit zu erzeugen. Gewiß treten in Gefäßen von größeren Dimensionen auch solche Ströme auf, aber die durch dieselben hervorgerufenen, einer größeren Anzahl von Teilchen gemeinsamen Bewegungen sind von den unregelmäßigen, zitternden Brownschen Bewegungen ganz verschieden.

Es sei noch bemerkt, daß die maximale, in der Umgebung eines kugelförmigen, vollkommen schwarzen, der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzten Teilchens auftretenden Temperaturdifferenzen einen Bruchteil des Koeffizienten $ca/k=1/300^{\circ}$ (unter der Annahme: Strahlungsintensität $c=1/30$, Radius $a=10^{-4}$ cm, Wärmeleitungsfähigkeit $k=10^{-3}$ (Wasser) betragen[2]. Dies genügt wohl im Verein mit dem vorher Gesagten, um die Unmöglichkeit der Regnaultschen Erklärung auf Grund des Entstehens von Konvektionsströmen in der Umgebung eines jeden Teilchens infolge Absorption der Strahlung an seiner Oberfläche darzutun.

Die Unabhängigkeit des Brownschen Phänomens von der Beleuchtungsintensität spricht auch gegen Koláčeks und Quinckes Theorien, welche in demselben ein Analogon zu den Radiometerbewegungen, bzw. zu den verschiedenen von Quincke untersuchten Erscheinungen periodischer Kapillarbewegungen erblicken. Ueberhaupt scheint es schwer verständlich, wie eine kontinuierliche Bestrahlung jene von Quincke angenommenen periodischen Ausbreitungen der wärmeren über die kälteren Flüssigkeitsschichten an der Oberfläche jener Teilchen hervorrufen soll, und wie zwischen dem nur in gewissen Fällen auftretenden außergewöhnlichen Phänomen der periodischen Kapillarbewegung (Oel in Seifenlösung, Alkohol in Salzlösung und dergl.) und den so allgemeinen, von der Teilchensubstanz unabhängigen Brownschen Bewegungen ein innerer Zusammenhang bestehen soll. Es ist ja sehr wahr[761]scheinlich, daß eine genügend starke Bestrahlung Bewegungen hervorrufen kann, doch wären diese etwas von den Brownschen Bewegungen ganz Verschiedenes.

§ 6. Es verbleiben also nur die Theorien, welche innere Energiequellen annehmen. Von vornherein müssen wir die Hypothesen von der Existenz von gegenseitigen Abstößungskräften (Meade Bache) und von elektrischen Kräften ähnlicher Art (Jevons, Raehlmann) zurückweisen, da diese nur eine gewisse Gruppierung der Teilchen, aber nicht eine fortwährende Bewegung derselben bewirken könnten und insbesondere, da deren Wesen ein neues Rätsel darstellen würde.

Auch die Ansicht, daß man es hier mit Erscheinungen kapillarer Energie zu tun habe, ist unhaltbar. *Maltezos* nimmt an, daß geringe Verunreinigungen die Grundursache sind, welche das kapillare Gleichgewicht stören, während *Mensbrugghe* auf das Beispiel des auf Wasser tanzenden Stückes Kampher hinweist. Aber unerklärlich wäre in diesem Falle der Umstand, daß absichtliche Verunreinigungen ohne Einfluß sind, daß auch vollkommen unlösliche Substanzen (Diamant, Graphit) sich bewegen, und vor allem, daß die Bewegungen nicht mit der Zeit aufhören, wenn alles sich ausgeglichen hat. Die mikroskopisch kleinen, in Mineralien eingeschlossenen Gasbläschen müssen doch wohl den kapillaren Gleichgewichtszustand erreicht haben und trotzdem bewegen sie sich.

II.

§ 7. Wir gehen also zu den kinetischen Theorien über, welche die innere Wärmeenergie als das eigentliche Agens ansehen. Wenn man die *Brownsche* Bewegung unter dem Mikroskop beobachtet, erhält man unmittelbar den Eindruck, daß so die Bewegungen der Flüssigkeitsmoleküle aussehen müssen. Es ist das keine schwingende Bewegung und auch keine fortschreitende, sondern ein Zittern oder wie *Gouy* sagt: ein Wimmeln (*fourmillonnement*); die Teilchen beschreiben unregelmäßige Zickzackbewegungen, als ob sie infolge der zufälligen Zusammenstöße mit den Flüssigkeitsmolekülen angetrieben würden, und trotz ihrer fieberhaften Bewegung rücken sie nur langsam von der Stelle.

[762] Dies Phänomen wurde auch tatsächlich von zahlreichen Forschern (*Wiener*, *Cantoni*, *Renard*, *Boussinesq*, *Gouy*) von diesem Standpunkt aus erklärt. Dabei sind noch zwei Arten der Interpretation möglich. *Wiener* und *Gouy* nehmen an, daß innerhalb eines Bereiches von der Größenordnung $1 \mu^3$ die inneren Bewegungen der Flüssigkeit gleichgerichtet sind, und daß diese durch die Teilchen angezeigt werden, wogegen wieder *Maltezos* einwendete, daß gar kein Grund vorliege, um im Bereiche von $1 \mu^3$ einen Parallelismus der Bewegung anzunehmen, und daß diese Hypothese mit der Unabhängigkeit der Bewegungen in großen Entfernungen nicht vereinbar ist. Auf diese Ausführungen werden wir im weiteren Verlaufe noch zurückkommen, einstweilen aber werden wir die einfachste Art der kinetischen Interpretation dieser Erscheinung näher untersuchen, der zufolge die *Brownsche* Bewegung das unmittelbare Resultat der den Teilchen seitens der Flüssigkeitsmoleküle erteilten Bewegungsantriebe ist.

Diese Erklärungsweise hat N ä g e l i durch den Hinweis auf die Kleinheit der durch einen Zusammenstoß erzeugten Geschwindigkeit zu widerlegen geglaubt. So würde ein Wassermolekül einem Teilchen vom Durchmesser 10^{-4} cm (und der Dichte 1) durch einen Zusammenstoß eine Geschwindigkeit von bloß $3 \cdot 10^{-6}$ cm/sec erteilen, welche weit unter der Größenordnung der Brownschen Bewegung liegt. In Wirklichkeit kombinieren sich die aufeinanderfolgenden Bewegungsantriebe, aber N ä g e l i meint, daß sich dieselben im Mittel aufheben müssen, da sie in allen Richtungen des Raumes wirken, und daß das Endresultat nicht merklich größer sein könne.

§ 8. Dies ist derselbe Denkfehler, wie wenn ein Hazardspieler glaubte, daß er nie eine größere Summe verlieren könne, als der Einsatz für einen einzelnen Wurf beträgt. Verfolgen wir diese Analogie noch weiter. Unter Annahme gleicher Wahrscheinlichkeit für Gewinn und Verlust erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, daß innerhalb von n Würfen m günstige und $n-m$ ungünstige auftreten (also einer Summe $2m-n$), die Zahl:

$$\frac{n!}{2^n m! (n-m)!}$$

[763] Die mittlere, positive oder negative Abweichung vom Werte Null beträgt:

$$1) \quad v = 2 \sum_{m=\frac{n}{2}}^n \binom{n}{m} \frac{2m-n}{2^n} = \frac{n}{2^n} \binom{n}{\frac{n}{2}}, \quad [3]$$

was für große n übergeht in

$$2) \quad v = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}$$

Die durch einen geraden Stoß einem Teilchen M von einem Molekül m erteilte Geschwindigkeit $C = mc/M$ wird also wirklich sehr gering sein und die mittlere in die Richtung X fallende Komponente st noch ein Bruchteil davon; bedenkt man aber, daß die Kugel M in Luft 10^{16} , in Wasser 10^{20} solche Zusammenstöße pro Sekunde erleidet, welche sich in bezug auf die Bewegung in X größtenteils aufheben, aber doch noch gemäß (2) einen positiven oder negativen Ueberschuß von 10^8 oder 10^{10} aufweisen, so kommt man zum Schlusse, daß jenes Teilchen M in einer Sekunde eine Geschwindigkeit von 10^2 oder 10^4 cm/sec (in der Richtung der $+X$ oder $-X$) erhalten würde.

§ 9. Diese Rechnung zeigt den Fehler in N ä g e l i s Argumentation, aber die Anwendung des numerischen Endresultats ist ebenfalls unrichtig. In unserem Falle nämlich wird: a) der Mittelwert der durch einen Stoß verursachten Geschwindigkeitsänderung nicht konstant sein, sondern von dem Werte von C abhängen, b) die Wahrscheinlichkeit positiver und negativer Aenderungen ist nicht gleich, sondern die positiven Zuwächse werden um so unwahrscheinlicher, je größer C ist. [60]

Diese Umstände müssen einer unbegrenzten Vermehrung von C entgegenwirken, und das Endresultat, welches sich auf Grund bekannter Sätze der kinetischen Gastheorie vorsehen läßt, ist: daß die mittlere kinetische Energie der Teilchen M und der Moleküle m sich ausgleichen müssen [4]. Dies bildet nach den Sätzen von Maxwell und Boltzmann die Bedingung für den stationären Zustand, und dasselbe erhellt auch daraus, daß die Teilchen M als Moleküle einer im Medium aufgelösten, sehr vielatomigen Substanz aufgefaßt werden können, also die einem Gase von gleicher Temperatur entsprechende kinetische [764] Energie¹⁾ besitzen müssen. Die mittlere Geschwindigkeit C erhalten wir somit aus der bekannten Gasformel

$$3) \quad C = c \sqrt{\frac{m}{M}},$$

welche für ein Teilchen M der erwähnten Art eine Geschwindigkeit $C = 0,4$ cm/sec ergibt.

Wie ist nun diese Zahl mit den direkten Messungen in Einklang zu bringen, welche $c = 3 \cdot 10^{-4}$ cm ergeben haben? Dieser Widerspruch, welcher auch schon von F. Exner bemerkt worden ist, scheint auf den ersten Blick einen entscheidenden Einwand gegen die kinetische Theorie zu bilden. Und doch ist die Erklärung sehr einfach.

Jene Geschwindigkeit ist in Anbetracht der erforderlichen Mikroskopvergrößerung so groß, daß sich das Teilchen gar nicht direkt mit dem Auge verfolgen lassen würde. Das, was wir sehen, ist nur die mittlere Lage eines mit jener Geschwindigkeit sich bewegenden, aber 10^{16} bis 10^{20} mal pro Sekunde seine Bewegungsrichtung ändernden Teilchens. Sein Schwerpunkt wird einen ungemein komplizierten zickzackförmigen Weg beschreiben, dessen geradlinige Teilstrecken von viel kleinerer Größenordnung sind, als die Dimensionen des Teilchens selbst, und nur insofern als die geometrische Summe dieser Strecken im Laufe der Zeit eine gewisse merk-

¹⁾ Vgl. auch G. J ä g e r, Ann. d. Phys., 11, p. 1071, 1904.

liche Größe erlangt, bemerken wir eine Verschiebung desselben.

Außerdem muß noch ein zweiter Umstand in Betracht gezogen werden, obwohl er von geringerer Bedeutung ist, daß nämlich die direkt beobachtete Bewegung nur die Projektion einer im Raume vor sich gehenden Bewegung ist, daß also die direkten Messungsergebnisse mit einem Faktor zu multiplizieren sind, welcher sich mittels leichter Rechnung zu $4/\pi$ ergibt.

III.

§ 10. Um die theoretische Analyse weiter führen zu können, müssen wir dem Bewegungsmechanismus eine zur mathematischen Behandlung geeignete, vereinfachte Form geben. Nun wird sich die Bewegungsrichtung des Teilchens M fortwährend ändern, und in dieser Beziehung gibt es keine [765] Einschränkung, während der Absolutwert der Geschwindigkeit immer um den oben berechneten Mittelwert (3) schwanken und sich von ihm selten weit entfernen wird. Man kann also die Größe der Geschwindigkeit C als konstant, aber deren Richtung als veränderlich annehmen.

Nun folgt aus den Gesetzen des Stoßes elastischer Kugeln, daß die durch einen beliebigen Stoß erzeugte, zur Bewegungsrichtung von M senkrechte Geschwindigkeitskomponente im Mittel $\frac{3}{4} mc/M$ beträgt [5], daß also ein jeder Stoß die Bewegungsrichtung durchschnittlich um den (sehr kleinen) Winkel

$$4) \quad \varepsilon = \frac{3}{4} \frac{mc}{MC} = \frac{3}{4} \frac{C}{c}$$

ändert.

Es besteht hier ein gewisser Gegensatz zwischen der normalen Bewegung eines Gasmoleküls und dem hier betrachteten Fall einer im Vergleich zu den umgebenden Molekülen großen Masse M , denn während dort meist die (allerdings nicht genau richtige) Annahme gemacht wird, daß nach einem Stoße alle Bewegungsrichtungen gleich wahrscheinlich sind, tritt hier eine außergewöhnliche Tendenz zur Erhaltung der ursprünglichen Bewegungsrichtung (persistence of motion)¹⁾ auf [60].

Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem das Verhältnis des Radius des Teilchens M zu der mittleren Weglänge der umgebenden Moleküle $\frac{R}{\lambda}$ klein oder groß ist. Wir

¹⁾ J. H. B. A. Jeans, Phil. Mag., 8, p. 760, 1904; M. v. Smoluchowski, Bull. in Acad. Cracovie, p. 212, 1906.

wenden uns zuerst zur Unterstützung des Falles eines kleinen $\frac{R}{\lambda}$, in welchem man die Reaktion der Kugel M auf die Bewegung der umgebenden Moleküle vernachlässigen kann. Dann sind die einzelnen Zusammenstöße voneinander vollkommen unabhängige Ereignisse, also wird die durch einen jeden derselben bewirkte Änderung der Bewegungsrichtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit in irgend einer durch die momentane Bewegungsrichtung gelegten Ebene stattfinden.

§ 11. Mögen die Punkte $P_0, P_1, P_2 \dots$ in der Figur die Orte bezeichnen, in welchen der Mittelpunkt der von O

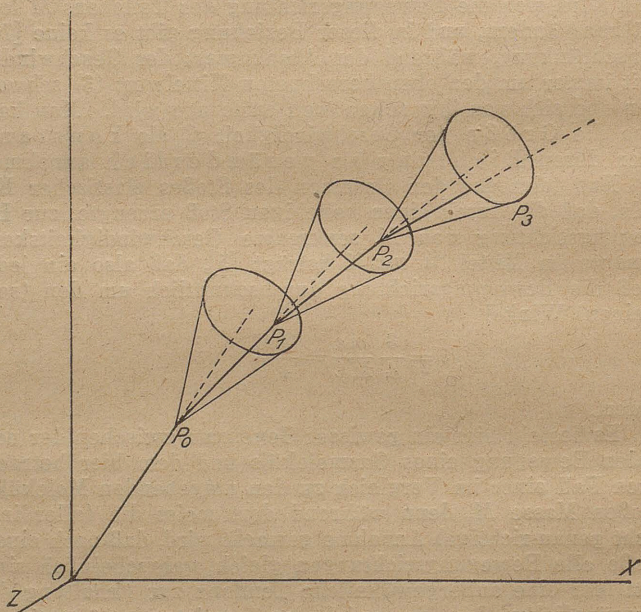


Fig. 1.

ausgehenden Kugel M sich befand, als sie die sukzessiven Stöße erfuhr [766], jedesmal ihre Bewegungsrichtung um den Winkel ε ändernd. Wir nehmen die Längen $OP_0 = P_0P_1 = P_1P_2 = \dots$ als gleich an und nennen sie die „wirkliche mittlere Weglänge l des Teilchens M “. Die Aufgabe,

welche wir uns stellen, besteht darin, das mittlere Quadrat der Entfernung OP_n , welche wir mit l bezeichnen werden, als Funktion der Länge l , des Winkels ε und der Anzahl n der Teilstrecken zu finden. Behufs Definition der in Betracht kommenden Richtungen beschreiben wir eine Einheitskugel und ziehen aus deren Mittelpunkt Gerade, parallel zu OP_0, P_0P_1, \dots , welche die Kugel in den Punkten $Q_0, Q_1 \dots$ durchstoßen. Die Winkel $XOQ_0; XOQ_1 \dots$ etc. bezeichnen wir mit $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2 \dots$ die zwischen den Ebenen XOQ_0 und $Q_0OQ_1; XOQ_1$ und $Q_1OQ_2 \dots$ eingeschlossenen Winkel mit $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ dann bestehen die Relationen:

$$\cos \alpha_n = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \alpha_{n-1} \sin \varepsilon \cos \varphi_n \quad [6]$$

und analog in bezug auf die Achsen Y, Z :

$$\cos \beta_n = \cos \beta_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \beta_{n-1} \sin \varepsilon \cos \psi_n,$$

$$\cos \gamma_n = \cos \gamma_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \gamma_{n-1} \sin \varepsilon \cos \chi_n,$$

Wenn wir die Gerade OQ_n auf der Mantelfläche des mit dem Winkel ε um die Gerade OQ_{n-1} als Achse beschriebenen Kegels verschieben, um ihre alle gleich wahrscheinlichen Lagen zu erteilen, so zeigt sich, daß $d\varphi_n = d\psi_n = d\chi_n$, da sich die Winkel $\varphi_n, \psi_n, \chi_n$ nur um Konstanten unterscheiden.

In dieser Weise erhalten wir die Mittelwerte für $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$ gemäß der Gleichung:

$$5) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha_n d\varphi = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon.$$

[767] Kehren wir nun zu unserer Aufgabe zurück. Die Definition von A ergibt:

$$6) \quad \bar{A}_n^2 = \frac{l^2}{(2\pi)^n} \int \left\{ [\cos \alpha_0 + \cos \alpha_1 + \dots + \cos \alpha_n]^2 + [\cos \beta_0 + \cos \beta_1 + \dots + \cos \beta_n]^2 + [\cos \gamma_0 + \cos \gamma_1 + \dots + \cos \gamma_n]^2 \right\} d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_n,$$

Das Integral, welches eine n -malige sukzessive Integration nach den $d\varphi_n, d\varphi_{n-1} \dots d\varphi_2, d\varphi_1$, innerhalb der Grenzen 0 und 2π bedeutet, möge mit J_n bezeichnet werden. Dann erhalten wir durch Abtrennung von $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$ von den Klammerausdrücken und durch Anwendung von (5):

$$J_n = J_{n-1} + 1 + 2 \cos \varepsilon \int \left\{ [\cos \alpha_0 + \dots + \cos \alpha_{n-1}] \cos \alpha_{n-1} + [\cos \beta_0 + \dots + \cos \beta_{n-1}] \cos \beta_{n-1} + \dots \right\} d\varphi_1 \dots d\varphi_{n-1}.$$

Das Integral der rechten Seite, welches wir mit C_{n-1} bezeichnen werden, kann durch sukzessive Integration entwickelt werden: $C_{n-1} = 1 + \cos \varepsilon C_{n-2}$,
woraus folgt:

$$7) \quad J_n = J_{n-1} + 1 + 2 \cos \varepsilon \frac{1 - \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} \varepsilon$$

und schließlich:

$$8) \quad J_n = n \frac{1 + \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} + \frac{1 - 2 \cos \varepsilon - \cos^2 \varepsilon + 2 \cos^{n+2} \varepsilon}{(1 - \cos \varepsilon)^2} \quad [7]$$

Setzen wir $\cos \varepsilon = 1 - \delta$, so nimmt dies die Form an:

$$9) \quad J_n = \frac{2n}{\delta} + 1 - n - 2 \frac{(1 - \delta)^2 - (1 - \delta)^{n+2}}{\delta^2}$$

§ 12. Nun sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Wenn n zwar eine große Zahl ist, aber so, daß $n\delta$ noch immer klein bleibt, so erhält man angenähert [8]:

$$10) \quad J_n = n^2 \text{ also } \bar{A} = nl$$

Somit ist in diesem Falle \bar{A} gleich der Länge des Zickzackweges $OP_1P_2 \dots P_n$; die Krümmung des Weges kommt soweit gar nicht in Betracht; er kann als geradlinig angesehen werden.

2. Wenn die Anzahl n der Teilstrecken wächst, so kommt noch ein Korrektionsglied dazu:

$$11) \quad \bar{A} = nl \left(1 - \frac{n\delta}{6} \right),$$

[768] das eine Verkürzung des Weges infolge seiner Krümmung bedeutet.

3. Wenn $n\delta$ sich der Einheit nähert, so ist dies nicht mehr anwendbar, und man muß auf die komplizierte Formel (9) zurückgreifen.

4. Falls aber $n\delta$ so groß ist, daß $n\delta$ eine höhere Größenordnung als die Einheit besitzt — eine Bedingung, die in allen uns interessierenden Fällen erfüllt ist —, so vereinfacht sich das Resultat in anderer Weise, infolge von:

$$\lim \cos^n \varepsilon = \lim (1 - \delta)^n = \lim \varepsilon^{-n\delta} = 0,$$

nämlich¹⁾

$$12) \quad \bar{A} = l \sqrt{\frac{2n}{\delta}}$$

¹⁾ Genau genommen, ist die hier berechnete Größe nicht der mittlere Weg, sondern die Quadratwurzel aus dem mittleren Wegquadrat. Sie sollte daher eigentlich noch mit dem Zahlenfaktor

$\sqrt{\frac{2\pi}{8}} = 1,085$ (vgl. l. c. Formel [31] und [32]) multipliziert werden,

den wir aber hier offenbar vernachlässigen können.

Dann wird also die Entfernung nicht im Verhältnis der Anzahl der Teilstrecken wachsen, sondern im Verhältnis von deren Quadratwurzel. In einer anderen Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß ein ähnliches Resultat für den von einem Gasmolekül nach einer größeren Anzahl von zufälligen Zusammenstößen mit umgebenden Molekülen gleicher Art zurückgelegten Weg besteht, und daß es als Grundlage für eine direkte Entwicklung der Diffusionstheorie benutzt werden kann [9]. In der Tat besteht ein innerer Zusammenhang zwischen der Formel (12) und der dort p. 210 abgeleiteten Formel $A = \lambda \sqrt{2\nu}$ (wo λ die mittlere freie Weglänge, ν die Anzahl der Teilstrecken bedeutet). Denn wenn wir die Bedingung $\nu \delta = 1$ als Maß einer solchen Weglänge ansehen, welche nicht mehr als geradlinig betrachtet werden kann, und deren Krümmung auffällig wird, das heißt, wenn wir uns vorstellen, daß durchschnittlich für je $\nu = \frac{1}{\delta}$ Zusammenstöße eine vollständige Richtungsänderung eintritt, so erhalten wir tatsächlich das hier abgeleitete Resultat (12), wenn wir jene Formel auf einen aus n geradlinigen Teilstrecken von der Länge l/δ zusammengesetzten Weg anwenden [769]. Die Entfernung l/δ können wir die scheinbare freie Weglänge nennen.

In diese Formel (12) substituieren wir nun:

$$13) \quad \delta = \frac{\varepsilon^2}{2} = \frac{9}{32} \left(\frac{mc}{MC} \right)^2 = \frac{9}{32} \frac{m}{M},$$

woraus folgt:

$$14) \quad A = \frac{8l}{3} \sqrt{\frac{Mn}{m}}.$$

Bei Anwendung auf den binnen einer Sekunde zurückgelegten Weg erhält man durch Einsetzen von:

$$l = \frac{C}{n} = \frac{c}{n} \sqrt{\frac{m}{M}}$$

schließlich die Endformel:

$$15) \quad A = \frac{8}{3} \frac{c}{\sqrt{n}}.$$

Es sei schon an dieser Stelle die unerwartete Folgerung hervorgehoben, daß der von einem Teilchen M zurückgelegte Weg A gar nicht von dessen Masse, sondern nur von der Art des Mediums und von der Häufigkeit der Stöße abhängt. Eine größere Masse M hat eine geringere Geschwindigkeit.

¹⁾ M. v. Smoluchowski, *Bullet. Intern. Acad. Cracovie*, p. 202, 1906

keit C , aber dafür eine größere Tendenz zur Erhaltung der Bewegungsrichtung, und diese zwei Faktoren heben sich gegenseitig auf.

§ 13. Gegen diese Berechnungsweise könnte man einwenden, daß die hier als konstant vorausgesetzte Geschwindigkeit C in Wirklichkeit veränderlich ist, und manchmal auch unter den Wert mc/M sinken muß, was jedesmal im Gegensatz zu den früheren Voraussetzungen mit einer vollständigen Richtungsänderung verbunden sein müßte. Aber offenbar könnte dies die Größenordnung des Resultats nur dann beeinflussen, falls dieses Ereignis öfters innerhalb der $1/\delta$ Stöße eintreten würde, welche einer geradlinigen Bewegung entsprechen. Man beweist aber leicht, mittels Ueberlegungen, welche denen des § 8 analog sind, oder besser mittels Benutzung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes, daß die Wahrscheinlichkeit jenes Ereignisses so gering ist, daß dessen Berücksichtigung keine wesentliche Aenderung unseres Resultats hervorrufen könnte. [10]

[770]

IV.

§ 14. Gehen wir nun zur Erwägung des zweiten im § 10 erwähnten Falles über. Wenn die Dimensionen des Teilchens M nicht viel kleiner sind als die mittlere Weglänge der umgebenden Moleküle, so können die Zusammenstöße derselben mit der Kugel M nicht mehr als ganz zufällig angesehen werden, da die der Kugel M benachbarten Schichten teilweise an der Bewegung derselben teilnehmen werden. Ihre Bewegung wird plötzlichen Richtungsänderungen der Bewegung von M entgegenwirken, wird also die Länge von A vergrößern.

Leider ist die exakte Berechnungsmethode des § 11 in diesem Falle nicht anwendbar, aber wir können in anderer, weniger exakter, aber sehr einfacher Weise zu Folgerungen über die Größe von A gelangen.

Ein mit der Anfangsgeschwindigkeit C in ein zähes Medium geworfenes Teilchen M wird eine solche Verzögerung erfahren, daß die Geschwindigkeitskomponente in der ursprünglichen Richtung gemäß der Formel [11]

$$16) \quad V = C e^{-\frac{t}{\tau}}$$

abnehmen wird, wo τ das Verhältnis der Masse M zu dem Widerstandskoeffizienten S bedeutet:

$$17) \quad \tau = \frac{M}{S}.$$

Zufolge dem in § 9 Gesagten behält das Teilchen jedoch seine kinetische Energie, falls die Größe von C der Formel (3) entspricht; das Teilchen erhält dann gleichzeitig zur ursprünglichen Richtung senkrechte Komponenten derart, daß seine resultierende Geschwindigkeit unverändert bleibt¹⁾. Als Maß des Zeitraumes, während dessen die Bewegung geradlinig vor sich geht, kann man somit die Relaxationszeit τ ansehen, und die Länge $\tau C = MC/S$ wird das Maß für die Länge des geradlinigen Weges sein.

Man kann also die Bewegung von M der Bewegung eines Gasmoleküls gleichsetzen, welches eine (scheinbare) mittlere [771] freie Weglänge $\lambda = C\tau$ besitzend, sich infolge seiner unregelmäßigen Bewegungen aus seiner Anfangslage entfernt. Für den von einem solchen Molekül innerhalb einer Sekunde zurückgelegten Weg gilt aber die im § 12 zitierte Formel $\Lambda = \lambda \sqrt{2\nu}$, aus welcher folgt:

$$\Lambda = \varphi \sqrt{2\tau} = C \sqrt{\frac{2M}{S}} = c \sqrt{\frac{2m}{S}}.$$

Die Berechnung ist offenbar nur angenähert, denn wir haben hier $C\tau$ anstatt von $C\tau(1 - e^{-1})$ gesetzt, dafür aber die am Ende der Zeit τ erlangte seitliche Verschiebung und ebenso die dabei noch bestehende Geschwindigkeitspersistenz (vgl. § 10 Anm.) nicht berücksichtigt, aber die Größenordnung des Resultats wird dadurch nicht beeinflusst.

§ 15. Zur Probe wenden wir diese Formel auf den früher berechneten Fall an. Dann kann für den Widerstand S wegen der Kleinheit des Teilchens nicht die Stokes'sche Formel benutzt werden, sondern man muß denselben direkt ermitteln. Seine Größe ergibt sich aus der Anzahl der Zusammenstöße²⁾: [12]

$$19) \quad n = NR^2 \pi c$$

und aus der durchschnittlich durch jeden derselben bewirkten Aenderung der Geschwindigkeit C , welche nach bekannten Methoden sich zu $2mC/3M$ berechnet. Hieraus folgt:

$$20) \quad S = \frac{2\pi}{3} R^2 \rho c = \frac{2}{3} m n$$

und

$$21) \quad \Lambda = c \sqrt{\frac{3}{n}}.$$

¹⁾ Dies scheint der üblichen Auffassung eines widerstehenden Mittels zu widersprechen; bei Körpern, welche zu derartigen makroskopischen Versuchen dienen, sind jedoch die Restgeschwindigkeiten C so klein, daß sich jene übrigbleibenden Bewegungen nicht konstatieren lassen.

²⁾ Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gasttheorie, 1, p. 65.

Das so erhaltene Resultat stimmt tatsächlich mit (15) überein, nur der numerische Faktor ist kleiner, was nach dem früher Gesagten erklärlich ist. Man kann jedoch eine vollständige Uebereinstimmung mit der exakten Berechnung erzielen, wenn man hier als Dauer der geradlinigen Bewegung und Weglänge

$$22) \quad \tau = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{M}{\varrho} \quad \text{und} \quad \lambda = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{MC}{\varrho}$$

annimmt.

[772] § 16. Mit Hilfe des so verbesserten Resultats:

$$23) \quad A = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} c \sqrt{\frac{m}{\varrho}}$$

nehmen wir die im vorhergehenden Abschnitt gestellte Aufgabe wieder in Angriff. Da wir nun die Dimensionen von M als groß im Vergleich zur mittleren Weglänge voraussetzen, so können wir die gewöhnliche Stokes'sche Widerstandsformel anwenden: [13]

$$24) \quad S = 6\pi\mu R,$$

woraus für die in einer Sekunde zurückgelegte Entfernung folgt:

$$25) \quad A = \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \frac{c\sqrt{m}}{\sqrt{\mu R}}.$$

Dieses Resultat ist mit dem auf vollständig verschiedenen Wege von Einstein¹⁾ abgeleiteten fast identisch; der Unterschied besteht wieder nur in dem Zahlenfaktor, welcher bei Einstein im Verhältnis $\sqrt{27/64}$ kleiner ist. Einstein berücksichtigt nicht die Möglichkeit des vorher untersuchten Falles (d. h. von Teilchen, welche klein sind im Verhältnis zu λ), aber seine Formel (II) (l. c. p. 378):

$$A = c \sqrt{\frac{2m}{\varrho}},$$

welche unserer Gleichung (17) entspricht, kann auch diesem Falle angepaßt werden, wenn man für S den in § 15 berechneten Ausdruck (19) einführt, was offenbar ein zu (15) analoges Resultat ergibt.

Ohne in eine Diskussion der von Einstein befolgten, sehr sinnreichen Methoden einzugehen, möchte ich doch be-

¹⁾ A. Einstein, l. c. p. 559 u. p. 739. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 199: A. Einstein: Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung. S. 14 und 23. Die Größe λ_r Einsteins entspricht unserem $A/\sqrt{3}$; ebenso $RT/N = mc^2/3$; k und P sind die hier mit μ , R bezeichneten Größen.

merken, daß sie auf Ueberlegungen indirekter Art beruhen, welche nicht immer ganz überzeugend erscheinen¹⁾. Jedenfalls ist die [773] Uebereinstimmung mit den hier auseinandergesetzten Methoden, welche einen direkten Einblick in den Mechanismus dieser Vorgänge gewähren, ein für beide Untersuchungen sehr erfreuliches Resultat. Der Unterschied in dem numerischen Faktor erklärt sich aus der Einführung verschiedener vereinfachender Voraussetzungen (z. B. konstantes C) und spielt in den Anwendungen natürlich gar keine Rolle. [14]

V.

§ 17. Gehen wir nun zu den Anwendungen der Gleichungen (15) und (24) über. Als einfachste Voraussetzung nehmen wir an, daß das Medium gasförmig ist. In diesem Falle geht die für ein großes λ/R gültige Formel (15) in folge (18) über in:

$$26) \quad A = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{c}{N}}$$

während für den Fall eines kleinen λ/R die Formel (24) anzuwenden ist, welche mit Rücksicht auf die Relation $\mu = \lambda c Nm/3$ [15] auch in der Form geschrieben werden kann:

$$27) \quad A = \frac{8}{3\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{c}{\lambda R N}} = \left(\frac{\sqrt{2}}{3}\right)^{3/2} \sigma \sqrt{\frac{2c}{R}}$$

wo c den Durchmesser eines Moleküls m bedeutet.

Wenn man für Luft von normaler Dichte und Temperatur die Werte einsetzt:

$$N = 4 \cdot 10^{19} [16], \quad c = 48000, \quad R = 1/2 \cdot 10^{-4},$$

so erhält man:

$$A = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

In einem gasförmigen Medium muß also wirklich eine Molekularbewegung in der Art des Brownschen Phänomens auftreten, und zwar mit merklich größerer Geschwindigkeit als die in Flüssigkeiten beobachtete Bewegung. Trotzdem dürfte es hier schwieriger sein, diese Erscheinung von den durch zufällige Störungen und durch die Schwerkraft bewirkten Bewegungen zu trennen. In dem

¹⁾ Zum Beispiel Uebertragung der Gesetze des osmotischen Druckes auf jene Teilchen und Berechnung ihrer Diffusionsgeschwindigkeit oder die Anwendung des Boltzmann'schen Satzes (über die statistische Verteilung der Zustände von Systemen, welche Potentialkräften unterworfen sind) auf den von einem Teilchen M erfahrenen Reibungswiderstand.

eben angeführten Falle würde die Geschwindigkeit des Niedersinkens gemäß der Stokesschen Formel

$$(28) \quad u = \frac{2 R g (\varrho' - \varrho)}{9 \mu}$$

[774] für $\varrho' = 1$ den Wert $u = 0,003$ cm/sec haben, das ist dreimal so viel als jene Zahl. Da jedoch das Verhältnis dieser Größen von der $2\frac{1}{2}$ -Potenz des Radius abhängt, wird schon für wenig kleinere Teilchen die Bewegung des Niedersinkens durch die Brownsche Bewegung verdeckt werden.

Es drängt sich die Frage auf, ob diese Erscheinungen in Gasen noch nicht beobachtet worden sind. Tatsächlich finden sich in der Literatur Bemerkungen, welche in dieser Weise interpretiert werden können, *Bodaszewski*¹⁾ beschreibt die tanzenden Bewegungen, welche Teilchen von Rauch, Salmiak, Säuredämpfen etc. unter dem Mikroskop aufweisen, indem er sie mit den Bröwschen Bewegungen vergleicht und als Molekularbewegungen auffaßt; und ähnliche Beobachtungen sind auch von *Lehmann*²⁾ angestellt worden. Wahrscheinlich handelt es sich wirklich um das hier untersuchte Phänomen, aber um dies vollständig zu erweisen, sind offenbar noch genauere Experimentaluntersuchungen nötig.

Es müßten dann auch die Folgerungen, welche sich aus unserer Gleichung betreffs der Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Gasdichte ergeben, verifiziert werden. Die Gleichung (24), welche innerhalb geringer Verdünnungsgrenzen gültig bleibt, verlangt die Unabhängigkeit dieser Bewegung von der Gasdichte. Bei größeren Verdünnungen kommt jedoch Gleichung (26) zur Anwendung, welche eine zur Wurzel aus der Verdünnung proportionale Vergrößerung der Bewegung ergibt, so daß die Geschwindigkeit bei einem Drucke von 1 mm schon 0,02 cm/sec beträgt. Gleichzeitig wächst aber in noch höherem Grade die Geschwindigkeit des Niedersinkens, welche bei höheren Drucken konstant ist. Denn für ein kleines R/λ wird die *Stokessche* Formel (28) ungültig, und an deren Stelle muß die aus (19) folgende Formel:

$$n = \frac{2 R \varrho' g}{\varrho c}$$

verwendet werden, welche für 1 mm Druck eine Geschwindigkeit [775] von 1,2 cm/sec ergibt³⁾. Bei Verwendung von

¹⁾ *Bodaszewski*, *Kosmos*, 7, p. 177, 188; *Beibl.*, 8, p. 488, 1882; *Dinglers Journ.*, 239, p. 325, 1882.

²⁾ *O. Lehmann*, *Molekularphysik*, 2, p. 5.

³⁾ Dies erklärt die Raschheit, mit welcher in verdünnten Gasen Staubteilchen zu Boden sinken.

kleineren Teilchen jedoch (z. B. $R = 10^{-5}$ cm) sollte sich jenes Stadium, welchem die Gleichungen (15) und (26) entsprechen, unschwer studieren lassen. [17]

§ 18. In Flüssigkeiten ist die mittlere Weglänge λ der Moleküle so klein, daß die unmittelbare Beobachtung von Teilchen, deren Dimensionen noch kleiner wären, nicht möglich ist; dort kommt also nur die Gleichung (24) in Betracht. Natürlich kann man daselbst nur eine angenäherte Anwendbarkeit derselben erwarten, da unsere Rechnung nebst anderen Vereinfachungen einige Annahmen voraussetzt, deren Berechtigung für Flüssigkeiten weniger evident ist, als für Gase, namentlich α) daß die Kapillarkräfte keine Rolle spielen β) daß die Teilchen M als absolut starre Kugeln aufgefaßt werden können. Das Ergebnis ist jedoch besser als im Hinblick auf diese Umstände und auf die Ungenauigkeit der experimentellen Angaben zu erwarten ist. Setzt man die auf Wasser von 20° und auf eine Kugel vom Durchmesser 10^{-4} cm bezüglichen Werte ein, so erhält man $\lambda = 1,8 \cdot 10^{-10}$ cm/sec; aber mit dieser Zahl lassen sich die Messungsergebnisse nicht unmittelbar vergleichen, denn die letzteren müssen in erheblichem Grade von der Geschicklichkeit abhängen, mit welcher der Beobachter die Ausbiegungen des von M zurückgelegten Weges zu verfolgen vermag. Stellen wir uns z. B. vor, daß auf photographischem Wege zwei kinematoskopische Aufnahmen hergestellt wurden, die eine mit Intervallen von je 1 Sek., die andere von $1/10$ Sek. Dann folgt aus (14), daß die mittlere Summe der an der zweiten gemessenen Distanzen im Verhältnis von $\sqrt{10}$ größer sein wird, als die Sekundenwege, welche je zehn Zickzacke abschneiden. Vielleicht ist dies auch der Grund, warum F. Exner bei Benutzung einer vollkommeneren Meßmethode größere Zahlen als Wiener erhalten hat. Ich vermute, daß das soeben angeführte Beispiel die Genauigkeitsgrenze der Exnerschen Methode charakterisiert und daß man seine Zahlen (mit Rücksicht auf § 9) durch $\sqrt{10}/4$ dividieren müsse, um den mittleren Sekundenweg zu erhalten. Der daraus [776] resultierende Wert fällt nahe mit dem hier theoretisch berechneten zusammen, so daß mithin der als Haupteinwand gegen die kinetische Theorie angeführte Widerspruch zwischen der Größenordnung des theoretischen und experimentellen Effektes einem entschieden für jene Theorie sprechenden Argument Platz macht.

Mit bekannten Tatsachen (vgl. §§ 2—4) stimmen auch die nachstehenden aus (24) sich ergebenden Folgerungen überein:

1. Die Unabhängigkeit der Bewegung von der Masse der Teilchen M , welche in unseren Gleichungen gar nicht auftritt. Es ist in der Tat eine überraschende Erscheinung, daß die verschiedensten Substanzen, Gasbläschen und Teilchen schwerer Metalle, Bewegungen derselben Größenordnung ausführen.

2. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit Abnahme der Dimensionen der Teilchen M . Gemäß der Theorie sollte sie der Quadratwurzel des Durchmessers umgekehrt proportional sein, während Exners Zahlen einer kleineren, Wieners einer höheren Potenz entsprechen. Offenbar kann man da schon aus dem Grunde keine bessere Uebereinstimmung erwarten, da ja bei so kleinen Körpern die wirklichen Dimensionen mit denen ihrer mikroskopischen Bilder nicht identisch sind (worauf auch Exner hinweist).

3. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit Temperaturerhöhung. So befinden sich die von F. Exner für die Temperatur 71° und 20° bestimmten Zahlen im Verhältnis 1,6, während die obige Gleichung gibt: 1,8.

4. Die Kleinheit der Bewegung in zähen Flüssigkeiten (vgl. § 2). Eine eingehende Verifizierung der Theorie würde natürlich noch ausführlichere und genauere Messungen erfordern, aber soweit unsere gegenwärtigen Kenntnisse reichen, sind wir wohl berechtigt, das Brownsche Phänomen als einen augenscheinlichen Beweis unserer molekularkinetischen Hypothesen anzusehen. [14]

§ 19. Es bleiben noch gewisse Einzelheiten unserer Theorie zu überlegen. So haben wir im § 7 eine andere kinetische Interpretation dieser Erscheinung erwähnt, derzufolge die Teilchen M nur als Anzeichen von inneren, innerhalb von mikroskopisch kleinen Gebieten parallel gerichteten Flüssigkeitsbewegungen aufzufassen wären. Trotz der scheinbaren Ver[777]schiedenheit stimmt diese Erklärung im Grunde mit der vorhergehenden überein, wenn sie in eine präzisere Form gebracht wird. Denn was soll man unter der Bewegung der Flüssigkeit innerhalb eines gewissen Elements verstehen? Die Bewegungen der Moleküle innerhalb desselben gehen in allen möglichen Richtungen des Raumes (mit Geschwindigkeiten von der Größenordnung $5 \cdot 10^4$ cm) vor sich; aber es gibt einen bestimmt definierten Begriff: die Bewegung des Massenmittelpunktes des Elements, und nach dieser kann man die Bewegung desselben beurteilen¹⁾. Nun läßt sich

¹⁾ Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie, 1, p. 133.

leicht nachweisen, daß die zufälligen Bewegungen einer beliebigen Anzahl von Molekülen so vor sich gehen, daß die kinetische Energie ihres Schwerpunktes gleich ist der mittleren kinetischen Energie eines einzelnen Moleküls. Der Schwerpunkt jenes Flüssigkeitselements wird sich also mit derselben Geschwindigkeit bewegen, als ob dasselbe ein selbständiges Molekül wäre, d. i. mit der in § 9 berechneten Geschwindigkeit. Daß man diese Bewegung nicht unmittelbar wahrnimmt, beruht wieder darauf, daß ihre Richtung sich fortwährend ändert, da dieselbe durch jeden Zusammenstoß mit fremden von außen kommenden Molekülen beeinflusst wird. Die gegenseitigen Zusammenstöße der inneren Moleküle sind dagegen natürlich ohne Einfluß. Somit erhält der Schwerpunkt gerade eine derartige Bewegung, wie oben auseinandergesetzt wurde. Diese Bewegung würde eine dauernde sein, falls die Moleküle jenes Elements durch ein künstliches Mittel, z. B. eine Kapillarkraft, zusammengehalten würden; wenn es sich aber um die Bewegung eines Elements einer homogenen Flüssigkeit handelt, so muß man berücksichtigen, daß jene Moleküle infolge Diffusion sich in das umgebende Medium zerstreuen werden, wodurch jene Definition gegenstandslos wird. Es ist nicht leicht, eine strenge, in diesem allgemeinen Falle anwendbare Definition zu geben; für unseren Zweck reicht es jedoch hin, provisorisch zu bemerken, daß wir den Schwerpunkt nicht auf gewisse, ein für allemal gegebene Moleküle beziehen, sondern auf jene Moleküle, welche sich augenblicklich innerhalb einer gewissen kugelförmigen, vom Schwerpunkt aus beschriebenen Fläche befinden. Auf [778] einen so definierten Punkt lassen sich alle oben gemachten Ueberlegungen übertragen. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise besteht darin, daß sie die Aufmerksamkeit auf die innerhalb der Flüssigkeit erfolgenden Bewegungen lenkt, dagegen ist die Erklärung der §§ 7—18 insofern vorzuziehen, als sie einfacher und den aktuellen Verhältnissen besser angepaßt ist. Der Einwand von Maltezos klärt sich dahin auf, daß der Parallelismus der Bewegung innerhalb kleiner Gebiete nur scheinbar ist, als eine Folge der statistischen Betrachtungsweise.

§ 20. Wenn man die kinetische Theorie des Brownschen Phänomens annimmt, braucht man sich natürlich um die Energiequelle nicht zu kümmern, da die durch innere Reibung zerstreute Energie eben aus dem inneren Wärmeinhalt der Flüssigkeit stammt. Gouy bemerkt aber, daß hier ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bestehen würde, falls man den mechanischen Effekt jener Bewegung der einzelnen Teilchen sammeln

könnte. In der Tat ist dies eine der vielen Arten, wie man Arbeit aus Wärme gewinnen könnte, falls unsere experimentellen Hilfsmittel genügend fein wären, aber sie bietet insofern ein größeres Interesse, als sie nicht so vollkommen undurchführbar erscheint, als das Abfangen einzelner Moleküle durch einen Maxwell'schen Dämon. [18]

VI.

§ 21. Das Resultat des vorhergehenden Abschnittes kann dahin zusammengefaßt werden, daß Teilchen, welche in einem flüssigen oder gasförmigen Medium schweben, sich so verhalten, als ob sie selbständige Gasmoleküle von normaler kinetischer Energie, aber von verhältnismäßig ungemein kleiner freier Weglänge (nämlich gemäß (21) $\lambda = 64/27 MC/S$) wären. Aus dieser Analogie folgt auch, daß solche Teilchen, eben infolge der Brownschen Bewegung, durch das Medium hindurchdiffundieren müssen, und für den Diffusionskoeffizienten erhalten wir gemäß der Gleichung $D = c\lambda/3^2$) den Wert:

$$30) \quad D = \frac{32}{243} \frac{m c^2}{\pi \mu R},$$

was in unserem Falle 10^{-9} beträgt. [19]

[779] Tatsächlich hat schon S. Exner eine Diffusion von Mastixemulsion durch reines Wasser hindurch beobachtet, welche auch in dem Falle eintritt, wo diese Flüssigkeiten durch Filtrierpapier getrennt waren.

Man kann hier auch den Begriff des osmotischen Druckes einführen (welchen Einstein in seiner ersten Abhandlung als Ausgangspunkt benutzt) und daraus weiter auf die Existenz einer Dampfdruckniederlegung schließen. Ein jedes hinreichend feine Pulver muß schon infolge der Kleinheit der Teilchen hygroskopisch sein; in Suspensionen müssen die Erscheinungen der Gefrierpunktserniedrigung etc. auftreten und dergl. Dies alles wird wegen der Kleinheit der Effekte geringe praktische Bedeutung haben, aber interessant ist die Tatsache, daß die Theorie in dieser Beziehung einen wesentlichen Unterschied zwischen Lösungen und Suspensionen nicht anerkennt.

§ 22. Im Zusammenhang mit dieser Erscheinung steht auch die Frage nach der Ursache der sogenannten Stabilität der Suspensionen. Auf Grund der Theorie kann man eine Stabilität in zweifachem Sinne des Wortes erwarten. Erstens

³⁾ Vgl. M. v. Smoluchowski, Bull. Int. Acad. Crac., p. 211, 1906.

müssen sich die Teilchen M im stationären Zustande unter Einfluß der Schwere infolge Brownscher Bewegung ganz so verteilen, wie es die gewöhnliche atmosphärische Druckformel angibt, d. h. ihre Anzahl N in der Höhe z wird betragen (vgl. Einstein p. 376; Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 199, A. Einstein: Arbeiten über die Theorie der Brownschen Bewegung, S. 19 f.)

$$N = N_0 e^{-\alpha z},$$

wo

$$31) \quad \alpha = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{(\rho' - \rho)g}{\mu r_0 \Theta} \approx 1,68 \cdot 10^{17} \cdot R^3 (\rho' - \rho).$$

In der Tat finden wir bei verschiedenen Autoren, mehr oder minder deutlich formuliert, die Ansicht ausgesprochen, daß die Stabilität im Zusammenhang mit der Brownschen Bewegung steht. Diese Formel beweist jedoch, daß eine dauernde Stabilität, welche man eine wirkliche nennen kann (falls die Teilchen nicht beim Anstoßen an der Wand haften bleiben), bei mikroskopisch sichtbaren Teilchen wegen der Größe des Koeffizienten α nur in Ausnahmefällen merklich sein könnte und erst bei viel kleineren Teilchen (z. B. bei Metallkolloiden $R = 10^{-6}$ cm) eine wichtigere Rolle spielen könnte.

[780] Ebenso kann, wie ich an anderer Stelle nachgewiesen habe¹⁾, ein anderer Faktor, welcher wenigstens eine scheinbare Stabilität verursachen könnte, nämlich die an der Oberfläche der Teilchen ausgebreitete elektrische Doppelschicht (Thomson, Hardy), erst bei Teilchen unterhalb der Größenordnung 10^{-6} cm sich hervorragend bemerkbar machen.

Vermutlich genügt jedoch die Flüssigkeitszähigkeit, als Ursache einer gewissen „scheinbaren“ Stabilität, um einen großen Teil der beobachteten Erscheinungen zu erklären. So folgt aus dem Stokes'schen Gesetze (28) für Mastixteilchen ($\rho' = 1,0067$) vom Durchmesser 10^{-4} cm eine Geschwindigkeit des Niedersinkens unter Einfluß der Schwere $u = 3,5 \cdot 10^{-6}$, d. i. 3 mm pro Tag, was bei den gewöhnlichen Beobachtungsmethoden zweifellos durch die unvermeidlichen Konvektionsströme verdeckt würde.

Nach alledem genügt also die bloße Kleinheit der Teilchen, um zu erklären, warum man ein Niedersinken derselben nicht beobachtet²⁾, aber eine weit schwierigere Frage

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Bull. Intern. Crac., p. 182, 1903.

²⁾ Es soll aber nicht behauptet werden, daß diese drei Arten Stabilität eine erschöpfende Erklärung des gesamten Beobachtungsmaterials geben.

ist die nach dem Mechanismus des unter gewissen Bedingungen eintretenden Zusammenballens der Teilchen, welches dann deren rasches Niedersinken veranlaßt, aber eine Erörterung dieser Frage würde den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten. [20]

Lemberg, Juli 1906.

(Eingegangen 7. September 1906.)

II.

[418] **Einige Beispiele Brownscher Molekularbewegung unter Einfluß äußerer Kräfte.**

Von M. von Smoluchowski.

(Aus dem Bulletin international de l'académie des sciences de Cracovie, Mat.-naturw. Klasse A, 1913, p. 418—434.)

Vorgelegt in der Sitzung vom 7. Juli 1913.

(§ 1.) Die bisherige Theorie der Brownschen Molekularbewegung, welche in verschiedenen Formen, aber mit übereinstimmenden Resultaten von Einstein, Smoluchowski u. a. [21] entwickelt worden ist, bezieht sich auf den durch größtmögliche Einfachheit ausgezeichneten Fall, daß auf die Teilchen, welche die Brownsche Bewegung ausführen, nur die vom umgebenden Medium stammenden molekularen Impulse, aber sonst keine äußeren Kräfte einwirken. Streng genommen, ist also diese Theorie nur dann anwendbar, wenn die Teilchen in einem vollkommen unbegrenzten, flüssigen oder gasförmigen Medium von gleicher Dichte suspendiert sind.

Im folgenden sollen dagegen einige einfache Fälle allgemeinerer Natur untersucht werden, in welchen der Einfluß äußerer, auf die Teilchen wirkender Kräfte zum Ausdruck kommt. Es wird sich zeigen, daß wir hierdurch auf interessante Illustrationen einiger allgemeiner Betrachtungen der statistischen Mechanik geführt werden.

Vorerst seien einige Hauptpunkte der üblichen Theorie kurz wiederholt, auf welche wir uns im weiteren berufen werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein von der Abszisse x_0 ausgehendes Teilchen im Verlaufe der Zeit t eine zwischen x und $x + dx$ gelegene Abszisse erreiche, ist gegeben durch die Formel:

$$1) \quad W(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx \quad [22]$$

[419] wo D den „Diffusionskoeffizienten“ der Teilchen be-

deutet, dessen Wert mit der „Beweglichkeit“ der Teilchen mittels der Beziehung zusammenhängt¹⁾.

$$2) \quad D = \frac{H \Theta}{N} \gamma.$$

Unter Beweglichkeit ist dabei der reziproke Wert des Widerstandskoeffizienten verstanden, also im Falle von kugelförmigen Teilchen in einer zähen Flüssigkeit: [13]

$$\gamma = \frac{1}{6 \pi \mu a}.$$

Aus jener Formel ergibt sich das Quadratmittel der in der Zeit t in der X -Richtung vor sich gegangenen Verschiebungen:

$$3) \quad \overline{(x - x_0)^2} = 2Dt = \frac{H \Theta}{N} \frac{t}{3 \pi \mu a}.$$

Das ist jene Formel, welche durch die Messungen von Svedberg, Perrin, Dabrowski, Chaudesaigues, Zangger, Seddig u. a. so genau bestätigt worden ist [23].

(§ 2.) Betrachten wir nun den Fall, wo das Teilchen sich in der Nähe einer unendlich ausgedehnten, ebenen Wand befindet, welche bei übermäßiger Annäherung starke abstoßende Kräfte ausübt. Es entspricht das dem Verhalten einer Glaswand gegenüber einer wässrigen Gummigutt-Emulsion, während in anderen Emulsionen Glaswände sich meistens so verhalten, als ob sie klebrig wären, indem die an die Wand stoßenden Teilchen an derselben haften bleiben [24].

Im Falle einer solchen reflektierenden Wand kommt man offenbar mittels der bekannten Spiegelbildmethode zum Ziel. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein zur Zeit $t=0$ in der Entfernung x_0 von der Wand befindliches Teilchen nach Ablauf der Zeit t eine Entfernung zwischen x und $x + dx$ einnehmen werde, wird nämlich bestimmt sein durch die Formel

$$[420] \quad 4) \quad W(x) dx = \frac{1}{2 \sqrt{\pi D t}} \left[e^{-(x-x_0)^2/4Dt} + e^{-(x+x_0)^2/4Dt} \right] dx.$$

Diese entspricht nämlich der Superposition der Brownschen Bewegung zweier Teilchen, die von dem Punkte x_0

¹⁾ Bezüglich des Zahlenkoeffizienten dieser Formeln vgl. die Bemerkung in § 5 meiner Arbeit: Phys. Zeitschr., 13, 1069, 1912; daselbst auch Literaturangaben [23].

und dessen, zur Wand symmetrisch gelegenen Spiegelbild ausgegangen sind, unter der Annahme, daß die trennende Wand nicht existiert. Da aber für $x=0$ ebenso wahrscheinlich ein Uebergang von links nach rechts erfolgt, wie in umgekehrter Richtung, so wird die Verteilung durch Einschieben der festen Wand $x=0$ nicht verändert und stellt infolgedessen die Lösung des eben in Rede stehenden Problems dar.

Die durchschnittliche, in der Zeit t erfolgte Verschiebung beträgt hiernach:

$$\overline{(x-x_0)} = \frac{x_0}{c\sqrt{\pi}} e^{-c^2} - \frac{2x_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx,$$

wo zur Abkürzung

$$\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} = c$$

gesetzt ist. Man sieht also, daß die durchschnittliche Verschiebung im Grenzfall langer Zeiten t gemäß der Formel wächst:

$$\lim \overline{(x-x_0)} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}},$$

während sie im Falle gewöhnlicher Brownscher Bewegung natürlich gleich Null bleibt, da dann positive und negative Verschiebungen gleich wahrscheinlich sind. Das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{(x-x_0)^2}$ ist dagegen im Grenzfall sehr langer Zeiten ebenso groß, wie wenn die Wand nicht anwesend wäre [25].

(§ 3.) Gehen wir nun zu dem experimentell sehr leicht realisierbaren Fall über, wo das Medium, innerhalb dessen die Brownsche Bewegung stattfindet, durch zwei parallele reflektierende Wände begrenzt ist. Dann erfüllt man die Bedingung, daß die Wände den Uebergang der Teilchen verhindern, indem man zwei unendliche [421] Reihen von Spiegelbildern superponiert. Werden die anfänglichen Entfernungen des Teilchens von den beiderseitigen Wänden mit a und b bezeichnet, so daß $a+b$ der Abstand der letzteren ist, so wird die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung

$$x - x_0 = z$$

durch die Formel gegeben [26]:

5)

$$W(z) dz = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[e^{-[2n(a+b)+z]^2/4Dt} \right]$$

$$\begin{aligned}
 & + e^{-[2n(a+b)-z]^2/4Dt} + e^{-[2n(a+b)-2b+z]^2/4Dt} \\
 & + e^{-[2n(a+b)-2a-z]^2/4Dt} \Big\} dz.
 \end{aligned}$$

Tatsächlich verifiziert man durch Integration mit passender Anordnung der Grenzen, daß

$$\int_{-a}^{+b} W(z) dz = 1.$$

ist.

Auch sieht man ohne weiteres ein, daß diese Formel für den Grenzfall:

$$\lim t = 0$$

in die gewöhnliche Formel (1) übergeht. Für den entgegengesetzten Grenzfall:

$$\lim t = \infty$$

kann man dagegen die obigen Summen durch Integrale ersetzen und gelangt so zu der Formel [27]:

$$6) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} W(z) dz = \frac{dz}{a+b}.$$

Das heißt, daß nach langer Zeitdauer der Einfluß der Anfangslage ganz verschwindet, und sämtliche Lagen innerhalb der parallelen Wände gleich wahrscheinlich sind, was ja zufolge der Natur der [422] Brownschen Bewegung von vornherein zu erwarten war. Für die mittlere Verschiebung resultiert dann der Wert:

$$z = \frac{b-a}{2}$$

und für das mittlere Verschiebungsquadrat:

$$z^2 = \frac{1}{3} \frac{a^3 + b^3}{a+b}.$$

Dabei geht die Bewegung in den zu den Wänden tangentiellen Richtungen Y, Z natürlich vollkommen im Sinne der unveränderten Formel (1) vor sich. Das gilt aber nur, falls die Größe der Teilchen verschwindend klein ist im Vergleich mit deren Abständen von den Wänden a, b ; sonst kämen noch Korrektionsglieder der Stokesschen Formel in Betracht¹⁾, welche die Rechnung sehr komplizieren würden

¹⁾ Siehe: H. A. Lorentz, Abhandlungen ü. Theor. Physik, I, p. 23 (1906); J. Stock, Bull. Acad. Cracovie, 1911, p. 18; M. v. Smoluchowski, Proc. Intern. Congress of Mathematics Cambridge, 1912, II, p. 192.

und offenbar eine gewisse Verlangsamung der Brownschen Bewegung, sowohl in normaler, wie in tangentieller Richtung, in der Nähe der Wände ergeben müßten.

(§ 4.) Der allgemeine Charakter der zwei eben besprochenen Fälle ließ sich schon von vornherein voraussehen, da ja die Brownsche Bewegung sozusagen eine mikroskopische Zerlegung des Diffusionsprozesses bildet und die Theorie der Diffusion auch den Weg zur theoretischen Behandlung der obigen Fälle weist. Vom theoretischen Standpunkt interessanter sind aber gewisse Fälle eines kontinuierlichen äußeren Kraftfeldes.

Allerdings bietet der einfachste Fall — einer konstanten Kraft — nicht viel Neues. Denn es läßt sich ohne weiteres voraussehen, daß eine solche Kraft offenbar nur eine gleichförmige Verschiebung der Mittellage des Teilchens zur Folge haben wird [28]. Zieht man beispielsweise das scheinbare Gewicht P eines Teilchens in Rechnung, so erhält man an Stelle der Formel (1):

$$7) \quad W(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-(x-x_0 + \gamma Pt)^2/4Dt} dx.$$

[723] Dabei bedeutet γ ebenso wie im § 1 die Geschwindigkeit, welche das Teilchen unter Einfluß der konstanten Kraft Eins und des Reibungswiderstandes annehmen würde, und es ist vorausgesetzt, daß die Kraft P gegen die Nullage hin gerichtet ist.

Nebstbei bemerkt, gibt dies für die mittlere Verschiebung eines Teilchens im (unbegrenzten) Schwerfeld die Formel

$$8) \quad (\overline{x-x_0})^2 = 2Dt + (\gamma Pt)^2,$$

wie auf Grund des Superpositionsprinzips von vornherein zu erwarten war [29]. Auch in diesem Falle sind für genügend kurze Zeiten die gewöhnlichen Formeln (1), (2) annähernd gültig.

(§ 5.) Nun aber wollen wir annehmen, es handle sich um Teilchen, auf welche eine, in die Nullage zurückstrebende, der Entfernung x proportionale, elastische Kraft einwirke, da sich zeigen wird, daß dieser Fall sich durch verhältnismäßige Einfachheit der Berechnung auszeichnet, aber doch neue charakteristische Züge aufweist.

Er läßt sich auch ganz leicht verwirklichen, falls man die Größe x nicht als Länge, sondern als Drehungswinkel auffaßt, und dementsprechend die drehende Brownsche Molekularbewegung untersucht. Ich habe schon an anderer Stelle darauf hingewiesen, daß die drehenden Molekularschwankun-

gen eines sehr kleinen Spiegels, der an einem Torsionsfaden aufgehängt ist, unter Umständen meßbare Größe erlangen müssen¹⁾ [30]. Bei diesem tritt eine elastische Kraft der oben erwähnten Art ins Spiel.

Vor allem möge nun eine allgemeine Funktionalgleichung abgeleitet werden, welche die zeitlichen Veränderungen der Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert und uns im späteren zur Grundlage dienen wird. Es bezeichne nämlich $W(x, x_0) dx$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein anfänglich vom Punkte x_0 ausgegangenes Teilchen nach Verlauf der Zeit t eine Abzisse

$$x \dots x + dx$$

besitze. Ein solches Teilchen muß zur Zeit (θ) irgend eine (gleiche oder verschiedene) Lage

$$a \dots a + da$$

[424] eingenommen haben, und die Bewegungen in den Zeiten θ und $t - \theta$ sind voneinander vollkommen unabhängig²⁾. Somit setzt sich $W(x, x_0)$ offenbar aus der Summe der Wahrscheinlichkeiten für irgend eine Mittellage a zusammen, von denen jede sich als Produkt zweier Wahrscheinlichkeiten darstellt: entsprechend der Verschiebung des Teilchens von x_0 bis a während der Zeit θ und der Verschiebung von a bis x während der Zeit $(t - \theta)$. Es muß also für den Fall eines beliebigen Kraftfeldes allgemein die Gleichung gelten:

$$9) \quad W(x, x_0)_t dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} W(a, x_0)_\theta W(x, a)_{t-\theta} da$$

(§ 6.) Um nun diese Gleichung auf unseren Fall anwenden zu können, berufen wir uns auf den soeben behandelten Fall, indem wir uns anstatt des Gewichtes P eine elastische Kraft

$$X = -\alpha x$$

wirkend denken. Dann wird die Verteilung von Teilchen, die zur Zeit $t = 0$ vom Punkte x_0 ausgehen, nach genügend kurzer Zeit τ ebenfalls annähernd durch die zu (7) analoge Formel

$$W(x, x_0)_\tau dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} e^{-[x - x_0 + \alpha \gamma x_0 \tau]^2 / 4 D \tau} dx$$

gegeben sein, denn das Korrektionsglied $\alpha \gamma x_0 \tau$ entspricht zwar der Annahme einer überall gleichen Kraft von dem

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr., 13, 1069, 1912, insb. § 15, 17.

²⁾ Dies beruht auf der grundsätzlich vorausgesetzten „Zufälligkeit“ der Brownschen Bewegungsimpulse.

für x_0 geltenden Betrag, aber der hieraus erwachsende Fehler ist natürlich desto geringer, je kürzer wir τ wählen, da die Teilchen sich dann desto weniger weit von x_0 entfernen.

Für genügend kleine τ nehmen wir also unter Verwendung der Abkürzung $\alpha\gamma = \beta$ an:

$$W(x, x_0)_\tau = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} e^{-[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2 / 4 D \tau}.$$

mel (9) auf die Verteilung im Zeitpunkt 2τ [31]:

[425] Daraus schließen wir unter Verwendung von For-

$$\begin{aligned} & W(x, x_0)_{2\tau} \\ = & \frac{1}{4\pi D \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\{[\alpha - x_0(1 - \beta\tau)]^2 + [x - \alpha(1 - \beta\tau)]^2\} / 4 D \tau} d\alpha \\ = & \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau} \sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}} e^{-[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2 / 4 D \tau [1 + (1 - \beta\tau)^2]}. \end{aligned}$$

In derselben Weise fortfahrend, erhält man allgemein für die Verteilung zur Zeit $t = n\tau$:

$$W(x, x_0)_{n\tau} = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau} \sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2 + \dots + (1 - \beta\tau)^{2(n-1)}}} e^{-[x - x_0(1 - \beta\tau)^n]^2 / 4 D \tau [1 + (1 - \beta\tau)^2 + \dots + (1 - \beta\tau)^{2(n-1)}]}$$

Nun ergibt der Grenzübergang:

$$n\tau = t, \quad \lim \tau = 0,$$

die gesuchte Endformel: [32]

$$10) \quad W(x, x_0) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D (1 - e^{-2\beta t})}} e^{-\beta [x - x_0 e^{-\beta t}]^2 / 2 D t [1 - e^{-2\beta t}]} dx.$$

(§ 7.) Aus dieser Formel folgt weiter durch entsprechende Integration: die durchschnittliche Entfernung von der Gleichgewichtslage, zur Zeit t :

$$11) \quad \bar{x} = x_0 e^{-\beta t}$$

der durchschnittliche Absolutwert jener Entfernung: [33]

$$12) \quad |\bar{x}| = \sqrt{\frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta\pi}}$$

das mittlere Entfernungsquadrat:

$$13) \quad x = \frac{D}{\beta} \left[1 - e^{-2\beta t} \right] + x_0^2 e^{-2\beta t}.$$

[426] Man sieht natürlich, daß die Bewegung (10) tatsächlich für kurze Zeiten mit der gewöhnlichen Brownschen Bewe-

gung (1) identisch ist. Mit zunehmender Zeit macht sich aber die elastische Kraft fühlbar, und zwar indem sie die Mittellage der Teilchen der Gleichgewichtslage $x=0$ nähert und zugleich die Art der Verteilung modifiziert, so daß der Einfluß der Anfangslage x_0 allmählich verschwindet.

Nach Ablauf einer im Vergleich zu $1/\beta$ langen Zeit stellt sich eine stationäre Verteilung her:

$$14) \quad \lim_{c \rightarrow \infty} W(x, x_0) = W(x) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi D}} e^{-\frac{\beta x^2}{2D}}$$

welche offenbar nur vom Werte des Verhältnisses β/D abhängt; dieses ist aber (siehe (2) und § 6) identisch mit:

$$\frac{\beta}{D} = \alpha \frac{N}{H\Theta};$$

also ist im Exponenten des obigen Ausdruckes die bei Verschiebung aus der Nulllage in die Lage x gegen die elastische Kraft geleistete Arbeit $\frac{1}{2} \alpha x^2$ enthalten. Es läuft dieser Spezialfall auf ein schon anderweitig bekanntes Resultat der statistischen Mechanik hinaus, demzufolge die Schwankungen eines molekularen Systems um die Gleichgewichtslage innerhalb äußerst langer Zeiten nach Maßgabe der Wahrscheinlichkeitsformel

$$15) \quad W(\lambda) d\lambda = \alpha e^{-\frac{N}{H\Theta} A_\lambda} d\lambda$$

verteilt sind, in welcher A_λ die dem Parameterwert λ entsprechende Arbeit bedeutet [34]. Das Quadratmittel dieser Schwankungen bezeichnen wir im folgenden mit ξ^2 und nennen ξ die „mittlere Schwankung“:

$$16) \quad \xi^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} \overline{x^2} = \frac{D}{\beta} = \frac{H\Theta}{N} \frac{1}{\alpha}$$

(§ 8.) Nebstbei bemerken wir, daß man die Formel (13) direkt auf einfache Weise gewinnen kann, indem man in unserem Falle [427] die von Langevin¹⁾ angewendete Ableitungsmethode der Formel (1) benützt. Man verfährt dabei in analoger Weise wie bei Ableitung des Virialtheorems. Für ein jedes Teilchen gilt nämlich eine Bewegungsgleichung von der Form:

$$17) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = X - \alpha x - \frac{1}{\gamma} \frac{d\alpha}{dt},$$

¹⁾ P. Langevin, Comptes Rendus, 146, 530, 1908.

in welcher X die von den unregelmäßigen Molekularstößen herrührenden Stoßkräfte bedeutet, und die beiden anderen Glieder die elastische Kraft und den Reibungswiderstand vorstellen.

Durch Multiplizieren mit x und Integrieren nach der Zeit erhält man

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} (x^2) = -\frac{x^2}{2\gamma} + \int \left[x X - \alpha x^2 + m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right] dt + \text{Const.}$$

Bildet man eine derartige Gleichung für jedes einzelne Teilchen, summiert die entsprechenden Glieder und dividiert durch die Anzahl der Teilchen, so erhält man die auf die Mittelwerte bezügliche Gleichung:

$$\frac{m}{2} \frac{d(\overline{x^2})}{dt} + \frac{\overline{x^2}}{2\gamma} + \alpha \int \overline{x^2} dt = k \Theta t + \text{Const.}$$

Der Durchschnittswert des Gliedes

$$m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

muß nämlich gleich sein dem doppelten Betrag der auf einen Freiheitsgrad entfallenden mittleren kinetischen Energie $k \Theta$; [4] der Mittelwert des Gliedes

$$\sum \int x X dt$$

[428] muß aber im Vergleich zu den übrigen verschwindend klein werden, da die Molekularstöße als von x unabhängig vorausgesetzt werden, also für jedes x durchschnittlich für gleichviel Teilchen im positiven wie im negativen Sinne erfolgen. [35]

Die Differentialgleichung

$$18) \quad \frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\overline{x^2}) + \frac{1}{2\gamma} \frac{d}{dt} (\overline{x^2}) + \alpha \overline{x^2} - k \Theta = 0$$

hat offenbar zwei partikuläre Integrale von der Form

$$19) \quad \overline{x^2} = \frac{k \Theta}{\alpha} + A e^{\nu t},$$

wobei:

$$\nu = -\frac{1}{2m\gamma} [1 \mp \sqrt{1 - 8m\alpha\gamma^2}].$$

Nun sind je nach der Größe des Elastizitätskoeffizienten die bekannten zwei Fälle zu unterscheiden. Wenn

$$\alpha > \frac{1}{8m\gamma^2}$$

so entspricht dies der bekannten, durch Reibung gedämpften periodischen Schwingung, und das Glied $\frac{k\Theta}{\alpha}$ stellt dann die von der Molekularbewegung herrührende Korrektur vor. Im Falle aperiodischer Bewegung

$$\alpha < < \frac{1}{8m\gamma^2},$$

welcher uns im obigen interessiert, erhält man die zwei Näherungswerte

$$\nu_1 = -\frac{1}{m\gamma}, \quad \nu_2 = -2\alpha\gamma.$$

Das Einsetzen der auf Brownsche Teilchen bezüglichen Zahlen[429]werte ergibt nun für ν_1 eine so enorme Größenordnung, [36] daß die Funktion

$$A_1 e^{\nu_1 t}$$

einen außerordentlich rasch verschwindenden Bewegungsprozeß vorstellt¹⁾. Die in der Praxis zur Beobachtung gelangenden Bewegungen sind also allein durch die zweite Lösung ν_2 repräsentiert. Setzt man also in (19) die Anfangsentfernung x_0 ein:

$$x_0^2 = \frac{k\Theta}{\alpha} + A_2$$

und bemerkt man, daß

$$\frac{k\Theta}{\alpha} = \frac{D}{\beta}, \quad \alpha\gamma = \beta$$

ist, so ergibt dies wieder die vorher abgeleitete Formel (13), welche natürlich ebensowohl die Lagenverteilung einer Schar von Teilchen wie die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines einzigen Teilchens vorstellt. [37]

Diese Ableitung ist insofern interessant, als sie den allmählichen Uebergang zu gewöhnlichen elastischen Schwingungen klarlegt²⁾. Leider ist sie auf andere Kraftgesetze nicht anwendbar, während die Methode des § 6 sich wenig-

¹⁾ Es verschwindet nämlich in außerordentlich raschem Tempo der Einfluß der Anfangsgeschwindigkeit, und es verbleibt nur der langsam verschwindende Einfluß der Anfangsentfernung, was damit zusammenhängt, daß die Bewegungen in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen voneinander unabhängig sind.

²⁾ Allerdings wären gewisse schwache Punkte der Argumentation noch eingehender klarzulegen, insbesondere die Vernachlässigung des Gliedes

$$\sum \int X x dt.$$

stens im Prinzip auch auf andere Fälle übertragen ließe, allerdings unter Bewältigung größerer mathematischer Schwierigkeiten.

(§ 9.) An den Gleichungen (10 bis 14) lassen sich bequem einige charakteristische Züge studieren, welche für molekulare Phänomene allgemeinere Bedeutung besitzen.

Bekanntlich hängt nach Boltzmann die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes (das ist die relative Häufigkeit des Vorkommens des[430]selben innerhalb außerordentlich langer Zeit) mit dessen Entropie durch die bekannte Beziehung zusammen:

$$S = k \cdot \log W.$$

Somit kann man in unserem Falle den Elongationen x der Teilchen bestimmte Entropiewerte zuordnen, und zwar nach Gleichung (14):

$$20) \quad S = \text{const.} - k \frac{\beta x^2}{2D} = \text{const.} - \frac{k}{2} \left(\frac{x}{\xi} \right)^2.$$

Das Maximum der Entropie entspricht selbstverständlich der Gleichgewichtslage $x = 0$.

Die vom Punkte x_0 ausgehenden Teilchen bewegen sich nun im ersten Augenblick rein „Brownisch“, d. i. in Uebereinstimmung mit (1), also bewegen sie sich (annähernd) ebenso wahrscheinlich im Sinne zunehmender wie im Sinne abnehmender Entropie. Und dieser Satz gilt auch für jeden beliebigen späteren Zeitpunkt, da der Beginn der Beobachtungszeit natürlich willkürlich ist.

Handelt es sich aber um eine längere Beobachtungsdauer, so ist für den weiteren Verlauf der Bewegung das Verhältnis der Anfangselongation x_0 zur mittleren Schwankung ξ (16) maßgebend. Ist der Anfangszustand sehr „anormal“, das heißt, ist x_0 sehr groß im Vergleich zur mittleren Schwankung ξ , so sinkt die große Mehrzahl der Teilchen schon nach kurzer Zeit unter den Anfangswert x_0 herab, das heißt, sie bewegen sich im Sinne wachsender Entropie. Denn die Größe des Zeitintervalles Δt , nach dessen Verlauf beispielsweise fünfmal so viel Teilchen sich unter x_0 befinden, als über x_0 , wird durch die Bedingungsgleichung für Δt definiert sein:

$$21) \quad \int_{-\infty}^{x_0} W(x, x_0) \Delta t \Delta x = 5 \int_{x_0}^{\infty} W(x, x_0) \Delta t dx.$$

Das Einsetzen der Ausdrücke (10) ergibt für Δt die Beziehung: [38]

$$\Delta t = \frac{1}{\beta} \log \frac{1 + 2 \left(\frac{z\xi}{x_0} \right)^2}{1 - 2 \left(\frac{z\xi}{x_0} \right)^2},$$

[431] wobei z eine reine Zahlengröße bedeutet, nämlich die Zahl, welche der Gleichung

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx = \frac{2}{3}$$

genüge leistet, das ist ungefähr: $z = 0,655$.

Handelt es sich also um sehr anormale Anfangszustände, so findet man durch Reihenentwicklung des Logarithmus den Näherungswert:

$$22) \quad \Delta t = \frac{4}{\beta} \left(\frac{z\xi}{x_0} \right)^2,$$

welcher zeigt, wie sehr jenes „Verzögerungsintervall“ Δt mit Zunahme des Abnormalitätsverhältnisses (x_0/ξ) abnimmt.

Ist jedoch der Ausgangspunkt innerhalb des mittleren Schwankungsbereiches ξ gelegen, so daß

$$\frac{x_0}{\xi} < z\sqrt{2}$$

ist, so hat die Gleichung (21) keine Lösung für Δt , denn dann ist überhaupt keine Tendenz zur Entropiezunahme vorhanden, sondern es tritt im Gegenteil im Mittel eine Entropieabnahme ein.

In direkter Weise zeigt auch die Gleichung (13), daß das Quadratmittel der Elongationen der Teilchen mit der Zeit zu- oder abnimmt, je nachdem der Ausgangspunkt innerhalb oder außerhalb des mittleren Schwankungsbereiches gelegen ist, und daß es sich asymptotisch dem Werte ξ^2 nähert.

(§ 10.) Es ist somit klar, daß derartige Vorgänge in desto höherem Grade den Charakter der Irreversibilität annehmen, je abnormaler der Anfangszustand ist. Auch der Vergleich der Gleichungen (11), (13) lehrt, daß die molekularen Schwankungen gar nicht in Betracht kommen, wenn x_0 sehr groß ist im Verhältnis zu ξ , indem sich dann alle Teilchen fast genau nach der gewöhnlichen Reibungsformel.

$$x = x_0 e^{-\beta t}$$

[432] bewegen. Natürlich ist diese Irreversibilität nur scheinbar, da wir gesehen haben, daß in jedem Moment die beiden Bewegungsrichtungen gleich möglich sind, und da wirklich immer eine durch (10) genau angegebene Wahrscheinlichkeit zur Erreichung eines beliebigen Zustandes von einem

beliebigen Ausgangspunkt besteht, daher auch die ursprüngliche Lage in genügend langen Zeiträumen wieder erreicht wird.

An anderer Stelle¹⁾ habe ich, an die (dort ohne Beweis angegebenen) Formeln der §§ 6, 7 anknüpfend, gezeigt, wie man sogar zu einer Schätzung der „Wiederkehrzeit“ eines stark anormalen Zustandes gelangen kann. Für die Größenordnung derselben fand ich den Ausdruck: [39]

$$23) \quad \tau = \frac{\sqrt{2\pi} \xi}{\beta x_0} e^{\frac{1}{2} \left(\frac{x_0}{\xi}\right)^2},$$

dessen kolossales Anwachsen mit Zunahme der Abnormalität begreiflich macht, warum in der Praxis die Wiederkehr stark abnormaler Zustände nie beobachtet wird.

(§ 11.) Die prinzipielle Reversibilität aller derartigen Vorgänge kommt auch darin zum Vorschein, daß dieselbe Formel (10) ohne Zeichenwechsel auch für umgekehrte Zeitfolge gilt, indem sie nämlich die Wahrscheinlichkeit bezeichnet²⁾, daß ein Teilchen, welches sich momentan in x_0 aufhält, sich vor der Zeit t im Bereiche

$$x \dots x + dx$$

befunden habe.

Es folgt dies unmittelbar schon aus der Betrachtung des statistischen Gleichgewichtes der den stationären Zustand charakterisierenden Bewegungsvorgänge. Aber es läßt sich das noch in folgender spezieller Weise erläutern:

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen eines derartigen, lange Zeit sich selbst überlassenen Systems sich im Bereiche

$$x \dots x + dx$$

befinde, beträgt nach Analogie mit (14)

$$W(x_0) dx_0 = \sqrt{\frac{\beta}{2x_0 D}} e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}} dx_0,$$

Das Produkt dieses Ausdruckes und des Ausdruckes (10), nämlich

¹⁾ Vortrag über: „Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie“ im Göttinger Vortragszyklus, April 1913; Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität, Leipzig, Teubner, 1914.

²⁾ Als Wahrscheinlichkeit können wir dabei den Prozentsatz der günstigen Fälle definieren, welcher sich während äußerst langer von außen nicht gestörter Vorgangsdauer einstellen würde.

$$(24) \quad W(x_0) W(x, x_0) dx dx_0 \\ = \frac{\beta}{2\pi D \sqrt{1 - e^{-2\beta t}}} e^{-\frac{\beta}{2D} \frac{x^2 - 2xx_0 e^{-\beta t} + x_0^2}{1 - e^{-2\beta t}}} dx dx_0$$

bezeichnet somit die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen sich anfangs im Bereich

$$x_0 \dots x_0 + dx_0,$$

und daß es sich zu einem um t späteren Zeitpunkt im Bereiche

$$x \dots x + dx$$

aufhalte, oder was dasselbe heißt: daß es sich anfangs in x befinde und zu einem um t früheren Zeitpunkt in x_0 befunden habe.

Dividiert man also jenen Ausdruck durch (14), so folgt

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D [1 - e^{-2\beta t}]}} e^{-\frac{\beta}{2D} \frac{[x_0 - x e^{-\beta t}]^2}{[1 - e^{-2\beta t}]}} dx_0$$

als Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen, welches sich in x befindet, sich vor der Zeit t in

$$x_0 \dots x_0 + dx_0$$

aufgehalten habe. Werden x und x_0 vertauscht, so folgt daraus eben die zu beweisende Behauptung. Selbstverständlich setzt sich die stationäre Verteilung (14) aus lauter nach dem Schema (24) verlaufenden Elementarvorgängen zusammen und sie ergibt sich tatsächlich aus jenem Ausdrücke durch Integration nach x_0 zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ [40].

[434] Was übrigens die Bewegungsvorgänge innerhalb des mittleren Schwankungsbereiches anbelangt, so kommt in denselben auch jene scheinbare Irreversibilität des § 10 nicht zum Vorschein, und die Vorgänge haben einen der gewöhnlichen Brownschen Bewegung verwandten Charakter.

Darin scheint mir eben das Hauptinteresse dieses Beispiels zu liegen, daß man an demselben zum erstenmal Gelegenheit hat, den graduellen Uebergang von scheinbarer thermodynamischer Irreversibilität zur regellosen Molekularbewegung im Detail zu verfolgen.

Analog werden sich auch z. B. Gummigutteilchen verhalten, welche der Schwere folgend, sich vorzugsweise in der Nähe des Gefäßbodens aufhalten müssen. Für diesen Fall haben bekanntlich Perrin und dessen Mitarbeiter die mit der Zeit sich einstellende stationäre Verteilung (entsprechend

der Gleichung (14) unseres Beispiels) experimentell studiert und haben deren Uebereinstimmung mit der allgemeinen theoretischen Formel (15) nachgewiesen. Die Ableitung der Formel, welche unserer (10) entsprechen würde, stößt jedoch in diesem Falle auf größere rechnerische Schwierigkeiten wegen der durch den Gefäßboden bedingten Diskontinuität, und sind auch experimentelle Untersuchungen hierüber noch ausständig [41]. Weitere Aufschlüsse bezüglich dieses Punktes hoffe ich in Zukunft erbringen zu können.

III.

[2381] Studien über Molekularstatistik von Emulsionen und deren Zusammenhang mit der Brownschen Bewegung.

Von M. von Smoluehowski.

Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. 123, Abt. IIa, Dezember 1914, S. 2381—2405.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1914.)

I. Einleitung.

Bei der Untersuchung der molekularen Schwankungserscheinungen, welche heute in der Molekularphysik eine so wichtige Rolle spielt, handelt es sich meist um Probleme von zweierlei Art:

Wenn wir in einem bestimmten Augenblick einen Parameter eines in thermodynamischem Gleichgewicht befindlichen Systems ins Auge fassen, können wir nicht erwarten, daß wir genau den der idealen Gleichgewichtsbedingung entsprechenden Normalwert desselben vorfinden werden, sondern jener Parameter dürfte je nach dem Zufall einen etwas größeren oder kleineren Wert besitzen; im Laufe der Zeit werden fortwährend unregelmäßig wechselnde Abweichungen vom Normalzustand auftreten, wobei dieselben jedoch meist nicht viel über den Bereich der sogenannten „mittleren Schwankung“ hinausgehen werden.

Einerseits können wir also nach dem allgemeinen Verteilungsgesetze dieser Abweichungen fragen, das ist nach der Wahrscheinlichkeit, daß in einem beliebigen Moment eine gewisse Abweichung vom Normalwerte bestehe.

Andrerseits drängt sich aber auch die Frage nach der zeitlichen Veränderlichkeit der beobachteten Größe auf; es [2382] wird sich um die Wahrscheinlichkeit handeln, daß der ursprüngliche Parameterwert nach Ablauf einer bestimmten Zeit eine gegebene Veränderung erfahre.

Die Probleme der ersten Art sind relativ einfacher Natur und man kann auf Grundlage der statistischen Mechanik ein

sehr allgemeines Gesetz angeben, welches die Verteilung der Abweichungen vom Normalzustand und der Größe der mittleren Schwankung in leichter Weise ermitteln läßt, ohne daß man nötig hätte, in jedem speziellen Falle molekularstatistische Berechnungen anzustellen. Hierher gehören beispielsweise die Forschungen über Ungleichmäßigkeiten der Dichteverteilung eines idealen Gases, über Verteilung von Emulsionsteilchen im Schwerfeld u. dgl. [42]

Dagegen ist die Frage nach der zeitlichen Veränderlichkeit der Abweichungen viel schwieriger zu lösen und erfordert in jedem Einzelfalle die Anwendung entsprechender molekularstatistischer Methoden. Von Problemen dieser Art hat bisher überhaupt nur ein einziges Beispiel, die Brownsche Molekularbewegung, eine erschöpfende Behandlung, sowohl in experimenteller, wie theoretischer Hinsicht erfahren. Eigentlich bildet dasselbe aber einen durch seine Einfachheit singulären Spezialfall, indem sich dabei um die zeitlichen Verschiebungen eines von keinerlei äußeren Kräften beeinflussten Teilchens aus seiner Anfangslage handelt, auf welches der Begriff der mittleren Schwankung im vorhin dargelegten Sinne gar nicht anwendbar ist.

Unter den eigentlichen Problemen der zweiten Art ist bisher überhaupt nur eines theoretisch gelöst worden¹⁾, nämlich die Frage nach der Brownschen Bewegung eines Teilchens, welches in einem molekularen Medium suspendiert und überdies einer elastischen, in die Ruhelage zurückwirkenden [2383] Kraft unterworfen ist; doch sind diesbezügliche experimentelle Untersuchungen noch ausständig. [30]

Im folgenden soll nun die Lösung eines zweiten derartigen Problems gegeben werden, welches insofern interessant ist, als bereits diesbezügliche Beobachtungen vorliegen, an denen sich die Theorie zu einem gewissen Grade erproben läßt.

Wir stellen uns nämlich die Aufgabe, die zeitlichen Änderungen der Anzahl der Teilchen einer Emulsion zu bestimmen, welche sich in einem gegebenen Volum desselben befinden. Diese Aufgabe schließt sich unmittelbar an jenes Beispiel an, welches sich unter allen Schwankungserscheinungen, durch größte Einfachheit auszeichnet und darum mir bei den Untersuchungen über Schwankungserscheinungen im

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, 1913, p. 418 dieses Bändchen Seite 25, im folgenden als (I) bezeichnet; ferner Göttinger Vorträge, Teubner, 1914, p. 87, im folgenden als (II) bezeichnet. An erster Stelle ist übrigens auch ein zweiter Fall besprochen, der jedoch von etwas trivialer Natur ist. Die Brownsche Bewegung eines zwischen zwei parallelen Wänden eingeschlossenen Teilchens.

Jahre 1904 als Ausgangspunkt gedient hat, nämlich die Ungleichmäßigkeiten der Verteilung der Moleküle eines idealen Gases¹⁾.

Da wir die diesbezüglichen Resultate, welche sich mittels direkter Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, ohne Zuhilfenahme der statistischen Mechanik, ableiten lassen, fernerhin benötigen werden, seien sie im folgenden kurz zusammengefaßt.

II. Schwankungen der Teilchenzahl.

Würde bei gleichmäßiger Verteilung der Moleküle eines idealen Gases die Anzahl ν auf das in Betracht gezogene Teilvolumen entfallen, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich in demselben augenblicklich zufälligerweise eine Anzahl n aufhalte, gegeben durch den Ausdruck

$$1) \quad W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} \quad [44]$$

[2384] Wird $n = \nu (1 + \delta)$ gesetzt, so läßt sich im Falle einer großen Zahl ν und kleiner δ statt dessen die Formel

$$2) \quad W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}} d\delta$$

anwenden, welche die Wahrscheinlichkeit einer zwischen δ und $\delta + d\delta$ gelegenen Verdichtung bestimmt.

Hieraus findet man leicht, daß das Quadratmittel der Verdichtung gleich ist dem reziproken Werte der Normalzahl

$$3) \quad \left(\frac{n-\nu}{\nu} \right)^2 = \overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}$$

und zwar gilt diese Formel sowohl unter Voraussetzung von (2), wie auch unter der allgemeineren Voraussetzung von (1).

Für den durchschnittlichen Absolutwert der Verdichtung habe ich die Formel angegeben:²⁾

$$4) \quad \overline{|\delta|} = \left| \frac{n-\nu}{\nu} \right| = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!}$$

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, p. 626, 1904; Ann. d. Phys., 25, 205, 1908; weitere Literaturangaben über dieses und verwandte Probleme: M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr., 13, 1069, 1912; Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad., 10, 467, 1913; siehe auch R. Lorenz und W. Eitel, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 293, 434, 1914; woselbst die betreffenden Ableitungen der obigen Formeln (1) bis (4) sehr ausführlich und verständlich wiedergegeben sind. [43].

²⁾ Siehe Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chemie, 73, 547, 1910.

wo k die größte ganze Zahl bedeutet, welche gleich oder kleiner ist als ν .

Anfänglich waren diese Resultate nur theoretisch begründet, später wies ich darauf hin, daß die Unregelmäßigkeiten der Molekülanordnung, welche sich durch analoge, aber allgemeinere Formeln auch im Falle nicht idealer Gase darstellen lassen, durch das Auftreten der Tyndallschen Opaleszenz experimentell erwiesen werden, die bekanntlich insbesondere in der Nähe des kritischen Zustandes deutlich auftritt. [45]

Direkte experimentelle Bestätigungen der obigen Formeln sind aber erst durch die Untersuchung Svedbergs an kolloidalen Lösungen und Emulsionen erbracht worden. Es ist nämlich ohne weiteres klar, daß sich jene Ableitungen und Formeln ebenso auf die suspendierten Teilchen einer Emulsion oder kolloidalen Lösung anwenden lassen, falls dieselbe so verdünnt ist, daß die Bewegungen der Teilchen als voneinander unabhängig betrachtet werden können, daß also der osmotische Druck das Gesetz von Boyle-Charles befolgt.

Svedberg stellte seine Messungen in der Weise an, daß er eine 2μ dicke Schichte der Lösung mittels eines Zeißschen Spalt-Ultramikroskops beobachtete, indem er dieselbe in äquidistanten Zeitintervallen (39 mal pro Minute) beleuchtete. Dabei war das Gesichtsfeld des Mikroskops mittels einer passenden Blende verengt, so daß bei der Aufhellung des Gesichtsfeldes gerade ein bequem abzählbare Anzahl von Teilchen sichtbar war. So wurde beispielsweise¹⁾ für eine gewisse Goldlösung die nachstehende, 518 Einzelbeobachtungen umfassende Zahlenreihe erhalten, mit welcher wir uns im weiteren noch zu beschäftigen haben werden:

12000200132412310211113112511102331333221112242212261221423
45241141311423100100421123123201111000111—2110013200000100
11000100023221002110000201001—333122000231221024011102—12
22112231000110331110210110010103011312121010121111211—1000
32210123020121213211101100233122421100012030101002217344101
01002112211444421211440132123314313011222123310121111222412
231113322132110000410432012120011322231200—253212033233111
10021002201301132113120010131432211221122323442223032142153
2200202142123232043112312001314223452134110412322220221

Wie wir sehen, wechselt die Teilchenzahl sehr stark und anscheinend ganz unregelmäßig. Doch genügt sie tatsächlich den oben abgeleiteten Gesetzen, denn das arithmetische

¹⁾ Svedberg, Existenz der Moleküle, 1912, p. 148; Zeitschr. f. phys. Chemie, 77, 147, 1911.

Mittel (die Normalzahl) beträgt $\nu = 1,54$, woraus nach (3) die mittlere Verdichtung $\sqrt{\bar{\delta}^2} = \frac{1}{\sqrt{\nu}} = 0,803$ folgen würde, [2336] während das tatsächliche Mittel $\sqrt{\bar{\delta}^2} = 0,798$ beträgt. Weiter sollten gemäß Formel (1) die Zahlen n mit der nachstehend angegebenen relativen Häufigkeit H_r verteilt sein, während tatsächlich die absoluten Häufigkeitszahlen Z , entsprechend der relativen Häufigkeit H_b , beobachtet wurden:

	n							
	0	1	2	3	4	5	6	7
H_r . .	0,212	0,328	0,253	0,130	0,050	0,016	0,004	0,001
H_b . .	0,216	0,324	0,251	0,133	0,062	0,010	0,002	0,002
Z . .	112	168	130	69	32	5	1	1

Die Uebereinstimmung der theoretischen Werte H mit den beobachteten Werten H_b läßt somit nichts zu wünschen übrig, und zu analogen Resultaten ist auch Iljin¹⁾ bei Untersuchungen von homogenen Gummiguttemulsionen gelangt. Bei größerer Konzentration der Lösungen hat dagegen Svedberg²⁾ systematische Abweichungen vom Gesetze (1) und (3) konstatiert, aus welchen er auf Abweichungen vom Boyle-Charlesschen Gesetze schloß, ein Befund, welchem später von Westgren auf andere Weise ausgeführte Messungen widersprechen. Neuere Arbeiten von Costantin und Perrin bestätigen das Auftreten jener Abweichungen, jedoch erst bei weit größeren Konzentrationen, als Svedberg angab [46]. Die Untersuchungen über diesen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen, doch ist diese Sache für den vorliegenden Fall überhaupt gleichgültig, da wir uns von vornherein auf verdünnte Emulsionen beschränken werden.

III. Theorie der zeitlichen Aenderungen.

Insoweit handelte es sich uns also nur um ein Schwingungsproblem der ersten Art. Was nun die zeitliche Ver[2387]änderlichkeit der beobachteten Teilchenzahl anbelangt, so ist leicht begreiflich, daß dieselbe mit der

¹⁾ B. Iljin, Zeitschr. f. phys. Chemie, 83, 592, 1913.

²⁾ Th. Svedberg, Existenz der Moleküle, 1912, p. 152 ff; Jahrb. d. Rad., 10, 486 ff, 1913. — A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem., 83, 151, 1913. — J. Perrin, C. R., 158, 1168, 1914. — R. Costantin, C. R., 158, 1171, 1341, 1914.

Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung zusammenhängen muß, da letztere eben jene Veränderungen hervorruft. Beisäße z. B. die Flüssigkeit eine größere Zähigkeit oder wären die Dimensionen der Teilchen größer, so daß die Brownsche Bewegung entsprechend verlangsamt wäre, so könnte statt der obigen eine analoge Zahlenreihe auftreten, aber beispielsweise mit Verdopplung sämtlicher Zahlen

11 22 00 00 00 22 00 00 11 33 22 . . .

Die mittlere Schwankung $\sqrt{\delta^2}$ und das Verteilungsgesetz der Zahlen n würden ganz ungeändert bleiben, aber die Veränderungsgeschwindigkeit wäre halb so groß. Tatsächlich hat Svedberg¹⁾ auch solche Messungen angestellt, in welchen die Zähigkeit von Emulsionen durch Zusatz von Zucker u. dgl. erheblich vermehrt war; die Brownsche Bewegung ward dann sehr träge, aber der Betrag der mittleren Schwankung blieb unverändert. Das ist ein experimenteller Beweis, daß die absoluten Schwankungen und die zeitliche Veränderlichkeit voneinander weitgehend unabhängige Erscheinungen sind.

Um nun letztere einer Berechnung zuzuführen, knüpfen wir am besten direkt an die Svedbergsche Versuchsanordnung an: wir denken uns aus der Emulsion eine horizontale Schicht von der Dicke h optisch abgegrenzt, welche in gleichen Zeitintervallen beobachtet wird, und setzen voraus, daß die Dicke h so klein ist im Verhältnis zu den Horizontaldimensionen der Schichte, daß nur die Vertikalkomponente der Brownschen Bewegung für die Veränderlichkeit der Teilchenzahl in Betracht kommt, somit das Problem eindimensional wird.

Nehmen wir nun an, daß in einem bestimmten Moment eine Teilchenzahl n in jenem Volum betrachtet wurde und fragen wir nach der Wahrscheinlichkeit, daß zu einem um t [2388] späteren Zeitpunkt eine um k größere Teilchenzahl auftrete. Zur besseren Versinnlichung wollen wir uns jene n Teilchen rotgefärbt, sämtliche anderen schwarz vorstellen.

Dann ist klar, daß die Zahl $(n + k)$ auf k fache Weise zustande kommen kann, entweder so, daß gar kein rotes Teilchen jenes Volum verläßt, aber k schwarze von außen eintreten, oder daß ein rotes sich entfernt, aber $(k + 1)$ schwarze hin-

¹⁾ Vgl. z. B. Svedberg, Existenz der Moleküle, p. 169 ff. (1912). Messungen, welche mittels Kardioid-Ultramikroskops angestellt werden, müßten wegen der begrenzenden Wände eine geringere Veränderlichkeit der Teilnehmerzahlen ergeben und erfordern eine etwas abweichende Berechnungsweise.

ingeraten, oder daß zwei rote sich entfernen und $(k+2)$ schwarze eintreten usw.

Da nun die Teilchen analog den Molekülen eines idealen Gases vorausgesetzt werden, welche aufeinander keine Kräfte ausüben, so ist der Ein- und Austritt eines jeden derselben ein vom Aufenthalte der übrigen Teilchen unabhängiges Ereignis. Bezeichnet man also die Wahrscheinlichkeit für Austritt von i Teilchen mit A_i , die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt analog mit E_i , so wird die Wahrscheinlichkeit, daß nach Ablauf des Zeitintervalles t eine Vermehrung der Anfangszahl n um k Teilchen eintritt, gegeben durch

$$5) \quad Wn(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k},$$

in ähnlicher Weise erhält man die Wahrscheinlichkeit für eine Verminderung der ursprünglichen Anzahl um k Teilchen

$$6) \quad Wn(-k) = \sum_{i=k}^{i=n} A_i E_{i-k}.$$

Nun handelt es sich um die Ausdrücke für die A, E Glieder. Um diese zu finden, müssen wir auf die Formeln der gewöhnlichen Brownschen Bewegung zurückgreifen, da diese die Ursache für die Wanderung der Teilchen bildet. Gemäß denselben ist die Wahrscheinlichkeit, daß im Laufe der Zeit t eine Verschiebung im Betrage von $\xi \dots \xi + d\xi$ in der X -Richtung erfolgt, gegeben durch einen dem Fehlergesetz analogen Ausdruck: [22]

$$7) \quad W(\xi) d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi,$$

[2389] wo D den Diffusionskoeffizienten der Teilchen bedeutet, welcher mit dem Quadratmittel der in der Zeit t erreichten X Verschiebungen mittels der bekannten Formel zusammenhängt

$$8) \quad \overline{(x-x_0)^2} = 2Dt = \frac{H\Theta}{N} \frac{t}{3\pi\mu a}.$$

in welcher μ den Zähigkeitskoeffizienten des Mediums, a den Radius der Teilchen bedeutet.

Wenn nun ein einziges rotes Teilchen sich in der Schichte h befindet, so sind alle Abszissen von $x=0$ bis $x=h$ für den Aufenthalt desselben gleich wahrscheinlich und die Wahrscheinlichkeit für eine Lage zwischen $x \dots x+dx$

beträgt $\frac{dx}{h}$. Somit wird die Wahrscheinlichkeit für den Austritt jenes Teilchens aus der Schichte h , nach der einen oder der anderen Seite hin, gegeben sein durch [47]

$$9) \quad P = \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h dx \int_x^\infty e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi.$$

Mittels partieller Integration nach x läßt sich dieses Doppelintegral umgestalten in

$$10) \quad P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}],$$

wobei zur Abkürzung

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$$

gesetzt ist.

Nebstbei bemerken wir, daß man zu dieser Formel auch auf ganz anderem Wege gelangen kann, indem man sich statt des einen überall in der ganzen Schichte h gleich wahrscheinlich anwesenden Teilchens eine Substanz denkt, welche jene Schichte anfangs gleichmäßig erfüllt und im Laufe der Zeit, nach Maßgabe eines Diffusionskoeffizienten D , in die äußere Flüssigkeit hinausdiffundiert. [48]

[2390] Die zur Zeit t herrschende Verteilung jener Substanz ist in diesem Falle

für $0 < x < h$

$$11) \quad u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi,$$

für $h < x < \infty$

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[\int_0^x e^{-\frac{h-x}{4Dt}} + \int_0^x e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi \right].$$

Daraus folgt für den Gradienten an der Oberfläche $x = h$:

$$12) \quad \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_h = -\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[1 - e^{-\frac{h^2}{4Dt}} \right]$$

und für den Bruchteil jener Substanz, welcher im Laufe der Zeit t aus dem Bereiche der Schichte beiderseits nach außen hinausdiffundiert, ergibt sich

$$13) \quad P = 2D \int_0^t \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_h dt,$$

was sich nach Einsetzen von (12) leicht auf den obigen Wert (10) zurückführen läßt. [49]

Ist nun im betrachteten Raume h anfangs nicht eines, sondern sind n rote Teilchen anwesend, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß gewisse davon, in der Anzahl i , den Raum verlassen, die übrigen $(n-i)$ aber in demselben verbleiben, bestimmt durch

$$P^i (1-P)^{n-i}.$$

Ist uns die Individualität jener Teilchen gleichgültig, so haben wir diesen Ausdruck noch mit der Anzahl der Kombinationen $\binom{n}{i}$ zu multiplizieren und erhalten hiermit für die Wahrscheinlichkeit, daß die Anzahl der roten Teilchen sich durch Austritt von i derselben vermindert:

$$14) \quad A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i}$$

[2391] Zur Probe verifizieren wir die selbstverständliche Behauptung, daß der Austritt einer beliebigen Anzahl, innerhalb der Grenzen $0, n$ gewiß ist:

$$15) \quad \sum_{i=0}^{i=n} A_i = [P + (1-P)]^n = 1.$$

Auch erscheint es leicht verständlich, daß sich die mittlere im Verlauf jener Zeit austretende Anzahl als Produkt der ursprünglichen Anzahl und dem Bruchteil P ergibt

$$16) \quad \sum_{i=0}^n i A_i = \frac{d}{dx} [Px + (1-P)]^n_{x=1} = nP.$$

Bisher hatten wir die ursprüngliche Anzahl der roten Teilchen n als von vornherein gegeben betrachtet. Wenn man aber diesbezüglich dem Zufalle freies Spiel läßt, so gilt im Falle eines stationären Zustandes für die Wahrscheinlichkeit der Anfangszahl n die Formel (1). Hiermit kann man berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit wir den Austritt von m Teilchen in der Zeit t erwarten können, falls uns die ursprünglich zur Zeit $t=0$ vorhandene Anzahl n nicht gegeben ist:

$$17) \quad \bar{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} \frac{e^{-v} v^n}{n!} \binom{n}{m} P^m (1-P)^{n-m}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{e^{\nu} \nu^m P^m}{m!} \left\{ 1 + \frac{\nu(1-P)}{1!} + \frac{\nu^2(1-P)^2}{2!} + \frac{\nu^3(1-P)^3}{3!} \dots \right. \\
 &= e^{-\nu} \frac{(\nu P)^m}{m!} e^{\nu(1-P)} = \frac{(\nu P)^m}{m!} e^{-\nu P}.
 \end{aligned}$$

Die Sache verhält sich also derart, als ob das Volum P einer durch die mittlere Moleküldichte ν charakterisierten Substanz aus dem betreffenden Raume durch Diffusion ausgetreten wäre. Dann würde die Formel (1) tatsächlich den obigen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit ergeben, daß das ausgeschiedene Volum P gerade m Moleküle mit sich geführt habe.

[2392] Nun erledigt sich auch die Frage nach der Wahrscheinlichkeit des Eintritts von m (schwarzen) Teilchen ohne Schwierigkeit. Denn infolge unserer Grundannahme ist die Wahrscheinlichkeit des Eintritts derselben ganz unabhängig von der Anzahl n der etwa bereits im Raume h vorhandenen (roten) Teilchen. Daher muß sie so groß sein wie im Falle eines statistisch stationären Zustandes und da ist sie offenbar mit der eben berechneten Austrittswahrscheinlichkeit \bar{A}_m identisch — da im allgemeinen Durchschnitt der Vorgang des Ein- und Austritts gleichberechtigt ist. Somit haben wir:

$$E m = \frac{e^{-\nu P} (\nu P)^m}{m!}$$

Hierdurch nehmen, mit Hinzuziehung von (14), die von uns gesuchten Formeln für die Wahrscheinlichkeit einer Zu- oder Abnahme der ursprünglichen Teilchenzahl (5), (6) die endgültige Gestalt an:

$$\begin{aligned}
 W_n(+k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \\
 18) \quad W_n(-k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}
 \end{aligned}$$

Wir werden später sehen, wie man sich die systematische Berechnung dieser komplizierten Rechenausdrücke erleichtern kann. Vorerst nehmen wir aber eine weitere Aufgabe in Angriff, welche zu einer überraschend einfachen Lösung führt: wie groß ist für eine gegebene Anfangszahl n das durchschnittliche Quadrat der im Zeitraume t vor sich gehenden Aenderung?

Offenbar ist diese Größe, welche wir mit \bar{A}_n^2 bezeichnen wollen, der Definition entsprechend, gleich

$$\overline{A_n^2} = \sum_{k=1}^n k^2 W_n(-k) + \sum_{k=1}^{\infty} k^2 W_n(+k)$$

[1293] Einsetzen der Ausdrücke (18) und Ordnen nach Potenzen von ν ergibt hieraus [50]

19)

$$\overline{A_n^2} = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\nu P)^m}{m!} \sum_{i=0}^{i=n} \binom{n}{n-i} (n-m-i)^2 P^{n-i} (1-P)^i.$$

Die Summierung nach i läßt sich ausführen, wenn man bemerkt, daß

$$\sum \binom{n}{n-i} x^{n-m-i} P^{n-i} (1-P)^i = [xP + (1-P)]^n x^{-m}$$

ist, woraus durch entsprechende Differentiation erhalten wird:

$$\begin{aligned} & \sum \binom{n}{n-i} (n-m-i)^2 P^{n-i} (1-P)^i \\ 20) \quad & = \frac{d}{dx} \left\{ x \frac{d}{dx} \left[\frac{(xP) + (1-P)^n}{x^m} \right] \right\} \Big|_{x=1} \\ & = n(n-1)P^2 - n(2m-1)P + m^2. \end{aligned}$$

Sodann können auch die Summationen nach m ausgeführt werden, indem man berücksichtigt, daß die Formeln gelten:

$$21) \quad \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha^m}{(m-1)!} = \alpha e^{\alpha}, \quad \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m \alpha^m}{(m-1)!} = (\alpha + \alpha^2) e^{\alpha}.$$

Auf diese Weise geht der obige Ausdruck (19) über in die einfache Formel:

$$22) \quad \overline{A_n^2} = P^2 [(\bar{n} - \nu)^2 - n] + (n + \nu) P.$$

Dies ist also das Quadratmittel der im Laufe der Zeit t stattfindenden Aenderung, falls die ursprüngliche Teilchenzahl n beträgt.

Wird aber die anfängliche Zahl n unbestimmt gelassen, so gilt für die Wahrscheinlichkeit derselben im Falle eines stationären Gleichgewichtszustandes wieder die Formel (1) [2394]. Dann erhält man für das allgemeine Quadratmittel der zeitlichen Aenderung, unter abermaliger Benützung von (21), die Endformel: [51]

$$23) \quad \overline{A^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!} \overline{A_n^2} = 2\nu P.$$

Zu demselben Resultate führt übrigens auch eine etwas

abweichende Berechnungsmethode, indem man nämlich zuerst mittels (18), (1) die allgemeine Wahrscheinlichkeit für einen Zuwachs um k Teilchen, von einem unbestimmten Anfangswerte aus, berechnet. Sie ergibt sich zu

$$24) \quad \overline{W(+k)} = e^{-2\nu P} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\nu P)^{n+k}}{(n+k)!} \frac{(\nu P)^n}{n!}$$

und dieselbe Formel gilt auch für eine Abnahme von k -Teilchen.

Daraus erhält man durch eine weitere Summierung

$$25) \quad \overline{\Delta^2} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} k^2 \overline{W(+k)},$$

was den obigen Wert ergibt¹⁾.

Da übrigens, der Formel (3) gemäß, das Quadratmittel der allgemeinen Schwankung gleich ist der mittleren Teilchenzahl ν , so kann man statt (23) auch schreiben²⁾:

$$26) \quad \frac{\overline{\Delta^2}}{(n-\nu)^2} = 2P.$$

[2395] Werden also in der Svedbergschen Zahlenreihe die Differenzen der aufeinanderfolgenden Zahlen gebildet, so ist das durchschnittliche Quadrat derselben gleich der Größe $\overline{\Delta^2}$ das durchschnittliche Quadrat der Differenzen der Zahlen von dem Mittelwert ν ist dagegen gleich $(n-\nu)^2$ und das Verhältnis dieser beiden Größen soll unserer Theorie gemäß gleich sein dem doppelten Betrag des Diffusionsfaktors P , welcher sich nach Formel (10) aus dem der Brownschen Bewegung entsprechenden Diffusionskoeffizienten D berechnen läßt.

Bei dieser Gelegenheit sei auch noch die „durchschnittliche, in gewisser Zeit erfolgende Veränderung“ der ursprünglichen Teilchenzahl angeführt, welche sich auf ähn-

¹⁾Die Summierung kann man nach passender Anordnung der Glieder mittels der Formel bewirken.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left[x \frac{d}{dx} \left(\frac{e^{ax}}{x^k} \right) \right] \Bigg|_{x=1} &= k^2 + (k-1)^2 \frac{a}{1!} + (k-2)^2 \frac{a^2}{2!} + \dots \\ &+ (1)^2 \frac{a^{k-1}}{(k-1)!} + 0 + (1)^2 \frac{a^{k+1}}{(k+1)!} + (2)^2 \frac{a^{k+2}}{(k+2)!} + \dots \end{aligned}$$

²⁾ Möglicherweise ließe sich die Formel in dieser Gestalt auch für konzentrierte Emulsionen verallgemeinern, bei denen Abweichungen vom Gesetz (3) stattfinden. [52]

liche, aber etwas einfachere Weise wie die Größe $\overline{\Delta n^2}$ ermitteln läßt.

Man erhält nämlich [53]

$$27) \quad \overline{\Delta n} = \sum_{k=0}^{\infty} k W_n(+k) - \sum_{k=0}^n k W_n(-k) = (\nu - n) P.$$

Läßt man dabei sämtliche Anfangszahlen n nach Maßgabe ihrer Häufigkeit während des stationären Zustandes zu und nimmt aus den entsprechenden $\overline{\Delta n}$ das Mittel, so muß dies natürlich Null ergeben:

$$\overline{\Delta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} \overline{\Delta n} = 0.$$

Bevor wir zur Prüfung unserer Resultate an dem derzeit zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterial übergehen, seien noch einige allgemeinere theoretische Bemerkungen eingeflochten. Interessant ist es nämlich, die Analogie zu verfolgen, welche zwischen dem jetzigen und dem früher von mir behandelten Beispiele besteht, das die wahrscheinlichen Lageänderungen eines gleichzeitig unter dem Einfluß der Brownschen Bewegung und einer elastischen Kraft stehenden Teilchens betraf.

Diese Analogie zeigt sich vor allem in der Formel (27) und jener Formel, welche die durchschnittliche Verschiebung [2396] eines solchen Teilchens aus seiner Anfangslage x_0 bestimmt:¹⁾

$$28) \quad (\overline{x - x_0}) = -x_0 (1 - e^{-\beta t}).$$

Es entspricht dabei offenbar die anfängliche Elongation des Teilchens aus der Normallage x_0 dem Unterschiede zwischen der Anfangszahl und der Normalzahl der Moleküle ($-\nu$). Die durchschnittliche Aenderung der Konzentration erfolgt hier somit laut (27) in voller Uebereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie, ebenso wie dort die durchschnittliche Lageänderung (28) sich identisch erwies mit dem nach der üblichen Theorie der „irreversibeln“ inneren Reibung zu berechnenden Werte.

Auch unsere Formel (23) und (26) hat ein vollständiges Gegenstück in jenem Beispiele. Denn aus der Beziehung

$$29) \quad (\overline{x - x_0})^2 = x_0^2 (1 - e^{-\beta t})^2 + \xi^2 (1 - e^{-2\beta t}),$$

welche aus den Formeln (11), (13)*) jener Arbeit (beziehungs-

¹⁾ L. c., (I), Gleichung (11); L. c. (II), Gleichung (17). Dieses Bändchen Seite 31.

weise (17), (18)II) folgt, erhält man durch Mittelbildung über alle möglichen Anfangslagen:

$$30) \quad \overline{(x - x_0)^2} = 2\xi^2 [1 - e^{-\beta t}],$$

womit wir unser jetziges Resultat (26) zu vergleichen haben. Der Klammerausdruck spielt, wie wir eben gesehen haben, dieselbe Rolle wie der Diffusionsfaktor P , während das Quadrat der mittleren Schwankung (d. i. das Quadratmittel der Elongationen aus der Anfangslage) seiner Bedeutung nach der Größe $(n - v)^2$ entspricht (vgl. (3). In beiden Fällen konvergiert das allgemeine Mittel der von einem beliebigen Anfangszustand aus im Laufe langer Zeiten eintretenden Veränderungen gegen einen Grenzwert, welcher dem doppelten Betrag der mittleren Schwankung gleich ist.

Dagegen ist die Analogie zwischen $\overline{(x - x_0)^2}$ und Δ^2_n (Gleichung (22) nicht mehr so vollständig. Noch deutlicher zeigt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen der grundlegenden Formel $W_n(+k)$ und der entsprechenden [2397] Formel¹⁾ für die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Verschiebung von der Anfangslage aus. Im letzteren Falle konnte man den Uebergang von vollständig regelloser Molekularbewegung in die gewöhnliche makroskopische, unter Einfluß von Reibung und äußerer Kraft vor sich gehende Bewegung genau verfolgen. Für genügend kurze Zeiträume fiel nämlich jene Formel zusammen mit den für gewöhnliche Brownsche Bewegung gültigen Ausdrücken und es waren für einen jeden Anfangszustand im ersten Moment positive und negative Verschiebungen (Zuwachs und Abnahme der Entropie) gleich wahrscheinlich.

Auch hier zeigt sich, daß die Formeln (18) für den Grenzfall langer Zeiträume infolge der Beziehung $\lim P = 1$ mit der Schwankungsformel (1) identisch werden, und daß dann die Aenderungen der Teilchenzahl ganz zufällig, ohne Rücksicht auf den Anfangszustand erfolgen, was ja von vornherein klar ist. Dagegen folgt für den entgegengesetzten Grenzfall sehr kurzer Zeiten t und dementsprechend kleiner Werte P , daß ein anfänglicher Teilchenüberschuß eine sofortige Abnahme wahrscheinlicher macht, ein anfänglicher Teilchenmangel eine sofortige Zunahme.

Für kurze t , also große β ist nämlich die Näherungsformel anwendbar:

$$\int_{\beta}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{e^{-\beta^2}}{2\beta} \left[1 - \frac{1}{2\beta^2} + \dots \right].$$

¹⁾ L. c., (I), (10); I. c. (II), (13); dieses Bändchen Seite 31.

wodurch man erhält:

$$31) \quad \lim_{t=0} P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Für kurze Zeiten geht also (18) über in [54]

$$32) \quad \lim W_n(+k) = e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^k}{k!}; \quad \lim W_n(-k) = e^{-\nu P} \binom{n}{k} P^k.$$

Offenbar sind diese Ausdrücke für $k = 2, 3, \dots$ verschwindend klein gegenüber den Werten für $k = 1$, also [2398] kommt im ersten Moment überhaupt nur die Möglichkeit einer Aenderung um ein Teilchen in Betracht, was ja von vornherein natürlich erscheint. Nun ist aber

$$33) \quad \lim_{P=0} \frac{W_n(+k)}{W_n(-k)} = \frac{\nu}{n},$$

also macht sich tatsächlich schon von allem Anfang an eine Asymmetrie der Wahrscheinlichkeit für Zu- und Abnahme der von der Teilchenzahl abhängenden Entropie bemerkbar, und zwar entspricht sie einer Tendenz zur Ausgleichung des Anfangswertes n mit dem Mittelwert.

Der tiefere Grund davon liegt in einem wesentlichen Unterscheidungsmerkmal zwischen dem jetzigen Beispiel und dem früher betrachteten. Während nämlich in jenem die Entfernung x eine stetige Variable ist, läßt die hier auftretende ganzzahlige Variable n nur diskontinuierliche Veränderungen von endlicher Größe zu. Man überzeugt sich leicht, daß auch hier die Formeln $\lim W_n(+k)$ und $\lim W_n(-k)$ für den Grenzfall kleiner k identische Werte ergeben würden, falls die Zahl k sich in stetiger Weise ändern könnte. [55] Diese Betrachtungen ergänzen also in gewissen Punkten jene Ausführungen meiner früheren Arbeit, welche sich auf die Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes bezogen; weitere Folgerungen, welche mit dem damals entwickelten Begriff der Rückkehrzeit eines abnormalen Zustandes zusammenhängen, möchte ich in einer eigenen Studie näher auseinandersetzen. [56]

Uebrigens sei bei dieser Gelegenheit noch ein weiterer Unterschied hervorgehoben, welcher bei vielen hierher gehörigen Fragen eine wichtige Rolle spielt. Die Formeln für die Brownsche Bewegung bestimmen nämlich die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Verschiebung und der momentanen Lage, ohne jede Rücksicht auf die Vorgeschichte des Teilchens¹⁾. In dem jetzigen [2399] Beispiele wäre dagegen die

¹⁾ In Wirklichkeit gilt die Unabhängigkeit von der Vorgeschichte nur für Zeiträume, die eine gewisse untere Grenze (die Dauer der annähernd geradlinigen Bewegung) erheblich überschreiten.

Formel (18) für die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Molekülzahl n um k vermehre, nicht auf einen Fall anwendbar, in welchem wir wissen, daß vor der Zahl n eine bestimmte Zahl, z. B. $(n+1)$, vorausgegangen ist. Diese Nachwirkung der Wahrscheinlichkeit einer gegebenen Zahl ist ein Umstand, welcher das jetzige Beispiel wesentlich kompliziert. [57]

IV. Experimentelle Prüfung der Theorie.

Nun schreiten wir zum Vergleiche unserer Theorie mit dem derzeit bekannten experimentellen Material. Es kommt diesbezüglich nur die eine von Svedberg gegebene Zahlenreihe in Betracht, welche wir eingangs anführten.

Um an derselben das Schlußresultat (23) zu prüfen, bilden wir die Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen und nehmen das Mittel aus den Quadraten derselben. Dies ergibt den experimentellen Wert $\overline{\Delta^2} = 2,25$.

Nun beträgt das arithmetische Mittel aller Zahlen $\nu = 1,55$, also müßte nach jener Formel der Diffusionsfaktor $P = 0,726$ betragen. Andererseits kann diese Größe mittels der Formel (10) berechnet werden, falls man den Diffusionskoeffizienten D auf Grund der theoretischen Formel für die Brownsche Bewegung (8) ableitet.

Unter der Annahme¹⁾

$$\eta = 0,0107, \quad a = 19 \mu\mu, \quad N = 6,06 \cdot 10^{23}$$

ergibt sich $D = 1,04 \cdot 10^{-7}$ und hieraus für $h = 2\mu$, $t = 60/39$ der Wert von $\beta = 0,25$. Um nun P als Funktion von β zu ermitteln, habe ich mit Zuhilfenahme der Tafeln für das Krampsche Integral die nachstehende Tabelle zusammengestellt:

$\beta =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$P =$	0,944	0,888	0,833	0,780	0,729	0,680	0,634	0,591	0,551	0,514

Somit erhalten wir im obigen Falle den theoretischen Wert $P = 0,86$, welcher also um ein Fünftel größer ist als der aus den experimentellen Daten ermittelte.

[2400] Da die zur theoretischen Berechnung dienenden Größen nur beiläufig bestimmt sind, kann man dies wohl als eine ganz genügend gute Uebereinstimmung ansehen; die Differenz mag wohl auch darauf zurückzuführen sein, daß Svedberg bei den mittels Keimflüssigkeiten hergestellten Goldlösungen eine Verlangsamung der Brownschen Bewegung bemerkte, was er durch Abweichungen der Teilchen von der Kugelgestalt erklärt und was den Wert von P vermindern müßte.

¹⁾ Siehe Svedberg l. c.

Dieselbe Zahlenreihe kann auch noch zur Kontrolle der Abhängigkeit des $\overline{A^2}$ -Wertes von der Länge des angewendeten Zeitintervalls benützt werden. Denn man kann sich beispielsweise die Differenzen zwischen jeder Zahl und der viertnächsten bilden, und aus den Quadraten derselben das Mittel nehmen; so erhält man den Wert $\overline{A^2}$ für das Vierfache des im früheren Falle geltenden Zeitintervalles von 1/39 Minute. Er beträgt $\overline{A^2} = 2,80$, was $P = 0,90$ ergibt, während die theoretische Berechnung $P = 0,93$ liefern würde.

Nun kann man auch die grundlegenden Formeln (18) prüfen, indem man in denselben den experimentellen Wert $P = 0,726$ einsetzt, andererseits aber in der Svedbergschen Zahlenreihe die Häufigkeit des Vorkommens bestimmter Gruppen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen bestimmt. So kommt beispielsweise die Gruppe 10 vierzimal vor, dividiert man also 40 durch die Anzahl des Vorkommens sämtlicher Einsergruppen 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, welche 164 beträgt, so erhält man die experimentelle Wahrscheinlichkeit, daß in jenem Zeitintervalle nach der Zahl 1 die Zahl 0 erscheine.

Was nun die Ausführung der Rechnungen mittels der Formeln (18) anbelangt, so kann man sich dieselbe durch eine leicht verifizierbare Rekursionsformel erleichtern. Bezeichnen wir nämlich von nun an die Wahrscheinlichkeit, daß die Zahl m auf die Zahl n folge, mit $W(n, m)^1$, so gilt allgemein die Formel

$$(34) \quad W(n, m) = PW(n-1, m) + (1-P)W(n-1, m-1).$$

[2401] Man braucht daher nur die Wahrscheinlichkeiten der Nullgruppen explizite zu berechnen, welche betragen:

$$\begin{aligned} W(0,0) &= e^{-vP}, \\ W(0,1) &= vPe^{-vP}, \\ 35) \quad W(0,2) &= \frac{(vP)^2}{2!} e^{-vP}, \\ W(0,3) &= \frac{(vP)^3}{3!} e^{-vP}, \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

und findet dann die Wahrscheinlichkeiten der übrigen Gruppen mittels einfacher Rechnung nach der obigen Rekursionsformel. In der ersten der nachstehenden Tabellen sind diese

¹⁾ Mit Benützung der früheren Symbole müßte man $W(n, m) = W_n(+ (m-n))$ oder $W(n, m) = W_n(-(n-m))$ schreiben, je nachdem $m > n$ oder $m < n$ ist.

mit Hilfe des experimentellen P berechneten Werte W angegeben; in der zweiten die beobachteten, wie auch, daruntergesetzt, die theoretisch zu erwartenden Häufigkeitszahlen der verschiedenen Ambo-Gruppen. Dieselben erhält man aus dem $W(n,m)$ -Werte, indem man diesen mit dem Produkt aus der absoluten Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Zahl n (laut (1) und aus der Gesamtzahl der Gruppen (= 512) multipliziert. Dabei sind die Tabellen so eingerichtet, daß die erste Vertikalreihe die vorangehende Zahl, die erste Horizontalreihe die darauffolgende Zahl der Gruppe angibt. So ist also beispielsweise 0,112 der Wahrscheinlichkeitswert $W(1,3)$ und die Gruppe 13 kommt experimentell 17mal vor, während die Rechnung 18mal ergeben würde.

I. Relative Wahrscheinlichkeitswerte $W(n,m)$ bei gegebener Anfangszahl n .

		$m =$						
		0	1	2	3	4	5	6
$n = 0$		0,325	0,365	0,205	0,077	0,022	0,005	0,001
	1	0,236	0,354	0,249	0,112	0,037	0,009	0,002
	2	0,171	0,322	0,278	0,150	0,058	0,017	0,004
	3	0,124	0,280	0,290	0,185	0,083	0,028	0,008
	4	0,090	0,237	0,277	0,214	0,111	0,043	0,013
	5	0,065	0,197	0,274	0,234	0,139	0,062	0,021

[2402] II. Häufigkeitszahlen der verschiedenen Gruppen (nm).

		$m =$							
		0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$		45	35	19	7	5	0	—	—
		36	40	23	8	2	1	—	—
	1	40	55	40	17	10	1	0	1
		40	65	43	19	6	2	0	0
	2	19	42	35	24	6	2	1	—
		23	43	37	20	7	2	1	—
	3	6	23	22	13	5	0	—	—
		8	19	20	13	6	2	—	—
	4	2	8	10	4	6	2	—	—
		2	6	8	6	3	1	—	—
	5	0	1	2	2	0	0	—	—
		0,5	1,6	2,2	1,9	1,1	0,7	—	—

Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Häufigkeitszahlen ist wohl recht befriedigend zu nennen. Das durch die Formeln (18) gegebene Bild der Veränderungswahrscheinlichkeit der Teilchenzahlen stimmt mit Svedbergs Experimenten so gut, als man dies bei der nicht sehr großen Anzahl von Beobachtungen und dem hierdurch gesteigerten Einfluß zufälliger Abweichungen nur erwarten kann.

Bemerkenswert ist insbesondere die Verschiebung des Maximums der Wahrscheinlichkeit bei gegebener erster Zahl gegen höhere Werte der zweiten Zahl, mit Zunahme der ersten. Wenn die anfängliche Teilchenzahl Null ist, so dürfte sehr wahrscheinlich nach Ablauf eines Zeitintervalls ein Teilchen oder gar keines auftreten. Ist aber die Anfangszahl 5, so wird wahrscheinlich nicht die Zahl 0 oder 1, sondern 2 oder 3 nachfolgen. In gesteigertem Maße müßte dieser Einfluß der vorhergehenden Zahl auf die nachfolgende, welchen ich vorher als „wahrscheinliche Nachwirkung“ der vorausgehenden Zahl bezeichnet habe, hervortreten, wenn die Dauer der Beobachtungsintervalle verkürzt oder die Schichtdicke h vergrößert würde. Dagegen würde er ganz verschwinden, falls die Intervalle [2403] erheblich länger, oder die Schichtdicke h viel geringer wäre, oder endlich, wenn es sich um eine Emulsion handeln würde, deren Teilchen eine weit raschere Brownsche Bewegung aufweisen würden.

Auch unsere Formel (22) für $\overline{\Delta_n^2}$ kann man mit Hilfe der obigen Tabelle kontrollieren, indem man für jede Anfangszahl n das Quadratmittel der Differenz in bezug auf die nachfolgende Zahl ermittelt; man erhält so die Resultate, welche in der nachstehenden Tabelle zum Vergleiche mit den nach Formel (22) berechneten zusammengestellt sind:

		$n =$					
		0	1	2	3	4	5
$\overline{\Delta_n^2}$	beobachtet	2,29	1,77 ¹⁾	1,55	2,51	4,7	8,4
$\overline{\Delta_n^2}$	berechnet	2,39	1,48	1,63	2,83	5,08	8,39

Svedberg gibt außer der bisher besprochenen auch noch eine zweite Zahlenreihe explizite an, welche sich auf eine konzentriertere Gummiguttemulsion von etwas größeren Teilchen bezieht und entsprechend der langsameren Brown-

¹⁾ Wenn eine einmalige, wohl nur zufällige Beobachtung der Gruppe 17 abgeschlossen wird, erhält man statt dessen $\Delta_1^2 = 1,55$.

schen Bewegung auch eine relativ kleinere zeitliche Veränderlichkeit $\overline{\Delta^2}$ aufweist. Unsere Formeln lassen sich aber auf jenen Fall nicht genau anwenden, da in demselben wegen der größeren Konzentration der Lösung die Bewegungen der Teilchen nicht mehr voneinander unabhängig sind, ein Umstand, welcher in der Abweichung der mittleren Schwankung vom theoretischen Werte (3) zum Vorschein kommt. [46]. [58]

V. Theoretische Ergänzungen.

Schließlich sei noch eine Ergänzung der Theorie erwähnt, welche manchmal zur praktischen Anwendung kommen könnte. Bei unserer ganzen theoretischen Rechnung hatten wir näm[2404]lich vorausgesetzt, daß die Emulsionsteilchen sich nur infolge der gewöhnlichen Brownschen Bewegung verschieben. Falls sich also über die letztere noch, beispielsweise infolge der Schwerkraft, eine gemeinsame fortschreitende Bewegung superponiert, wird die zeitliche Veränderlichkeit der Teilchenzahl vergrößert erscheinen.

Quantitativ kann man dies leicht in Rechnung setzen, indem man einfach an Stelle der gewöhnlichen Formel für die Brownsche Bewegung (9) bei der Ermittlung des Diffusionsfaktors P die Formel für Brownsche Bewegung im Schwerfeld anwendet.¹⁾

Auf diese Weise wird

$$36) \quad P = \frac{1}{h \sqrt{\pi} D t} \int_0^{\infty} dx \int_x^{\infty} e^{-\frac{(\xi + v t)^2}{4 D t}} d\xi,$$

wo v die gemeinsame fortschreitende Bewegungskomponente bedeutet. Nach ähnlicher Rechnung; wie an der vorgenannten Stelle, erhält man hieraus:

$$37) \quad P = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{\sqrt{D t}}{h} \left[2 - e^{-\frac{(h - v t)^2}{4 D t}} - e^{-\frac{(h + v t)^2}{4 D t}} \right] \right. \\ \left. + \frac{v t}{h} \left[\int_{-\frac{v t}{h \sqrt{D t}}}^{\frac{h - v t}{2 \sqrt{D t}}} e^{-y^2} dy - \int_{\frac{+v t}{2 \sqrt{D t}}}^{\frac{h + v t}{2 \sqrt{D t}}} e^{-y^2} dy \right] \right]$$

¹⁾ Vgl. z. B. M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, 1913, p. 422, Gleichung (7). Dieses Bändchen, Seite 29.

$$\left. \begin{aligned} &+ \int_{\frac{h-vt}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy + \int_{\frac{h+vt}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy \end{aligned} \right\}$$

Der Einfluß der fortschreitenden Bewegung hängt also von dem Werte des Verhältnisses vt/h ab; im Grenzfalle großer Geschwindigkeit v wird natürlich $P = 1$, d. h. die aufeinanderfolgenden Zahlen sind voneinander ganz unabhängig; [2405] für kleine Geschwindigkeiten verschwinden die Glieder erster Ordnung in vt/h und es bleiben nur quadratische und höhere Glieder übrig, was begreiflich ist, da die Richtung der Bewegung ohne Einfluß bleiben muß.

Eine Ueberschlagsrechnung zeigt, daß diese Erscheinungen bei den vorher besprochenen Versuchen Svedbergs keine merkliche Rolle spielen.

Eine weitere Ergänzung der Theorie würde sich auf den Fall beziehen, wo das beobachtete Emulsionsvolum eine andere Gestalt besitzt als die einer planparallelen, beiderseits freien Schichte. Dabei würden aber alle Ueberlegungen unverändert bleiben, nur der Faktor P würde einer Modifizierung bedürfen, deren Ermittlung wohl rechnerische, aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten bietet. [49]

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden Formeln abgeleitet, welche es ermöglichen, die zeitlichen Aenderungen der Anzahl der in einem gegebenen Volum befindlichen Teilchen einer Emulsion quantitativ zu ermitteln, und der Vergleich derselben mit der Svedbergschen Beobachtungsreihe ergibt eine recht befriedigende Uebereinstimmung. Diese Erscheinung bildet ein Analogon zu der Brownschen Molekularbewegung und hängt mit derselben auch formell zusammen, so daß sich aus systematischen Beobachtungen jener zeitlichen Aenderungen indirekt die Größe der „Brownschen Beweglichkeit“ bestimmen läßt. Abgesehen vom prinzipiellen Interesse könnte somit diesem Phänomen auch insofern eine gewisse praktische Bedeutung zukommen, als die direkte Messung der Brownschen Molekularbewegung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

IV.

[263] Ueber „durchschnittliche maximale Abweichungen“ bei Brownscher Molekularbewegung und Brillouins Diffusionsversuche.

Von M. v. Smoluchowski.

Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung IIa, 124. Band, 1915, p. 263—276.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1915.)

In dem Göttinger Vortrage über Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik¹⁾ hatte ich behufs Charakterisierung der bei gewisser Beobachtungsdauer zu erwartenden Ausnahmefälle den Begriff der innerhalb einer gewissen Zeit eintretenden „durchschnittlichen maximalen Abweichung“ eines molekularen Systems aus einem Normalzustande eingeführt. Dieser Begriff enthält in sich eine doppelte Durchschnittsbildung, indem er ein Mittel darstellt über eine Schar analoger Systeme, deren Anfangslagen nach dem Wahrscheinlichkeitsgesetze stationären Gleichgewichtes²⁾ verteilt sind und bei denen die jenem Zeitintervall entsprechenden durchschnittlichen Maximalabweichungen aus der Anfangslage beobachtet werden. Letzteres ist also der einfachere Begriff, und darunter verstehen wir das arithmetische Mittel der maximalen einseitigen Elongationen, welche bei wiederholten, jedesmal über jenen Zeitraum erstreckten Versuchen auftreten.

Nebstbei erwähnte ich damals, daß im Falle gewöhnlicher Brownscher Molekularbewegung die durchschnittliche Maximalelongation aus der Anfangslage merklich größer sei [264] als die mittlere Elongation, und zwar daß das Verhältnis dieser zwei Größen wachse wie die Quadratwurzel aus dem Logarithmus der Beobachtungszeit. Hierdurch angeregt, hat

¹⁾ Vorträge über die kinet. Theorie der Materie und Elektr., Teubner, 1914, p. 89.

²⁾ Kurz gesagt: „Deren Anfangslagen kanonisch verteilt sind.“

Przibram¹⁾ unlängst eine experimentelle Untersuchung über Maximalabweichungen — in etwas anderem Sinne des Wortes — angestellt; der Unterschied besteht nämlich darin, daß wir die Maximalwerte in Bezug auf sämtliche während der betreffenden Zeitstrecke auftretenden Elongationen bilden, während Przibram unter Maximalwert den größten unter den voneinander unabhängigen Werten versteht, welche sich bei n -maliger Beobachtung einer dem Gaußschen Fehlergesetz Genüge leistenden Erscheinung ergeben. Hierbei konstatierte Przibram empirisch die angenäherte Proportionalität jener durchschnittlichen Maximalabweichung mit der Wurzel aus dem Logarithmus der Anzahl von Beobachtungen, und von Hasenöhrle wurde auch eine gewisse theoretische Begründung dieser Regel gegeben. [59]

Nun habe ich aber bei näherer Ueberlegung gefunden, daß zwar bei einer gewissen Klasse von Fällen die maximale Abweichung auch in der von mir gebrauchten Bedeutung tatsächlich proportional ist der Wurzel aus dem Logarithmus der Beobachtungszeit, daß aber meine ursprüngliche Angabe unrichtig war, indem die diesbezügliche Berechnung nicht den Voraussetzungen entsprach, welche die gewöhnliche Brownsche Molekularbewegung charakterisieren.

Für dieselbe läßt sich im Gegenteil nachweisen, daß bei längerer Zeitdauer die durchschnittliche einseitige Maximalelongation aus der Anfangslage zur mittleren Elongation in einem konstanten Verhältnis steht. Auf die übrigen Ausführungen jenes Artikels hat diese Berichtigung gar keinen Einfluß; da aber die hier auftretenden Beziehungen auch in anderen Problemen²⁾ eine Rolle spielen, mag nun die Sache [265] etwas ausführlicher dargestellt werden, um so mehr, als wir hierdurch auch in den Stand gesetzt werden, eine interessante experimentelle Arbeit von Brillouin in einer kritischen Analyse zu unterziehen.

Die Brownsche Molekularbewegung läßt sich bekanntlich mit einem Glücksspiel vergleichen, bei welchem in gleichen Zeitintervallen eine zufällige, positive oder negative, Verschiebung in der Richtung der X -Achse stattfindet. Die X -Projektion der in gewisser Zeit erlangten Gesamtverschiebung ist dann gleich dem Ueberschuß der positiven über die negativen Einzelereignisse.

¹⁾ K. Przibram, Phys. Zeitschr., 15, 766, (1914). Es ist dies eigentlich eine empirische Konstatierung einer allgemeinen, rein mathematischen Regel, welche zufälligerweise gerade bei dem auf Brownsche Bewegung bezüglichen Zahlenmaterial vorgenommen wurde. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich dagegen um Auffindung gewisser physikalischer Beziehungen.

²⁾ Siehe die folgende Arbeit Seite 73.

Es entsteht also die Frage: Wenn die Wahrscheinlichkeiten für ein positives oder negatives Einzelereignis gleich groß sind, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß innerhalb von m Würfeln der Maximalüberschuß n auftritt? Behufs Beantwortung derselben gehen wir schrittweise vor, indem wir vor allem erwägen:

1. Wie groß die Wahrscheinlichkeit a_{nm} ist, daß der positive Ueberschuß n zum ersten Male beim m -ten Wurf auftrete, d. h. daß er wohl beim m -ten Wurf, aber bei keinem der vorangehenden $m-1$ Würfe aufgetreten sei. Durch sukzessive Berechnung der betreffenden a_{nm} für zunehmendes m bei festgehaltenen $n=1,2,3\dots$ und durch Einordnung derselben in ein nach Art der Tafel der Binomialkoeffizienten aufgebautes Schema erhalten wir das nachstehende Bild: [60]

$n =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$m=1$	$\frac{1}{2}$								
2		$\frac{1}{4}$							
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{1}{8}$						
4		$\frac{2}{16}$		$\frac{1}{16}$					
5	$\frac{2}{32}$		$\frac{3}{32}$		$\frac{1}{32}$				
6		$\frac{5}{64}$		$\frac{4}{64}$		$\frac{1}{64}$			
7	$\frac{5}{128}$		$\frac{9}{128}$		$\frac{5}{128}$		$\frac{1}{128}$		
8		$\frac{14}{256}$		$\frac{14}{256}$		$\frac{6}{256}$		$\frac{1}{256}$	
9	$\frac{14}{512}$		$\frac{28}{512}$		$\frac{20}{512}$		$\frac{7}{512}$		$\frac{1}{512}$

[266] Wie man sieht, ist das rekursive Bildungsgesetz der Koeffizienten a_{nm} etwas ähnlich wie jenes der entsprechenden Binomialkoeffizienten und so wird man auf die zahlenmäßige Beziehung geführt, daß erstere gleich dem $\frac{n}{m} \frac{1}{2^m}$ Teil der letzteren sind.

Die Wahrscheinlichkeit a_{nm} , daß der positive Ueberschuß n zum erstenmal beim m -ten Wurf auftrete, beträgt somit:

$$1) \quad a_{nm} = \frac{n}{m} \frac{1}{2^m} \binom{m}{\frac{m-n}{2}}$$

Im Spezialfalle für $n=1$ habe ich diese Formel, welche dann die (von $m=3$ an brauchbare) Gestalt annimmt: [61]

$$2) \quad a_{1m} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (m-2)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \dots (m-1)} \cdot \frac{1}{m+1}$$

bereits in dem vorerwähnten Göttinger Vortrage (p. 114) benutzt, um zu zeigen, daß die zur Erreichung eines gewissen Ueberschusses durchschnittlich erforderliche Zeit unendlich groß ist.

Weiter findet man hieraus:

2. Der durchschnittliche Betrag, daß beim m -ten Wurf zum erstenmal erreichten Ueberschusses beträgt: [62]

$$3) \quad \sum_{n=1}^{n=m} n a_{nm} = \frac{1}{2}.$$

3. Die Wahrscheinlichkeit, daß beim m -ten Wurf irgend-ein vorher noch nicht erreichter Ueberschuß auftrete, beträgt: [63]

$$4) \quad \sum_{n=1}^{n=m} a_{nm} = \frac{1}{2} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (m-2)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \dots (m-1)} \text{ für ungerade } m.$$

$$\sum_{n=v}^{n=m} a_{nm} = \frac{1}{2} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (m-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \dots m} \text{ für geradzahlige } m$$

[267] Diese Ausdrücke sind also für ein gerades m und die darauf folgende ungerade Zahl gleich groß.

4. Falls im ganzen m Würfe gemacht werden, handelt es sich nun um die Wahrscheinlichkeit b_{nmk} , daß ein Maximalüberschuß n beim k -ten Wurf auftrete. Dieselbe ist offenbar gleich dem Produkt aus der Wahrscheinlichkeit, daß beim k -ten Wurf ein vorher noch nicht erreichter Ueberschuß n auftrete, mit der Wahrscheinlichkeit, daß derselbe bei den nachfolgenden $(m-k)$ Würfeln nicht überschritten werde. Indem man letztere aus (2) berechnet, erhält man so den (für ungerade $(m-k)$ gültigen) Ausdruck: [64]

$$5) \quad b_{nmk} = a_{nk} \left[1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} - \frac{1}{16} - \frac{5}{128} \dots \right. \\ \left. - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (m-k-2)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots (m-k-1)} \frac{1}{m-k+1} \right].$$

5. Nun wird die Wahrscheinlichkeit A_{nm} , daß bei m Würfeln irgend einmal ein Maximalüberschuß n auftritt, durch Summierung der Ausdrücke b_{nmk} nach den k erhalten:

$$A_{nm} = \sum_{k=n}^{k=m} b_{nmk}.$$

Durch Ausführung der Berechnung überzeugt man sich, daß sie beträgt:

$$6) \quad \left. \begin{array}{l} \text{für } n = m \\ \quad n = m - 1 \\ \quad n = m - 2 \\ \quad n = m - 3 \\ \quad n = m - 4 \\ \quad n = m - 5 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A_{nm} = \binom{m}{0} \frac{1}{2^m} \\ A_{nm} = \binom{m}{1} \frac{1}{2^m} \\ A_{nm} = \binom{m}{2} \frac{1}{2^m} \quad \text{usw.} \end{array} \right\}$$

Dieselben Ausdrücke ergeben sich übrigens auch in anderer Weise, indem man berücksichtigt, daß $\sum_{k=n}^{k=m} a_{nk}$ die Wahr-

scheinlichkeit bedeutet, daß innerhalb der ersten m Würfe [268] ein vorher noch nicht erreichter Ueberschuß n erhalten werde. Falls nun der betreffende Ueberschuß bis zum m -ten Wurf noch nicht weiter auf $n + 1$ wächst, muß er wieder abnehmen (resp. stationär bleiben), erhält also den Charakter eines Maximalüberschusses.

Somit wird:

$$A_{nm} = \sum_{k=n}^{k=m} a_{nk} - \sum_{k=n+1}^{k=m} a_{n+1,k}$$

was die gleichen Werte ergibt, wie die obige Ableitung.

6. Somit erhält man den durchschnittlichen Wert des bei m Würfeln auftretenden positiven Maximalüberschusses \bar{E}_m (wobei negative Ueberschüsse als Null angesehen werden):

$$\bar{E}_m = \sum_{n=1}^{n=m} n A_{nm}$$

Beschränken wir uns zur Vereinfachung der Schreibweise auf gerade m , so wird dies:

$$\bar{E}_m = \frac{1}{2^m} \left\{ \binom{m}{0} [(m + (m-1))] + \binom{m}{1} [(m-2) + (m-3)] \right. \\ \left. + \binom{m}{2} [(m-4) + (m-5)] + \left(\frac{m}{2} - 1 \right) [2+1] \right\}.$$

Vergleichen wir nun damit den Durchschnittswert des gewöhnlichen Ueberschusses, welcher beim m -ten Wurf zustande kommt.

Bekanntlich ist die Wahrscheinlichkeit der Erlangung eines Ueberschusses n beim m -ten Wurf gleich:

$$= \frac{1}{2^m} \binom{m}{\frac{m-n}{2}} \quad [65]$$

[269] Somit ist der durchschnittliche Absolutbetrag des beim m -ten Wurf auftretenden Ueberschusses (im Falle geradzähliger m):

$$8) \quad |\overline{\Delta}| = \frac{1}{2^{m-1}} \left\{ m \binom{m}{0} + (m-2) \binom{m}{1} + (m-4) \binom{m}{2} + \dots + 2 \binom{m}{\frac{m}{2}-1} \right\}.$$

Die Differenz der beiden Ausdrücke wird also:

$$|\overline{\Delta}| - \overline{E}_m = \frac{1}{2^m} \left\{ \binom{m}{0} + \binom{m}{1} + \binom{m}{2} + \dots + \binom{m}{\frac{m}{2}-1} \right\}.$$

Der Klammerausdruck hat den Wert 2^{m-1} , wie man durch Entwicklung von $(1+1)^m$ konstatiert, somit ist:

$$9) \quad \overline{E}_m = |\overline{\Delta}| - \frac{1}{2}.$$

Da nun die Größe $|\overline{\Delta}|$ angenähert proportional mit \sqrt{m} wächst, so sieht man, daß der durchschnittlich innerhalb von m Würfen einmal auftretende einseitige Maximalüberschuß für große Zahlen m übereinstimmt mit dem durchschnittlichen Absolutwerte des beim m -ten Wurf auftretenden Ueberschusses:

$$10) \quad \lim \overline{E}_m = |\overline{\Delta}|.$$

Somit wird auch bei Brownscher Bewegung für längere Zeitdauer die durchschnittliche Maximalverschiebung in positiver Richtung (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämtliche Teilchen bezieht und jene, die immer auf der negativen Seite geblieben sind, mit dem Werte Null eingestellt werden) zahlenmäßig gleich dem durchschnittlichen Absolutwert der am Schlusse des betreffenden Zeitraumes erreichten Elongationen aus der Anfangslage.¹⁾

[270] Den Unterschied zwischen Maximalelongation \overline{E}_m und Endelongation kann man auch in folgender Weise charakterisieren. Von den die Brownsche Bewegung ausführenden Teilchen besitzt am Schlusse der Zeit t die Hälfte eine durchschnittliche positive Elongation $+|\overline{\Delta}|$ und die Hälfte eine ebensogroße negative Elongation $-|\overline{\Delta}|$. Handelt es sich uns, wie in der ganzen obigen Ueberlegung, bloß um positive Ver-

¹⁾ Sie steht also zur mittleren Elongation $\sqrt{\overline{\Delta}^2}$ in dem Verhältnis [66];

$$\overline{E}_m = |\overline{\Delta}| = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\overline{\Delta}^2}$$

schiebungen und werden negative Werte derselben nicht mitgezählt, so hat also der Durchschnitt der positiven Verschiebungen, bezogen auf die Gesamtzahl der Teilchen, den Wert $\frac{[\Delta]}{2}$, während die im Laufe der Zeit t irgendeinmal eingetretene positive Maximalelongation den Durchschnittswert $[\Delta]$ besitzt.

Es ist natürlich von vornherein klar, daß die einseitige Maximalelongation im allgemeinen größer sein muß als die schließlich erreichte Endelongation und im obigen Sinne könnte man sagen, daß sie durchschnittlich zweimal so groß ist¹⁾.

Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß unser Satz nur für die Brownsche Bewegung und für analoge „astatische“ Molekularsysteme gilt. Handelt es sich dagegen um ein molekulares System mit stabiler Gleichgewichtslage, so wird die Größe $[\Delta]$ mit der Zeit einem bestimmten endlichen Grenzwert zustreben, während die einmalige Maximalelongation schließlich über jede Grenze wachsen muß.

In letztere Kategorie gehört ein sehr häufiger Grenzfall: Nehmen wir an, es handle sich um irgend ein „statisches“ Molekularsystem, bei welchem der gewöhnliche Fall stabilen Gleichgewichtes herrscht, indem die behufs Verschiebung aus dem Normalzustande heraus geleistete Arbeit eine quadratische Funktion der Verschiebungsordinate ist (z. B. Brownsche Bewegung eines Teilchens, auf welches eine in die Ruhelage [271] gerichtete elastische Kraft einwirkt²⁾). Nehmen wir weiter an, daß wir dasselbe in (äquidistanten) Zeitintervallen beobachten, welche so lang sind, daß man die Zustände in den aufeinanderfolgenden Punkten als voneinander annähernd unabhängig ansehen darf.

In diesem Falle gilt für die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Elongation aus der Normallage das Gaussche Fehlergesetz³⁾ ohne Rücksicht auf den vorhandenen Zustand:

$$W(x) dx = A e^{-\alpha x^2} dx$$

1) Noch größer müßte der maximale Absolutbetrag der innerhalb einer gewissen Zeitstrecke auftretenden Elongationen sein, eine Größe, mit der wir uns im übrigen hier nicht zu beschäftigen haben werden.

2) Gött. Vortrag, p. 105; Bull. Acad. Cracovie, 1913, 6, 418; dieses Bändchen Seite 25; in diesem Beispiele müßten die Zeitintervalle groß sein im Verhältnis zu $\frac{1}{\beta}$. Auch das in jenem Vortrag erwähnte Beispiel p. 100 gehört hierher, falls die Teilchenzahl und die Zeitintervalle genügend groß werden. [67]

3) Gött. Vortrag, Gleichung (14). Dieses Bändchen, Seite 32, Gleichung (14)

und die durchschnittliche, in beliebig langer Zeit erreichte Absolutelongation beträgt:

$$|\bar{A}| = \frac{1}{\sqrt{a\pi}},$$

während sich auf die Berechnung der durchschnittlichen Maximalelongation die früher erwähnten, ursprünglich in anderem Zusammenhange entstandenen Ueberlegungen von Przißram und Hasenöhr! übertragen lassen. Es folgt daraus, daß letztere für eine große Zahl m von Beobachtungen annähernd im Verhältnis von $\sqrt{\log m}$ wächst.

Eingangs bemerkten wir schon, daß unsere Ueberlegungen auch eine praktische Anwendung finden, und zwar im Hinblick auf gewisse, von L. Brillouin¹⁾ behufs Messung der Diffusion von Emulsionen angestellte Versuche, zu deren Besprechung wir nun übergehen wollen. Wird nämlich eine Glaswand mit einer schwach angesäuerten Gummiguttemulsion in Berührung gebracht, so bleiben die auf die Wand auftreffenden Emulsionsteilchen an derselben haften. Die dadurch bewirkte Verarmung der anliegenden Schichten wird aber teilweise durch Diffusion aus dem Innern der Flüssigkeit ausgeglichen, so daß auf Grund der Zahl der in einer gewissen [272] Zeit sich ansetzenden Teilchen der Wert des Diffusionskoeffizienten erschlossen werden kann.

Um die Versuchsergebnisse theoretisch zu verwerten, nimmt Brillouin an, daß die Hälfte der Teilchen nach der einen Seite, die Hälfte nach der anderen wandert, so daß also in der Zeit t sich die Anzahl

$$10) \quad A = \frac{N}{2} \Delta$$

derselben an die Flächeneinheit der Wand ansetzt, wo N die Anzahl der Teilchen pro Volumeinheit, Δ die in der Zeit t erlangte mittlere Verschiebung der Teilchen in der X -Richtung bedeutet, welche letztere bekanntlich gleich ist:

$$11) \quad \Delta = \sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \sqrt{2Dt}.$$

Somit setzt Brillouin schließlich:

$$12) \quad D = \frac{2A^2}{N^2 t}.$$

Demgegenüber bemerken Svedberg und Westgren²⁾ ganz richtig, daß hier nicht die mittlere, sondern die durchschnittliche Verschiebung in Betracht komme, deren

¹⁾ L. Brillouin, Ann. chim. phys., 27, 412, (1912).

²⁾ Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr., 10, 493, (1913);
A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem., 89, 65, (1914).

Absolutwert im Verhältnis $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ kleiner sei als jene [66]. Somit sollte gelten:

$$13) \quad A = N \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Aber auch diese Ueberlegungsweise erscheint uns mangelhaft, denn es kommt ja nicht nur auf die am Ende der Zeit t erlangte Elongation der Teilchen an, sondern auch auf deren Lagen während des ganzen Zeitraumes t , da alle Teilchen, welche nur einmal mit der Wand in Berührung gekommen sind, schon an derselben haften bleiben müssen und ihre Bewegung gar nicht bis zum Zeitpunkt t fortsetzen können.

[273] Will man also die Sache ganz streng durchführen, so muß man offenbar auf die vorher abgeleitete Formel (1) zurückgreifen. Man denke sich nämlich die Emulsion im ungestörten Anfangszustand als ein System von äquidistanten Teilchen, welche sich dann infolge der Molekularbewegung mit gleicher Wahrscheinlichkeit gegen die Wand zu wie von derselben weg verschieben. Schematisieren wir den Vorgang so, daß in Intervallen τ eine der Teilchendistanz δ gleiche Verschiebung stattfindet, so entspricht das bekanntlich einer Brownschen Molekularbewegung, welche durch einen Diffusionskoeffizienten $D = \frac{\delta^2}{2\tau}$ charakterisiert ist. [68]

Nun werden bei der m -ten Wiederholung des Verschiebungsvorganges diejenigen Teilchen an die Wand stoßen, welche die entsprechende Gesamtverschiebung $n\delta$ zum erstenmal beim m -ten „Wurf“ erhalten haben. Die durchschnittliche Anzahl derselben beträgt bei Anwendung unserer früheren Bezeichnungweise:

$$\sum_{n=2}^{n=m} a_{nm} \quad \text{oder} \quad \sum_{n=1}^{n=m} a_{nm},$$

je nachdem die Zahl m gerade oder ungerade ist; dabei bezieht sich die Summierung, ebenso wie in der Formel (4) im ersteren Fall auf sämtliche geradzahlige, im zweiten auf die ungeradzahligen n . Nun läßt sich mit Hilfe der Stirlingschen Formel der Näherungswert entwickeln:

$$14) \quad \sum a_{nm} = \lim \frac{1}{2} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (m-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots m} = \lim \frac{1}{2} \frac{m!}{2^m \left(\frac{m}{2}!\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{2m\pi}}, \quad [69]$$

also beträgt die Anzahl der pro Zeiteinheit anklebenden Teilchen:

$$M = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{1}{2m\pi}}$$

[274] Bemerkt man nun, daß die Beziehungen gelten:

$$m = \frac{t}{\tau}, \quad D = \frac{\delta^2}{2\tau}, \quad N = \frac{1}{\delta},$$

wo N die pro Volumeneinheit entfallende Teilchenzahl bedeutet, so sieht man, daß diese Formel übergeht in

$$15) \quad M = N \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad [100]$$

und für die seit Anfang an die Flächeneinheit der Wand angesetzte Teilchenzahl folgt:

$$16) \quad A = 2N \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Anstatt sich auf die Formeln (1), (4), zu berufen, hätte man aber auch eine weit einfachere Methode versuchen können, indem man sich erinnert, daß die Zusammensetzung der Brownschen Molekularbewegungen der einzelnen Teilchen als Gesamtbild einen Diffusionsvorgang ergibt und daß auch mathematisch die Formel für Brownsche Molekularbewegung das der „quellenmäßigen“ Zerlegung entsprechende Teilintegral der allgemeinen Diffusionsgleichung bildet. So wird man darauf geführt, die gewöhnliche Diffusionstheorie zur Berechnung der an die Wand geleiteten Substanzmenge zu benutzen, und zwar indem man die Formel anwendet, welche die Verteilung in einer einseitig unendlichen Flüssigkeitssäule darstellt, die anfänglich überall gleiche Konzentration besitzt, aber von der Zeit $t=0$ angefangen an der Stelle $x=0$ fortwährend auf der Konzentration Null erhalten wird. Durch letztere Grenzbedingung wird nämlich erreicht, daß die einmal an die Stelle $x=0$ gewanderte Substanz nicht wieder zurückdiffundiert — was gerade der Wirkung der klebrigen Wand $x=0$ entspricht. [70]

Somit nehmen wir an:

$$17) \quad N = N_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy,$$

[275] woraus sich für die durch den Querschnitt $x=0$ in der Zeiteinheit hindurchtretende Menge

$$M = D \left. \frac{\partial N}{\partial x} \right|_{x=0}$$

und für die seit Anfang ausgeschiedene Teilchenzahl A genau dieselben Resultate (15), (16) ergeben wie früher.

Von dem Umstande, daß man derart die detaillierte Berechnung der Teilchenverschiebungen durch die weit einfachere makroskopische Diffusionstheorie ersetzen kann, werden wir übrigens bei einer anderen Gelegenheit noch Gebrauch machen¹⁾. Vergleichen wir dies nun mit dem Ergebnis der Brillouin'schen Berechnungsmethode (13), so sehen wir, daß jene für A ein um die Hälfte zu kleines Resultat ergibt. Das ist unmittelbar verständlich, denn gemäß dem, was über das Verhältnis der maximalen und der Endelongation gesagt wurde, wäre die Gleichung (10) zu ersetzen durch

$$18) \quad A = N \bar{E}_m = N \overline{\left[\Delta \right]}.$$

Die Formel (13) entspricht eben nicht der Voraussetzung, daß die Teilchen an einer klebrigen Wand haften bleiben, sondern daß sie daselbst (gleichsam durch ein weitmaschiges Sieb) in eine von Teilchen freie Flüssigkeitssäule eintreten, aus welcher sie teilweise wieder zurückwandern würden.

Da aber Brillouin auf Grund seiner ursprünglichen Formel für D das Verhältnis von chemischem und wahren Molekulargewicht in naher Uebereinstimmung mit Perrin zu $N = 69 \cdot 10^{22}$ bestimmt hat, würde in Wirklichkeit hierfür ein ganz unmöglicher Wert $N = 176 \cdot 10^{22}$ resultieren.

Es ist also anzunehmen, daß in seinen Versuchen noch ein anderer entgegenwirkender Umstand mitspielt, welcher jenen ungefähr kompensiert. Es liegt nahe, anzunehmen, daß nicht ein jedes an die Wand stoßendes Teilchen sofort an derselben haften bleiben muß [71]. Vor allem aber ist zu bedenken, daß die übliche Formel für Brownsche Bewegung auf die [276] unmittelbare Nachbarschaft einer festen Wand gar nicht angewendet werden kann, da der Zähigkeitswiderstand durch deren Gegenwart vermehrt wird.²⁾ Es kommt dies nur in einer Schichte von der Größenordnung der Teilchendurchmesser in Betracht, aber gerade das Verhalten der Teilchen in der unmittelbaren Nähe der Wand ist ja für das Haftenbleiben wesentlich.

Da kaum eine Aussicht besteht, daß man diesen Umständen durch Vervollkommnung der Rechnung gerecht werden könnte, erscheint leider die Brillouin'sche Versuchsmethode, so geistreich auch ihr Grundgedanke ist, für quantitative

¹⁾ Siehe die nachfolgende Abhandlung. Seite 73.

²⁾ Vgl. H. A. Lorentz, Abhandlungen über theor. Physik, Teubner, 1907, p. 23; J. Stock, Bull. acad. Cracovie, 1911, p. 18.

Messungen der Diffusion nicht geeignet. Man müßte sie höchstens so modifizieren, daß man gleichzeitig auch die Teilchenverteilung in verschiedenen Entfernungen von der Wand bestimmt, ähnlich wie dies Westgren bei einer anderen, auch sehr hübschen Versuchsanordnung getan hat¹⁾; allerdings geht hierbei die Einfachheit der Methode verloren.

¹⁾ A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chemie, 89, 63 (1914). Westgrens mathematische Darstellung der Diffusion der Teilchen, die sich an einer Gefäßwand abgesetzt hatten und sodann von dort aus in die leere Flüssigkeit zurückdiffundieren, ist ganz richtig, falls wie für seine Versuche wohl anzunehmen — die Dicke der ursprünglich sedimentierten Schichte gering ist. Würde es sich um eine dickere Schichte handeln, so wären Korrektionsglieder einzuführen, die eine gewisse Annäherung an die Formel (17) bewirken würden.

[339] Molekulartheoretische Studien über Umkehr thermodynamisch irreversibler Vorgänge und über Wiederkehr abnormaler Zustände.

Von M. von Smoluchowski.

(Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung IIa, 124. Band, 1915, p. 339—368.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1915.)

Die beiden Haupteinwände, welche seitens der dogmatischen Thermodynamik gegen die Molekularkinetik vorgebracht wurden, sind bekanntlich der Loschmidtsche Umkehr- einwand und der Poincarésche Wiederkehreinwand [72], welche beide dahin zielen, daß thermodynamische Irreversibilität sich auf keinerlei Weise mittels der Mechanik konservativer Molekularsysteme erklären lasse¹⁾. Man hat oft versucht, diese Einwände in Anlehnung an Boltzmanns Gedanken durch mehr oder weniger klare Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen von allgemeiner Natur zu entkräften²⁾. Doch scheint es eigentlich passender, es klar herauszusagen, daß der Molekularkinetik zufolge sämtliche Vorgänge prinzipiell reversibel sind, und zu untersuchen, in welcher Weise in bestimmten Fällen trotzdem eine scheinbare Irreversibilität vorgetäuscht wird.

Der erste Versuch einer Spezialuntersuchung³⁾ in dieser Richtung wurde geliefert, als es gelang, ein fingiertes Beispiel [340] aufzufinden (Brownsche Bewegung eines unter Einfluß einer elastischen Kraft stehenden Teilchens), in welchem sich der allmähliche Uebergang vom thermodynamisch irreversibeln Verhalten (durch innere Reibung verzögerte Be-

¹⁾ Siehe z. B. den trefflichen Artikel von P. u. T. Ehrenfest in der Enzyklop. d. math. Wissensch., IV, 2, II.

²⁾ Z. B. Gibbs' „Umrührvorgang“ (Statist. Mechanik, XII. Kap.).

³⁾ M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, 1913, p. 418; Göttinger Vorträge über kinet. Theorie, Teubner, 1914, p. 89. Dieses Bändchen, Seite 25.

wegung gegen die Ruhelage hin) zur ungeordneten Brown'schen Molekularbewegung mathematisch genau verfolgen läßt.

Nachdem ich nun kürzlich die Formeln¹⁾ abgeleitet habe, welche in analoger Weise für den Fall einer kolloidalen Lösung den Uebergang zwischen dem Stadium gewöhnlicher irreversibler Diffusion und dem Stadium der ungeordneten automatischen Konzentrationsschwankungen darzustellen erlauben, möchte ich im folgenden weitere Untersuchungen über das obige Thema anknüpfen, wobei der Vorteil ins Gewicht fällt, daß betreffs dieser Vorgänge bereits experimentelles Beobachtungsmaterial zur Verfügung steht, das leicht noch weiter vervollständigt werden könnte.

I. Umkehrbarkeit der Zeitfolge.

In ähnlicher Weise, wie in dem früher erwähnten fingierten Beispiele geschlossen werden konnte, daß die den molekularen Vorgang darstellende Formel auch für den umgekehrten Zeitverlauf gültig ist, kann man auch in dem jetzigen Falle nachweisen, daß hier das von Loschmidt geforderte Verhalten vorliegt, indem man die betreffenden Formeln (18) l. c. Seite 49 zu Hilfe zieht. Dieselben besagen folgendes:

Wenn sich in einem bestimmten Augenblick in einem gegebenen Volumteile n Teilchen einer kolloidalen Lösung befinden, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß sich jene Anzahl im Laufe der Zeit t um k vermehre oder vermindere:

$$1) \quad P_n(+k) = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{k+m}}{(k+m)!}$$

$$P_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n+m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}$$

[341] Hierbei bedeutet ν die normale Anzahl von Teilchen, welche auf jenes Volum bei gleichmäßiger Verteilung entfallen würde, und P kann man als jenen Bruchteil der anfänglich darin enthaltenen Kolloidsubstanz auffassen, welcher sich daraus unter Annahme der üblichen Diffusionstheorie in der Zeit t entfernen würde, falls jenes Volum anfangs von reinem Lösungsmittel umgeben wäre. Dieser Wert von P hängt somit vom Diffusionskoeffizienten D , der Zeit t und den Dimensionen des betreffenden Volumteiles ab. Im Falle, wenn derselbe eine planparallele Schichte von der Dicke h bildet, haben wir:

¹⁾ M. v. Smoluchowski, diese Sitzungsber., 123, 2381 (1914). Dieses Bändchen, Seite 40.

$$2) \quad P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}]$$

wo zur Abkürzung $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$ gesetzt ist.

Bei oftmaliger Wiederholung der Beobachtung erhält man also die Anzahl Fälle, wo die Zahl n erscheint und darauf eine Zahl $(n+k)$ folgt, indem man $P_n(+k)$ mit der Größe $W(n)$ multipliziert, welche die Wahrscheinlichkeit ausdrückt, daß im Zustande statistischen Gleichgewichts die Teilchenzahl n bestehe: [73]

$$3) \quad W(n) = \frac{e^{-v_2 n}}{n!}.$$

Nun läßt sich durch Einsetzen der betreffenden Ausdrücke leicht direkt nachweisen, daß die Identität besteht: [74]

$$4) \quad W_{(n)} P_n(+k) = W(n+k) P_{n+k}(-k).$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite bedeutet aber nun in analoger Weise die Anzahl Fälle, wo die Zahl $(n+k)$ sich um k Einheiten vermindert, also wieder auf n zurückgeht. Daher ist auch allgemein im stationären Zustande die Wahrscheinlichkeit, daß auf die Zahl n eine m folge, gleich der Wahrscheinlichkeit, daß in einem gleich großen Zeitintervall der Zahl n eine m vorausgegangen sei.

Dieser die Gleichberechtigung des positiven und negativen Zeitverlaufes illustrierende Satz erfordert also, daß bei [342] systematischen Bestimmungen der wechselnden Teilchenzahlen die Anzahl der Ambogruppen (nm) und (mn) gleich sei. Tatsächlich genügt die von Svedberg angegebene Beobachtungsreihe, welche ich in der erwähnten Arbeit einer statistischen Untersuchung unterzogen habe, annähernd dieser Relation: die in der Tabelle p. 2402 (l. c.) (Dieses Bändchen Seite 57) symmetrisch zu beiden Seiten der Diagonale stehenden Häufigkeitszahlen sind so nahe gleich, als man das in Anbetracht des erheblichen Einflusses zufälliger Fehler nur erwarten kann.

Wie von vornherein zu erwarten war, erfüllen also die von uns für die beiden Spezialfälle entwickelten Formeln die Loschmidtsche Forderung der Umkehrbarkeit der Zeitfolge. Nun wollen wir näher untersuchen, wie trotzdem der Charakter der Irreversibilität zustande kommen kann.

II. Wiederkehr- und Erwartungszeit molekularer Zustände.

A. Intermittierende Beobachtung.

Als Zermelo gegen Boltzmanns Irreversibilitätsklärung den Poincaréschen Wiederkehrsat in Treffen führte [75], suchte Boltzmann¹⁾ diesen Einwand dadurch zu entkräften, daß er für einen gewissen Fall die Länge des Zeitraumes abschätzte, nach dessen Verlauf der ursprüngliche molekulare Zustand wiederkehrt [76]. Die ganz ungeheure Länge jenes Zeitraumes sah er als Beweis an, daß die Umkehr thermodynamisch irreversibler Vorgänge zwar manchmal vorkommen müsse, aber in der täglichen Praxis nicht beobachtet werden könne.

Nachdem wir aber seither eine ganze Reihe von sogenannten molekularen Schwankungsvorgängen kennen gelernt haben, wo man das „antientropische“ Verhalten direkt beobachten kann [77], erscheint es wünschenswert, ein Kriterium aufzusuchen, nach welchem man beurteilen könnte, ob ein gegebener Vorgang in den Anwendungsbereich des Entropiesatzes fällt oder nicht.

[343] Die Boltzmannsche Berechnungsweise des Poincaréschen Periodizitätszyklus eignet sich hierzu nicht, denn sie stellt nur fest, nach welcher Zeit die einzelnen Moleküle einer gewissen Gasmenge in dieselben Geschwindigkeits- und Raumgebiete zurückkehren könnten, die sie anfangs eingenommen haben. Sie bezieht sich also nicht auf den beobachtbaren makroskopischen Zustand, sondern auf den Mikrozustand, bei welchem die einzelnen Moleküle ihrer Individualität nach unterschieden werden²⁾. Auch hängt die Länge dieses Zyklus von der willkürlichen Uebereinkunft darüber ab, was man als Koinzidenz zweier Zustände ansieht, da die Molekularvorgänge im allgemeinen nicht exakt, sondern nur quasiperiodisch sind. Daher führte ich an der mehrfach erwähnten Stelle den Begriff einer Wiederkehrzeit ein, welcher sich auf einen experimentell beobachtbaren Parameter bezieht und hiermit auch die zweite Schwierigkeit vermeidet, da bei „statistischen“ Systemen im Falle eines einzigen Parameters im Laufe der Zeit exakte Koinzidenz mit den Anfangswerten eintreten muß. Die Bedeutung jenes Begriffes war in dem damals behandelten Spezialfall mathematisch gegeben, doch fehlte eine allgemeinere Definition und ein strenger

¹⁾ L. Boltzmann, Ann. d. Phys., 57, 773 (1896).

²⁾ Die beobachteten Vorgänge kehren also unvergleichlich häufiger wieder, als die Länge jenes Zyklus vermuten ließe, da die Individualität der Moleküle für uns gleichgültig ist.

Nachweis der Rolle, welche diese Größe spielt [78]. Nun möchte ich versuchen, jene Erwägungen in dieser Hinsicht einigermaßen zu ergänzen und zu präzisieren, und zwar, indem ich das eingangs erwähnte Beispiel — betreffend die Veränderlichkeit der in einem gegebenen Volum enthaltenen Teilchenzahl, welche durch Svedbergs Zahlenreihe illustriert wird — als Anhaltspunkt benutze¹⁾.

Der spezielle Charakter des molekularen Systems ist übrigens prinzipiell gleichgültig, nur nehmen wir vorderhand als wesentlich bestimmenden Umstand an, daß der beobachtete [344] Parameter eine diskontinuierliche Veränderliche (Teilchenzahl) bilde, und daß die Beobachtung intermittierend, in äquidistanten Zeitintervallen erfolgt, so wie dies in Svedbergs Versuchen der Fall war. Die von selbst vor sich gehenden Veränderungen der Teilchenzahl oder des sonst in Betracht kommenden Parameters lassen sich dann durch eine gebrochene Linie, nach Art der ein Stück der Svedbergschen Zahlenreihe illustrierenden Fig. 2, darstellen:

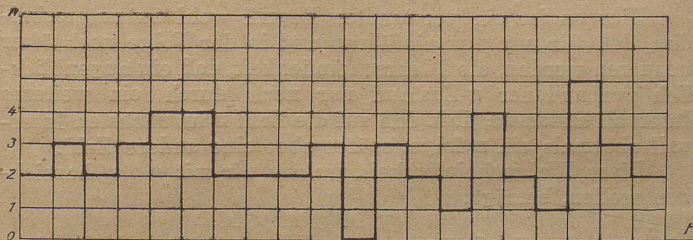


Fig. 2.

Hierbei ist die Abszissenlinie, welche die Zeit vorstellt, in gleich große Stücke τ , entsprechend der Dauer der Beobachtungsintervalle, eingeteilt, während die Ordinaten die beobachteten Teilchenzahlen bedeuten. Ziehen wir nun eine gewisse Ordinate, beispielsweise $n=4$, in Betracht. Dann wird als „Wahrscheinlichkeit des betreffenden n -Wertes“ die dem stationären Zustande entsprechende relative Häufigkeit desselben bezeichnet, das ist das Verhältnis der Zeitstrecken, wo $n=4$ ist, zu der gesamten Zeitstrecke. Nun möge die Anzahl der während einer gewissen, außerordentlich langen Zeitstrecke eintretenden Fälle, wo der $n=4$ -Wert gerade nur während der k Intervalle andauernd geherrscht hatte, mit

¹⁾ Es eignet sich hierzu besser als das von mir früher benützte Beispiel, in welchem der beobachtbare Parameter eine stetige Veränderliche war. Ein Teil der im Folgenden entwickelten Überlegungen läßt sich allerdings auch auf das letztere übertragen.

N_k bezeichnet werden, und analog sei M_k die Anzahl der Fälle, welche durch ununterbrochene (und nicht überschrittene) Andauer des „Nicht- n “-Zustandes während k Intervalle charakterisiert sind.

Dann wird jene Wahrscheinlichkeit des n -Zustandes ausgedrückt durch:

$$5) \quad W(n) = \frac{N_1 + 2 N_2 + 3 N_3 + \dots}{N_1 + 2 N_2 + 3 N_3 + \dots + M_1 + 2 M_2 + 3 M_3 + \dots}$$

[345] Dies ist also jene Größe, welche durch die Formel (3) gegeben ist.

Andrerseits ermöglichen unsere Formeln (1), (2) die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, daß nach einem n -Werte im darauffolgenden Intervall abermals ein n -Wert auftrete, daß also die Zahl n ungeändert bleibe; diese Größe läßt sich mit Hilfe jener Symbole offenbar folgendermaßen definieren:

$$6) \quad P_n(0) = \frac{N_2 + 2 N_3 + 3 N_4 + \dots}{N_1 + 2 N_2 + 3 N_3 + \dots}$$

Hiervon ist ein verwandter Begriff wohl zu unterscheiden, den wir nun neu einführen und in der Folge noch öfter benutzen werden, die Wahrscheinlichkeit, daß ein augenblicklich vorhandener n -Zustand nur noch durch ein weiteres Intervall andauere, d. h. daß auf die Zahl n im nächsten Intervall abermals ein n folge, später aber eine andere Zahl.

Diese Wahrscheinlichkeit, welche wir mit $\varphi(2\tau)$ bezeichnen wollen, beträgt:

$$7) \quad \varphi(2\tau) = \frac{N_2 + N_3 + N_4 + \dots}{N_1 + 2 N_2 + 3 N_3 + \dots}$$

Analog wird der Ausdruck:

$$8) \quad \varphi(1\tau) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} N_k}{\sum_{k=1}^{\infty} k N_k}$$

die Wahrscheinlichkeit bezeichnen, daß auf einen augenblicklich vorhandenen n -Zustand im nächsten Intervall ein Nicht- n folge, und allgemein bedeutet

$$9) \quad \varphi(h\tau) = \frac{\sum_{h=k}^{\infty} N_h}{\sum_{h=1}^{\infty} h N_h}$$

die Wahrscheinlichkeit, daß ein vorhandener n -Zustand noch gerade durch k Intervalle fortdaure und im $(k + 1)$ -ten [346] Intervall in einen anderen Zustand übergehe. Die analogen Ausdrücke für „Nicht- n “-Zustände sollen mit ψ bezeichnet werden, so daß also $\psi(k\tau)$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein Nicht- n gerade nach Ablauf von k Intervallen in ein n übergehe.

Nun können wir definieren, was unter Wiederkehrzeit und verwandten Begriffen verstanden werden soll.

Als „durchschnittliche Dauer“ des n -Zustandes mag das arithmetische Mittel sämtlicher durch Andauern des n -Zustandes charakterisierter Zeitstrecken bezeichnet werden; diesen Ausdruck wollen wir mit T_1 bezeichnen und können ihn mit Hilfe der obigen Symbole folgendermaßen darstellen:

$$10) \quad T_1 = \tau \frac{N_1 + 2 N_2 + 3 N_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\tau}{\varphi(1\tau)}$$

Demgegenüber wäre die durchschnittliche Dauer des Nicht- n -Zustandes:

$$11) \quad \theta_1 = \tau \frac{M_1 + 2 M_2 + 3 M_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} = \frac{\tau}{\psi(1\tau)}$$

Diese Größe kann man ebensogut auch als durchschnittliche Wiederkehrzeit des n -Zustandes bezeichnen.

Dagegen wollen wir mit dem Namen „wahrscheinliche Erwartungszeit“ eine andere Größe belegen, welche gebildet wird, indem man für jeden Nicht- n -Punkt die Zeit bis zum nächsten Eintreffen des n -Wertes bestimmt und daraus das Mittel nimmt:

$$12) \quad \theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2) M_2 + (1+2+3) M_3 + \dots}{M_1 + 2 M_2 + 3 M_3 + \dots} \\ = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau \psi(k\tau)$$

Analog ließe sich natürlich auch die Erwartungszeit des Nicht- n -Zustandes bilden, die man auch als „wahrscheinliche Fortdauer“ des n -Zustandes bezeichnen könnte.

$$13) \quad T_2 = \tau \frac{N_1 + (1+2) N_2 + (1+2+3) N_3 + \dots}{N_1 + 2 N_2 + 3 N_3 + \dots} \\ = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau \varphi(k\tau)$$

[347] Der Unterschied zwischen T_1 und T_2 beruht also darauf,

daß die erstere Größe einem Durchschnitt in bezug auf sämtliche Uebergangsstellen aus dem n - in den Nicht- n -Zustand entspricht, die letztere dagegen einem Durchschnitt in bezug auf sämtliche Nicht- n -Zustände.

In ähnlicher Bedeutung könnte man auch eine Größe:

$$14) \quad T_3 = \tau \frac{N_1 + 2^2 N_2 + 3^2 N_3 + \dots}{N_1 + 2 N_2 + 3 N_3 + \dots}$$

definieren, indem man für jeden n -Punkt die Zeitstrecke seit dem Beginn des n -Zustandes bis zu dessen Ende nimmt und aus denselben das Mittel bildet. Doch gibt diese nichts wesentlich Neues, denn man findet leicht, daß infolge der Beziehung:

$$1 + 2 + 3 + \dots + k = \frac{k}{2}(1 + k)$$

die Formel besteht:

$$15) \quad T_2 = \frac{1}{2}(T_3 + \tau).$$

Was nun die Berechnung der „durchschnittlichen Dauer“ anbelangt, so läßt sich diese auf ganz einfache Weise auch ohne Kenntnis der Funktionen φ , ψ ausführen; da es nämlich offenbar ebenso oft vorkommen muß, daß n in Nicht- n übergeht, wie umgekehrt, so ist:

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = M_1 + M_2 + M_3 + \dots$$

und infolgedessen: [79]

$$16) \quad \Theta_1 = T_1 \left[\frac{1}{W(n)} - 1 \right].$$

Mit Zuziehung von (6) und (10) findet man also:

$$17) \quad T_1 = \frac{\tau}{1 - P_n(o)}; \quad \Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - P_n(o)}.$$

Es schien mir interessant, diese Formeln an der von Svedberg angegebenen Beobachtungsreihe zu prüfen, welche ich in der mehrfach erwähnten Arbeit schon öfter zur Illustration theoretischer Berechnungen benutzt hatte, obwohl in [348] diesem Falle angesichts des zu geringen Zahlenmaterials von vornherein eine genaue Uebereinstimmung nicht zu erwarten ist. Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der aus jener Zahlenreihe gemäß den Definitionen (10), (11) empirisch bestimmten sowie der nach den Formeln (17) theoretisch berechneten Werte der durchschnittlichen Dauer T_1 und der durchschnittlichen Wiederkehrzeit Θ_1 (wobei die Länge eines Intervalls als Einheit genommen wird) für die in der ersten Reihe angeführten Teilchenzahlen n :

n	$P_n(0)$	$W(n)$	T_1 ber.	T_1 emp.	Θ_1 ber.	Θ_1 emp.
0	0,321	0,212	1,47	1,66	5,54	4,48
1	0,354	0,329	1,55	1,50	3,16	3,09
2	0,278	0,255	1,38	1,37	4,05	3,98
3	0,185	0,132	1,23	1,23	8,09	7,13
4	0,111	0,051	1,12	1,23	20,9	16,0

Die Größenordnung und der allgemeine Verlauf der Größen Θ_1 und T_1 wird also gewiß genügend bestätigt, wenn auch natürlich an eine ins einzelne gehende Uebereinstimmung nicht zu denken ist¹⁾. [80]

Im Zusammenhang mit diesen Begriffen sei noch ein zahlenmäßiges Beispiel angeführt, welches uns begreiflich macht, daß der von Svedberg beobachtete Vorgang im Falle merklich abnormaler Anfangszustände den Charakter eines irreversibeln Diffusionsprozesses annimmt.

In der Svedbergschen, 518 Einzelmessungen umfassenden Beobachtungsreihe, treten die Teilchenzahlen 0, 1, 2, 3, 4, 5 sehr viele Male auf, die Zahlen 6 und 7 nur je einmal; wollte man das Auftreten noch höherer Zahlen beobachten, so müßte man den Versuch dementsprechend länger fortsetzen. In welchen Zeiträumen könnte man nun erwarten beispielsweise eine Wiederholung der Zahl 17 konstatieren zu können?

[349] Würde man $P_n(0)$ für $n = 17$ berechnen (nach Formel (1), so ergäbe dies einen außerordentlich kleinen Wert: es ist äußerst unwahrscheinlich, daß auf eine Zahl 17 abermals eine 17 nachfolge, und man kann beinahe sicher auf eine Abnahme dieser abnormal großen Zahl²⁾ rechnen. Ebenso ist $W(17)$ eine äußerst kleine Zahl.

Die Formel (17) reduziert sich also für derart abnormale Zustände auf den Wert:

$$18) \quad \Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)},$$

d. h., die Sache verhält sich so, als ob die sukzessiven Veränderungen der Teilchenzahl voneinander ganz unabhängig wären³⁾.

Wird nun in (18) die Zahl 17 eingesetzt, so ergibt sich für T_1 ein Zeitraum von $10^{13} \tau$, d. i. zirka 500 000 Jahre, falls, so wie es Svedberg tat, 39 Messungen pro Minute gemacht wer-

¹⁾ Bei längeren Θ_1 -Zeiten würde die Tatsache, daß nur eine begrenzte Beobachtungsreihe zur Verfügung steht, eine Quelle systematischer Fehler bilden. [81]

²⁾ Die normale Anzahl Teilchen beträgt nämlich in jenem Versuche = 55.

³⁾ Siehe die Ausführungen betreffs Formel (20) und (36).

den. Es ist also begreiflich, daß man bei einem Anfangswert $n = 17$ den Diffusionsvorgang in der kolloidalen Lösung für irreversibel halten würde, da man eine Wiederkehr zum Anfangszustand nie erleben dürfte.

Wesentlich schwieriger als die Berechnung von T_1 ist die Ermittlung der wahrscheinlichen Dauer T_2 , da sie die Kenntnis der Funktionen φ, ψ voraussetzt, die viel kompliziertere Berechnungen erfordert, als jene der Funktionen W, P . Man kann übrigens den diesbezüglichen Ausdruck auch in anderer Gestalt darstellen, indem man (13) umformt in:

$$\frac{T_2}{\tau} = 1 + \frac{N_2 + 2 N_3 + 3 N_4 + \dots}{N_1 + 2 N_2 + 3 N_3 + \dots} \cdot \left[1 + \frac{N_3 + 2 N_4 + 3 N_5 + \dots}{N_2 + 2 N_3 + 3 N_4 + \dots} \cdot \left[1 + \frac{N_4 + 2 N_5 + 3 N_6 + \dots}{N_3 + 2 N_4 + 3 N_5 + \dots} \right] \right].$$

Das erste der gebrochenen Polynome der rechten Seite ist zufolge (6) gleich der Wahrscheinlichkeit, daß ein n -Wert abermals von einem n -Wert gefolgt werde, welche wir durch [350] $P_n(0)$ bezeichneten. Statt dessen wollen wir an dieser Stelle das Symbol $W(nn)$ gebrauchen. Analog bedeutet dann der zweite Bruch den Prozentsatz unter allen n - n -Fällen, auf welche noch ein dritter n -Wert folgt, welchen man durch $W(nnn)$ bezeichnen kann usw. Somit erhält man:

$$19) \quad T_2 = \tau \left[1 + W(nn) \left[1 + W(nnn) \left[1 + W(nnnn) \dots \right] \right] \right]$$

Leider aber ist die Ermittlung der weiteren Ausdrücke $W(nnn)$ usw. für dieses Beispiel so verwickelt, daß ich bisher von einer Berechnung derselben Abstand genommen habe. Auf die gleichen Schwierigkeiten stößt die Berechnung der Erwartungszeit des n -Zustandes Θ_2 .

Nur in einem Grenzfall ist die Rechnung ohne weiteres durchführbar, wenn nämlich die Zeitintervalle τ so groß sind, daß die Nachwirkung des vorhergehenden Zustandes auf den nachfolgenden vernachlässigt werden kann, also dieselben als gegenseitig unabhängig anzusehen sind. Dann gilt nämlich:

$$W(n) = W(nn) = W(nnn) = \dots$$

und infolgedessen wird

$$20) \quad T_2 = \frac{\tau}{1 - W(n)}; \quad \Theta_2 = \frac{\tau}{W(n)}.$$

Dieselben Werte erhält man in diesem Falle auch für T_1, Θ_1 , da dann $P_n(0) = W(n)$ ist. Also werden in diesem Grenzfall die beiden in Rede stehenden Begriffe identisch¹⁾. [80]

Die Bedeutung dieser Tatsache möge noch durch die

¹⁾ Siehe diesbezüglich auch Gleichung (36) und Anmerkung.

Analogie mit einem Würfelspiel illustriert werden, bei welchem die für irgend eine der Zahlen von 1 bis 6 gleich große Wahrscheinlichkeit $W = 1/6$ besteht. Erfolgen die Würfe in Zeitintervallen τ , so beträgt die durchschnittliche Länge des Intervalls, welches zwischen zwei aufeinanderfolgenden Einswürfen verfließt (die „Wiederkehrzeit“ der Eins) $\theta_1 = 6\tau$. [351] Berechnet man aber die Zeit, welche von irgend einem Nicht-Einswurf bis zum nächsten Einswurf im Mittel verfließt (die Erwartungszeit der Eins), so findet man sie ebenso groß. [82]

B. Kontinuierliche Beobachtung.

Insoweit haben wir vorausgesetzt, daß die Beobachtung intermittierend, in äquidistanten Zeitpunkten erfolgt. Nun überlegen wir noch, wie sich die Sache ändert, falls alles auf kontinuierliche Beobachtung bezogen wird.

Die allgemeinen Formeln (10)–(13) nehmen dann die Gestalt an:

$$21) \quad T_1 = \frac{1}{\varphi(0)}, \quad \theta_1 = \frac{1}{\psi(0)},$$

$$22) \quad T_2 = \int_0^\infty t \varphi(t) dt, \quad \theta_2 = \int_0^\infty t \psi(t) dt;$$

wenn nun, ähnlich wie früher, $\varphi(t)dt$ (beziehungsweise $\psi(t)dt$) die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß — von einem beliebigen Zeitpunkt innerhalb des n -Zustandes (beziehungsweise Nicht- n -Zustandes) aus gerechnet — der beobachtete Parameter bis zur Zeit t den Wert n (beziehungsweise Nicht- n) beibehalte und bis zur Zeit $t + dt$ in einen anderen (beziehungsweise in n) übergehe. Dies läßt sich auch noch weiter im Detail verfolgen; wenn nämlich $f(x, n) dt$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein von x ausgehendes System zum erstenmal im Zeitabschnitte $t \dots t + dt$ in den Wert n übergehe, und wenn die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen x -Werte im stationären Zustand durch $W(x)$ bestimmt ist, so gilt offenbar:

$$\psi(t) = \sum_x f(x, n) W(x).$$

Andrerseits hängt die Funktion f mit der Maximalabweichung zusammen, denn in ähnlicher Weise wie in der voranstehenden Abhandlung¹⁾ zeigt man, daß die durchschnittliche ein-

¹⁾ Siehe den auf Gleichung (6) derselben folgenden Absatz, Seite 65.

seitige [352] Maximalabweichung aus der x -Lage sich ausdrücken läßt durch:

$$23) \quad \bar{E}_m = \sum_n \int_0^t n [f(x, n) - f(x, n+1)] dt$$

und mittels weiterer Mittelbildung über die verschiedenen x -Werte würde man die allgemeine Maximalabweichung erhalten.

Für unser spezielles Beispiel erscheint es einfacher, an Stelle der allgemeinen Formel (21, 22) auf das frühere Resultat (17) zurückgreifen und den Grenzwert für $\lim \tau = 0$ zu bilden. Nun zeigt sich aber, daß in diesem Falle infolge der Beziehung:¹⁾

$$24) \quad \lim_{t=0} P_n(0) = \lim [1 - (n + \nu) P + \dots] \\ = 1 - \frac{2(n + \nu)}{h} \sqrt{\frac{D \tau}{x}}$$

der Grenzwert $\lim T_1 = 0$ zum Vorschein kommt

Dies wird verständlich, wenn man näher überlegt, in welcher Weise die Veränderungen der Anzahl der Emulsionspartikeln zustande kommen. Sobald sich ein Teilchen den Grenzflächen des beobachteten Volums nähert, wird im allgemeinen zufolge der Brownschen Bewegung desselben ein rasch alternierender Wechsel der Teilchenzahl stattfinden, indem bei jedesmaligem Hindurchtritt des Teilchens die Zahl sich diskontinuierlich um eine Einheit ändert. Dieses Hin- und Herschwanken sollte sogar, den betreffenden Formeln gemäß, unendlich rasch vor sich gehen, da die Brownsche Bewegungsbahn des Teilchens bekanntlich eine nicht differenzierbare Kurve mit unendlich vielen Zacken bildet²⁾. Bei kontinuierlicher Beobachtung würde somit an Stelle der Fig. 2 eine graphische Darstellung von der Art der Fig. 3 treten.

[353] Da nun die Anzahl der Zacken unendlich groß gedacht werden muß, also $\sum_k N_k = \infty$, die gesamte Zeitstrecke aber endlich

ist, wird der Durchschnittswert natürlich unendlich klein.

Somit scheint es, als ob der Begriff der durchschnittlichen Dauer und Wiederkehrzeit T_1, ϱ_1 bei kontinuierlicher

¹⁾ Aus Formel (1) für $\mathbf{k} = 0$, mit Rücksicht auf den Grenzwert von (2). [83]

²⁾ Die bekannte Formel $\Delta x = \sqrt{2Dt}$ würde besagen, daß für unendlich kleine Zeitstrecken unendlich kleine Verschiebungen mit unendlich großer Geschwindigkeit durchlaufen werden. [84]

Beobachtung gegenstandslos würde. Anders stellt sich die Sache dar in bezug auf die wahrscheinliche Dauer und Erwartungszeit T_2, ϱ_2 ; dieselben werden von Null verschieden sein, sobald es nur Zeitstrecken von endlicher Länge gibt, während welcher der betreffende n -Zustand ununterbrochen andauert, in der Art, wie es die Figur andeutet.

Nun läßt sich aber auch den Größen T_1, ϱ_1 ein vernünftiger Sinn beilegen, wenn man beachtet, daß die Formel für Brownsche Bewegung nur gültig ist für Zeiten, die weit größer sind, als das zum Durchlaufen der „mittleren annähernd geraden Weglänge“ nötige Zeitintervall τ .

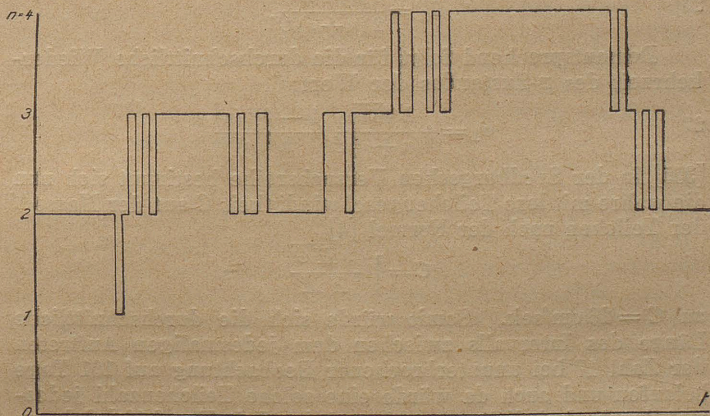


Fig. 3.

Tatsächlich erfolgt die mittlere Momentanbewegung mit einer der Teilchenmasse entsprechenden Molekulargeschwindigkeit¹⁾ und diese Beziehung ist an Stelle der Brownschen [354] Bewegungsformel für erheblich kürzere Zeiten als τ zu setzen — was auch eine dementsprechende Aenderung in dem Ausdrucke (2) für P nach sich zieht. Letzteres ist nämlich jener Bruchteil der in der Schichte h anfänglich vorhandenen Substanz, welcher infolge der diffusen Molekularbewegungen während Ablauf der Zeit t aus den beiderseitigen Grenzflächen ausgetreten ist.

¹⁾ Bei einer anderen Gelegenheit (Festschrift. anl. d. 250jähr. Jubil. d. Universität, Lemberg; Krakau 1911) habe ich die Frage diskutiert, ob die durch Gegenwart des flüssigen Mediums bewirkte „scheinbare Masse“ bei Ermittlung der Molekulargeschwindigkeit der Emulsionsteilchen in Betracht zu ziehen ist oder nicht. Hier wollen wir von jener Komplikation ganz absehen.

Da nun laut der bekannten Formel für die molekulare Stoßzahl die Anzahl der pro Flächen- und Zeiteinheit auftretenden Teilchen $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$ beträgt, [85] wo N die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit bedeutet, so wird

$$25) \quad \lim_{t=0} P = \frac{2 Ct}{h \sqrt{6\pi}} \quad [86]$$

und hiermit erhalten wir für die durchschnittliche Dauer eines Zustandes, der durch die Anwesenheit von n -Teilchen in der betrachteten Schichte charakterisiert ist:¹⁾

$$26) \quad T_1 = \frac{h \sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C}$$

Dementsprechend folgt für die durchschnittliche Wiederkehrzeit des n -Zustandes der Wert:

$$27) \quad \Theta_1 = \frac{h \sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C} \frac{1 - W(n)}{W(n)} \quad [87]$$

[355] In der Svedbergschen Versuchsreihe bestimmt sich nun die wahre mittlere Teilchengeschwindigkeit C aus der Masse M der Teilchen nach der Formel [4]

$$C = \sqrt{\frac{3 H \Theta}{N M}}$$

zu $C = 26$ cm/sek. Somit würde sich die durchschnittliche Länge des Intervalls zwischen dem jedesmaligen Auftreten der Zahl 17 bei ununterbrochener Beobachtung auf 161 Tage belaufen und auch da würde eine solche Teilchenzahl jedesmal durchschnittlich nur während der Zeit $T = 9 \cdot 10^{-7}$ Sek. zu beobachten sein, so daß der betreffende Physiker, selbst falls er eine solche Beobachtung gemacht hätte, gewiß glauben würde, daß er sich geirrt habe. Das Resultat ist also insofern ähnlich wie bei intermittierender Beobachtung, indem solche Anfangsbedingungen auch in dem jetzigen Fall einen für die Praxis irreversibeln Verlauf des Vorganges bedingen [88].

Gehen wir nun dazu über, die wahrscheinliche Dauer T_2 des Zustandes zu bestimmen, welcher durch die Anwesenheit von n Teilchen in der Schichte h charakterisiert ist, in-

¹⁾ Diese Formel läßt sich ebenso wie die nachstehende, im Sinne von (21) auch unmittelbar begreifen, denn die Teilchenzahl n ändert sich, so oft irgend eines der inneren (mit der Dichte n/h verteilten) oder der äußeren (mit der Dichte ν/h verteilten) Teilchen eine der beiden Grenzflächen der Schichte durchschreitet. Die Anzahl der Wechsel beträgt

also $\frac{2(n+\nu)C}{h \sqrt{6\pi}}$ pro Sekunde.

dem wir uns dabei auf die Definition (22) berufen. Ein solcher Zustand dauert nur so lange, als keines der n Teilchen das betreffende Raumgebiet verläßt und als kein neues Teilchen von außen hineingerät. Es könnte allerdings auch vorkommen, daß gleichzeitig ein Austritt und Eintritt erfolgt, wobei die Anzahl n erhalten bliebe, doch ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses offenbar verschwindend klein.

Überlegen wir also vor allem, mit welcher Wahrscheinlichkeit bis zu einem gegebenen Zeitpunkt der erstmalige Eintritt eines äußeren Teilchens zu erwarten ist. Eine strenge Antwort erhält man mittels einer analogen Methode, wie die in der voranstehenden Abhandlung angewendete, unter Benutzung der daselbst definierten Koeffizienten a_{nm} . Aber praktisch gleichwertige Resultate liefert auf viel einfachere Weise eine entsprechende Anwendung der Diffusionstheorie, welche wir schon in jenem Falle als Aequivalent der detaillierten Berechnungsweise erkannt hatten.

[356] Stellen wir uns nämlich vor, daß anfangs innerhalb einer Schichte von der Dicke H (welche als beliebig groß vorausgesetzt wird) ein einziges Teilchen sich befände, wobei alle Werte der Abszisse x , innerhalb der Grenzen 0 bis H , als gleich wahrscheinlich vorausgesetzt werden. Dann ist dies zu vergleichen mit einer Schichte einer anfänglich gleichförmig konzentrierten Substanz, und wenn deren Grenzfläche $x=0$, vom Zeitpunkt $t=0$ angefangen, fortwährend auf der Konzentration Null erhalten wird, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß jenes Teilchen bis zur Zeit t die Grenzfläche $x=0$ kein einziges Mal überschritten habe, zahlenmäßig identisch mit jenem Bruchteil der anfänglich in der ganzen Schichte enthaltenen Substanzmenge, welcher trotz des Diffusionsvorganges die Grenzfläche derselben noch nicht überschritten hat [70].

Da nun die übergetretene Substanzmenge beträgt¹⁾

$$28) \quad A = N \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = 2N \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

und da die ursprüngliche Menge HN war, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß jenes Teilchen die Grenzfläche noch nicht überschritten habe:

$$U = 1 - \frac{2}{H} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Sind nun anstatt eines Teilchens deren n in jener Schichte

¹⁾ Vgl. vorstehende Abhandlung, Formel (16), Seite 70.

vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit W_1 , daß keines derselben bis zur Zeit t jene Grenzfläche überschritten habe, gleich: $W_1 = U^n$. Wenn als Maß der Teilchenverteilung die Anzahl ν eingeführt wird, welche normalerweise im Mittel auf die beobachtete Dichte h entfällt, so daß $n = \frac{\nu}{h} H$ wird, und wenn dann die Schichtdicke H genügend groß gewählt wird, kann immer mit genügender Annäherung gesetzt werden:

$$29) \quad W_1 = \lim_{H \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{2}{H} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right]^{\frac{\nu}{h} H} = e^{-\frac{2\nu}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}}$$

[357] Nun ist eine analoge Ueberlegung betreffs der n „inneren“ Teilchen anzustellen. Wird eine anfänglich gleich konzentrierte Schichte h , von der Zeit $t=0$ angefangen, an beiden Grenzflächen fortwährend auf der Konzentration Null erhalten, so läßt sich deren Verteilung bekanntlich darstellen durch die Reihe:

$$30) \quad n = \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{1}{k} e^{-\frac{Dk^2\pi^2 t}{h^2}} \sin \frac{k\pi x}{h},$$

in welcher sich die Summation auf alle ungeraden Zahlen k von 1 bis ∞ erstreckt [89].

Für unseren Zweck ist jedoch eine andere Entwicklung geeigneter, welche aus der partikulären Lösung (17), loc. cit. d. B. Seite 70, nach Analogie mit dem d'Alembertschen Spiegelungsverfahren erhalten wird [90], nämlich

$$31) \quad U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [\Phi(x) + \Phi(l-x) - \Phi(l+x) - \Phi(2l-x) \\ + \Phi(2l+x) + \Phi(3l-x) - \dots],$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\Phi(x) = \int_0^x \sqrt{2\sqrt{Dt}} e^{-y^2} dy.$$

Wie hieraus ersichtlich, kann, solange der Wert $\frac{4Dt}{h^2}$ klein ist, für die auf jeder Seite austretende Substanzmenge wieder die Formel (28) benutzt werden [91], so daß der prozentuelle Gesamtinhalt ausgedrückt wird durch

$$U = 1 - \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Sind also anfangs h Teilchen in jener Schichte vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß keines derselben bis zur

Zeit t eine der beiderseitigen Grenzflächen passiere, bestimmt durch

$$32) \quad W_2 = \left[1 - \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right]^n,$$

[358] was sich für genügend kurze t wieder durch eine Exponentialfunktion ersetzen läßt. Kombiniert man dies mit den zwei Ausdrücken (29), welche für den Eintritt der äußeren Teilchen gelten, so läßt sich also der Prozentsatz der Fälle, wo die ursprüngliche Teilchenzahl n bis zur Zeit t unverändert andauert, angenähert darstellen durch:

$$33) \quad W = W_1^2 W_2 = e^{-\frac{4(n+\nu)}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Anzahl n im Zeitraume $t \dots t + dt$ zum erstenmal in $(n+1)$ oder $(n-1)$ übergehe, wird also gegeben durch $-\frac{dW}{dt} dt$, und die wahrscheinliche Dauer des n -Zustandes resultiert daraus zu

$$34) \quad T_2 = - \int_0^\infty t \frac{dW}{dt} dt = \int_0^\infty W dt = \frac{\pi h^2}{8(n+\nu)^2 D}.$$

Es ist bemerkenswert, daß man einen Ausdruck derselben Größenordnung mittels einer ganz primitiven Ueberlegungsweise findet, indem man nämlich die seinerzeit abgeleitete Formel¹⁾

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P$$

zu Hilfe zieht, welche das durchschnittliche Quadrat der in einer gewissen Zeit vor sich gehenden Aenderung der Teilchenzahl bestimmt. Für kurze Zeiten läßt sich P in der Art approximieren, wie bei Formel (24) erwähnt wurde, also findet man [92], daß eine Zeit $t = \frac{\pi h^2}{16\nu^2 D}$ ablaufen muß, damit

sich die Teilchenzahl im Mittel um Eins ändere. Eine genaue Uebereinstimmung mit dem obigen Resultat ist schon darum nicht zu erwarten, weil die Art der Mittelbildung verschieden ist, indem es sich dabei um die durchschnittliche, in gewisser Zeit eintretende Aenderung, im obigen aber um die erstmalige Aenderung handelt.

[359] Wenn wir nun die jetzt erhaltene wahrscheinliche Dauer T_2 mit der früher (26) abgeleiteten durchschnittlichen Dauer T_1 des n -Zustandes vergleichen, so fällt uns ein wesent-

¹⁾ M. v. Smoluchowski, diese Sitzungsberichte, 123, 2331 (1914), Gleichung (23). Dieses Bändchen, Seite 50.

licher Unterschied auf, sowohl in bezug auf die Gestalt der Formel wie auf die Größenordnung des Resultats. Es würde sich nämlich für jenes Beispiel (für $n = 17$, $\nu = 1,55$, $D = 10^{-7}$) ergeben: $T_2 = 4,6 \cdot 10^{-3}$ Sek.

Und wenn auch hier dasselbe Verhältnis zwischen θ_2 und T_2 herrschen würde, wie zwischen θ_1 und T_1 ¹⁾, hätte man

$$35) \quad \theta_2 = \frac{h^2 \pi}{8(n + \nu)^2 D} \cdot \frac{1}{W(n)}.$$

was ergeben würde, daß man im Mittel während 2000 Jahren fortdauernd beobachten müßte, um unter Svedbergs Versuchsbedingungen einmal das Auftreten der Zahl 17 erblicken zu können.

III. Veranschaulichung durch Analogie mit anderen Vorgängen.

Auf den ersten Blick erscheint es merkwürdig, daß den zwei etwas abweichenden Definitionen der Dauer eines Zustandes, welche wir die durchschnittliche und die wahrscheinliche genannt haben, quantitativ und qualitativ so sehr verschiedene Größen entsprechen. Diese Tatsache kann man sich aber durch Analogie mit einigen anderen Erscheinungen leicht veranschaulichen, wodurch man ein klares Bild der Veränderlichkeit molekularer Vorgänge gewinnt.

Denken wir beispielsweise an die Entladungen einer mittels eines Induktors gespeisten Leidener Flasche. Jeder Funke besteht dann aus einer großen Anzahl rasch aufeinanderfolgender Partialentladungen, deren Zeitintervalle äußerst kurz sind im Vergleich mit den Intervallen zwischen den einzelnen [360] Funken. Das durchschnittliche Intervall zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Entladungen θ_1 (bezogen auf die Gesamtzahl der Entladungen) ist dann nur wenig größer als die Schwingungsdauer des Entladungskreises. Die wahrscheinliche Erwartungszeit θ_2 (bezogen auf sämtliche Zeitmomente als Ausgangspunkte) wird dagegen ungefähr mit dem halben Intervall zwischen zwei Funken übereinstimmen, wird also von ganz anderer Größenordnung sein und von anderen Versuchsbedingungen abhängen als θ_1 .

Das wesentliche Moment, welches den Unterschied dieser zwei Größen bedingt, ist offenbar die Tatsache, daß die Partialentladungen nicht in zufälliger Weise erfolgen, sondern daß der Eintritt der ersten notwendigerweise gleich eine ganze Reihe weiterer nach sich zieht. In dieser Hinsicht

¹⁾ Dies wird im allgemeinen nicht der Fall sein (siehe den auf Gleichung (43) folgenden Absatz), daher gebrauchen wir im obigen diese hypothetische Ausdrucksweise.

können wir dreierlei Kategorien von Vorgängen unterscheiden:

1. Zufällige Ereignisse, die einander gegenseitig gar nicht beeinflussen, wie z. B. die Zusammenstöße eines Moleküls eines verdünnten Gases mit anderen Gasmolekülen oder der Zerfall der Atome radioaktiver Substanzen, verteilen sich derartig unregelmäßig auf die Zeitlinie, daß θ_1 und θ_2 identisch werden. Bedeutet dann kdt die Wahrscheinlichkeit, daß ein solches Ereignis im Zeitraum $t \dots t + dt$ erfolge, so ist die durchschnittliche Intervalllänge, respektive die Erwartungszeit:

$$36) \quad \theta_1 = \theta_2 = \frac{1}{k}$$

und es läßt sich leicht beweisen, daß dann die relative Wahrscheinlichkeit verschiedener Intervalllängen bestimmt wird durch die Formel

$$37) \quad W(t) dt = k e^{-kt} dt,$$

welche in der Theorie der mittleren Weglänge bereits von Clausius abgeleitet, für Szintillationsbeobachtungen des radioaktiven Zerfalles zuerst von Marsden und Barratt verwendet wurde.¹⁾ [88]

[361] 2. Wenn es Phänomene gibt, wo die Wiederholung eines Ereignisses durch den Eintritt des Vorangehenden nicht begünstigt (wie im Fall der Funkenentladung), sondern erschwert wird, würde $\theta_1 > \theta_2$ werden. Im extremsten derartigen Fall werden die Ereignisse in gleichen Zeitabständen erfolgen und dann ist offenbar

$$\theta_2 = \frac{1}{2} \theta_1.$$

3. Wenn der Eintritt eines Ereignisses die Wiederholung desselben begünstigt oder mit anderen Worten: Wenn eine positive Wahrscheinlichkeitsnachwirkung besteht (wie in den in dieser Arbeit besprochenen Molekularvorgängen), so treten die Ereignisse schwarmartig auf und dies bedingt die Vergrößerung des θ_2 im Vergleich mit θ_1 . [80]

Noch besser als in dem Beispiel der Funkenentladung, wo die Erscheinung zu regelmäßig verläuft und dem Zufall zu wenig Spielraum gegeben ist, tritt die Analogie mit unse-

¹⁾ Der naheliegende, aber fehlerhafte Schluß, daß $\theta_1 = 2\theta_2$ sein müsse, bildete die Grundlage eines gegen die Clausius'sche Berechnung der mittleren Weglänge gerichteten Einwandes von Korteweg (Clausius, Wärmetheorie, 3. Bd., p. 208) Siehe sonst: E. Marsden und T. Barratt, Proc. Phys. Soc., 23, 367, (1911); Phys. Zeitschr., 12, 193, (1911); L. Bortkiewicz, Die radioaktiven Strahlungen, Springer, Berlin, 1913.

rem Problem in dem folgenden Beispiel hervor, welches damit unmittelbar zusammenhängt und übrigens auch an und für sich ein gewisses Interesse bietet.

Denken wir uns innerhalb eines mit einem idealen Gase gefüllten Gefäßes eine Kugelfläche (mit dem Radius a) beschrieben und stellen wir uns die Frage: Wie lange hält sich durchschnittlich ein Gasmolekül innerhalb jener Kugel auf? Bei präziserer Ausdrucksweise werden wir zu unterscheiden haben zwischen:

a) der durchschnittlichen Aufenthaltsdauer T_1 , d. i. der durchschnittlich zwischen Eintritt des Moleküls in die Kugel und dem nächsten Austritt aus derselben verfließenden Zeit, wobei sich die Durchschnittsbildung auf alle Eintrittsereignisse bezieht:

b) der wahrscheinlichen Aufenthaltsdauer oder Austritts-erwartungszeit T_2 , von der momentanen Lage des Moleküls in der Kugel bis zum nächsten Austritt, wobei alle Anfangs-[362]lagen während des Aufenthaltes in der Kugel mit gleichem Gewicht berücksichtigt werden.

Nun ist die Größe T_1 sehr leicht zu berechnen, indem man sich die Kugelfläche als starre Wand denkt, da dann T_1 als jene Zeit aufgefaßt werden kann, welche im Durchschnitt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen verstreicht, welche von einem gewissen Molekül gegen die Wand ausgeübt werden. Da alle im Inneren befindlichen Moleküle

$4a^2\pi \frac{NC}{\sqrt{6}\pi}$ Stöße ausüben [86], folgt, daß ein einzelnes unter

ihnen pro Zeiteinheit $\frac{C}{a} \sqrt{\frac{3}{2\pi}}$ Male an die Wand stößt, also ist

$$38) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{C}.$$

Dasselbe Resultat kann man mittels direkter Berechnung der durchschnittlichen Länge der in der Kugel zurückgelegten Strecken unter Voraussetzung einer im Verhältnis zum Radius großen Weglänge λ , ableiten, wenn man dabei das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz berücksichtigt. Einfache Ueberlegungen zeigen aber, daß dieses Resultat von der Größe der mittleren Weglänge gar nicht abhängen kann, daß also jene Formel allgemein gelten muß. [93]

Dagegen wird offenbar die für jedes in der Kugel befindliche Molekül durchschnittlich bis zu seinem nächsten Austritt aus derselben verstreichende Zeit T_2 in hohem Grade von der Größe der freien Weglänge λ abhängen. Die Berechnung stützt sich dabei auf die selbstverständliche An-

nahme, daß im Laufe der Zeit alle Volumelemente im Innern der Kugel gleich häufig als Ausgangspunkt dienen werden.

Ist nämlich die mittlere Weglänge sehr groß, so daß die von den Molekülen in der Kugel zurückgelegten Wege als Gerade angesehen werden können, so wird die durchschnittliche Länge derselben jedenfalls von der Größenordnung a und die Zeit T_2 wird ebenso wie T_1 von der Größenordnung a/C sein.¹⁾

[363] Ist aber die freie Weglänge sehr klein, so führen die Moleküle eine Art Brownscher Bewegung aus, und zwar werden die tiefer im Innern befindlichen, sehr komplizierte, relativ lange Zickzackwege zurücklegen, bis sie an die Oberfläche gelangen. Die Zeit, welche sie hierzu im Durchschnitt benötigen, wird ebenso wie im vorhergehenden Abschnitt auf Grund der gewöhnlichen Diffusionstheorie erhalten, indem man berechnet, wie eine anfänglich die Kugel gleichförmig ausfüllende Substanz nach außen diffundiert, falls die Konzentration an der Oberfläche konstant gleich Null erhalten wird.

Man findet nach bekannten Methoden, daß die Konzentrationsverteilung zur Zeit t definiert wird durch: [94]

$$39) \quad \varrho = \varrho_0 \frac{2a}{\pi r} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k} e^{-\frac{Dk^2 \pi^2 t}{a^2}} \sin \frac{k \pi r}{a}.$$

Somit nimmt die mittlere relative Dichte innerhalb der Kugel — welche uns nun die Wahrscheinlichkeit repräsentiert, daß ein anfangs irgendwo im Innern befindliches Molekül die Kugelfläche noch nicht überschritten habe — nach Maßgabe der Funktion ab:

$$40) \quad \bar{\varrho} = \varrho_0 \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{Dk^2 \pi^2 t}{a^2}}$$

und hieraus ergibt sich die durchschnittlich zum Austritt benötigte Zeit:

$$42) \quad T_2 = \frac{6a^2}{D\pi^4} \left[1 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{4}\right)^4 + \dots \right].$$

Setzen wir den Diffusionskoeffizienten $D = \frac{C\lambda}{3}$, [95] so erhalten wir den Näherungswert:

¹⁾ Es sei bemerkt, daß hier T_1 quantitativ von T_2 verschieden ist, was damit zusammenhängt, daß in der zeitlichen Verteilung der Eintritt- und Austrittereignisse kein vollkommener Zufall herrscht; das ist schon daraus ersichtlich, daß nach jedem Eintritt der Austritt innerhalb eines Zeitraumes erfolgen muß, der nicht größer sein kann als $2a/C$.

$$T_2 = \frac{18 a^2}{\pi^4 C \lambda}$$

[364] welcher also im Verhältnis $\frac{a}{\lambda}$ größer ist als T_1 . Ganz analoge Resultate würden für den Aufenthalt eines Emulsionsteilchens in bestimmten Räumen gelten.

Der Unterschied von T_1 und T_2 wird offenbar auch in diesem Beispiel durch die charakteristische „Wahrscheinlichkeitsnachwirkung“ bedingt: es dauert relativ lange, bis ein Teilchen unter Ausführung seiner Brownschen Bewegungen an die Oberfläche gelangt, aber wenn es dieselbe einmal überschritten hat, so wird es höchstwahrscheinlich in einer kurzen Zeit zu wiederholten Malen ein- und austreten. Bei Abschätzung der Aufenthaltsdauer entspricht die Größe T_2 viel besser unserem physikalischen Gefühl, weil man instinktiv alle Anfangslagen in der Kugel als gleichberechtigt ansieht. Um zu T_1 zu gelangen, muß man sich vorstellen, daß das Teilchen zu wiederholten Malen an die Oberfläche der Kugel gebracht wird, und daß wir das Mittel der betreffenden Durchwanderungszeiten nehmen. Dasselbe ist natürlich darum viel kleiner als T_2 , weil ein solches Teilchen relativ selten in die tieferen Schichten eindringen würde.

Auch für die Größen Θ_1 und Θ_2 existieren in unserem Beispiele genaue Analoga. Die erstere ist die durchschnittliche Wiederkehrzeit für den Eintritt eines Teilchens, welche vom Verhältnis des Kugelinhaltes zum Volumen des ganzen Gefäßes V abhängt:

$$43) \quad \Theta_1 = T_1 \frac{4 \pi a^3}{3 v}.$$

Dagegen hängt die wahrscheinliche Erwartungszeit für den Eintritt des Teilchens auch von der Gestalt des Gefäßes ab und läßt sich, falls diese gegeben ist, in ganz ähnlicher Weise berechnen wie T_2 .

IV. Kriterien der Irreversibilität molekularer Vorgänge.

Die in den vorhergehenden Abschnitten in präziser Form gefaßten Begriffe der Wiederkehrzeit eines molekularen Zustandes bilden das eigentliche Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des Entropiesatzes. Ob uns ein (einparametrischer) [365] Vorgang reversibel oder irreversibel erscheint — das ist ja der Kernpunkt der ganzen Frage — hängt nicht von der Art desselben ab, sondern vom Anfangszustand und der Beobachtungsdauer, und zwar läßt sich alles in die einfache

Regel zusammenfassen: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Irreversibel} \\ \text{Reversibel} \end{array} \right\}$ erscheint uns ein Vorgang, wenn der betreffende Zustand eine im Verhältnis zur Beobachtungsdauer $\left\{ \begin{array}{l} \text{lange} \\ \text{kurze} \end{array} \right\}$ Wiederkehrzeit (beziehungsweise Erwartungszeit) besitzt.

Welche der beiden von uns hauptsächlich angewendeten Definitionen für die Wiederkehrzeit dabei anzuwenden ist, hängt offenbar von folgenden Umständen ab:

Geht unser System von dem in Rede stehenden Zustand als Anfangszustand aus und fragen wir, ob dessen automatische Wiederkehr in der zu Gebote stehenden Zeit zu erwarten steht, so ist hierfür die durchschnittliche Wiederkehrzeit θ_1 maßgebend. Lassen wir dagegen den Ausgangspunkt unbestimmt (dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend) und wollen wir wissen, wann ein gewisser — eventuell thermodynamisch abnormaler — Zustand von selbst eintreffen dürfte, so beurteilen wir dies nach der Länge der wahrscheinlichen Erwartungszeit θ_2 .

Dabei dürfte in der Regel, wie in den bisher untersuchten Fällen, eine positive Wahrscheinlichkeitsnachwirkung des ursprünglichen Zustandes vorhanden sein, weshalb θ_2 größer, oft von ganz anderer Größenordnung ist, als θ_1 . [80]

Letzterer Behauptung scheint auf den ersten Blick die Tatsache zu widersprechen, daß man in unseren Formeln (26), (34), durch Vergrößerung der Flächenausdehnung der beobachteten Schichte die Zahl ν und damit auch den Wert des Verhältnisses T_1/T_2 beliebig vergrößern könnte. Doch löst sich dieser Widerspruch durch die Bemerkung, daß unsere Formel für T_2 ¹⁾ nur für Zeiten gültig ist, die eine gewisse [366] untere Grenze nicht unterschreiten, da die hierbei benutzte Diffusionstheorie nicht exakt richtig ist. Denn infolge der Diffusion kann durch die Flächeneinheit doch nie eine größere Substanzmenge überführt werden, als der Gesamtzahl der daran stoßenden Moleküle entspricht. Somit gilt für (34) die Bedingung:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} > N \sqrt{\frac{D}{t\pi}}$$

Also ist die Berechnung mittels der gewöhnlichen Diffusionstheorie erst anwendbar nach Ablauf einer Zeit, die groß ist im Verhältnis zu

$$t = \frac{6D}{C^2}$$

¹⁾ Ebenso wie überhaupt die Formeln unserer früher erwähnten Arbeit: Diese Sitzungsberichte, 123, 2381, (1914), dieses Bändchen, S. 40.

und die Formel (34) ist nur dann gültig, falls die Teilchendichte die Bedingung erfüllt:

$$\frac{\nu}{h} \ll \frac{C}{8D}$$

Uebersteigt sie dagegen merklich diese Grenze, so wird jene Formel ungültig und ist $T_2 = T_1$ zu setzen, was auch unmittelbar verständlich ist, da dann die ganze Zeitlinie von den gegenseitig unabhängigen und daher ganz zufälligen Schwankungen verschiedener Moleküle überdeckt sein wird.

Für Versuche an Emulsionen, nach Art der Svedbergschen, kommen diese Eventualitäten aus praktischen Gründen nicht in Betracht, wohl aber für einen nunmehr noch zu besprechenden Fall. Wir wollen nämlich beispielshalber unsere jetzigen Methoden noch auf ein Problem anwenden, das wir in provisorischer Weise schon a. a. O. behandelt haben¹⁾: die Reversibilität der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff.

Denken wir uns in atmosphärischer Luft von normaler Dichte eine Kugelgröße vom Radius a gezogen und fragen wir, nach welcher Zeit man erwarten kann, daß eine teilweise Entmischung von selbst eintritt, indem der Sauerstoff in jenem [367] Volum eine um 1% höhere Konzentration annimmt als die normale. Nach Analogie mit (26), (27) und (34) lassen sich für die Kugel leicht die Formeln ableiten [96] :

$$44) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{(n+\nu)C}$$

$$45) \quad T_2 = \frac{a^2 \pi}{18(n+\nu)^2 D}$$

von denen jedoch die zweite aus dem oben erwähnten Grunde praktisch nicht anwendbar ist, und die Wiederkehrzeit θ_1 erhält infolge Näherungsentwicklung der Formel (3) die Gestalt:

$$46) \quad \theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3}\nu} e^{\frac{\delta^2}{2}}$$

Setzt man also die Zahl der Gasmoleküle pro Volumeinheit gleich $3 \cdot 10^{19}$ und nimmt man $C = 4,8 \cdot 10^4$, $\delta = 0,01$ an, so folgt für eine Kugel von 1 cm Radius eine Wiederkehrzeit θ_1 von der Größenordnung

$$10^{(10^4)} \text{ Sekunden}$$

¹⁾ Es ist schon oft besprochen worden, so namentlich von Boltzmann (Ann. d. Phys., 60, 329, 1897), doch liegt außer dem obenerwähnten kein Versuch einer quantitativen Lösung vor.

von $3 \cdot 10^{-5}$ cm Radius eine Wiederkehrzeit ϑ_1 von der Größenordnung

10^6 Sekunden

von $2,5 \cdot 10^{-5}$ cm Radius eine Wiederkehrzeit ϑ_1 von der Größenordnung

1 Sekunde

von $1 \cdot 10^{-5}$ cm Radius eine Wiederkehrzeit ϑ_1 von der Größenordnung

10^{-11} Sekunden.

Diese kolossalen Unterschiede in den Wiederkehrzeiten jenes teilweisen Entmischungsvorganges erklären uns hinreichend, warum man die Diffusion von O_2 und N_2 für sichtbare Räumteile als ganz irreversibel betrachten darf, während sie im ultramikroskopischen und teilweise auch im mikroskopischen Gebiete eine durchaus reversible¹⁾ Erscheinung [368] ist. So läßt sich für derartige Fälle der Geltungsbereich der thermodynamischen Methoden exakt feststellen.

Quantitativ ungefähr übereinstimmende Schätzungen hatte ich a. a. O. auf Grund einer anderen mehr hypothetischen Ueberlegung erhalten. Für das Resultat ist wesentlich der Exponentialfaktor maßgebend, daher kann man mit einer gewissen rohen Annäherung auch sagen: der zweite Hauptsatz gilt für solche Diffusionsvorgänge, welche erheblich außer den Bereich der mittleren Schwankung $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ fallen.

Der Vergleich mit dem Betrag der mittleren Schwankung kann als erster Anhaltspunkt auch sonst, und zwar in solchen Fällen von Nutzen sein, wo wir außerstande sind, die Wiederkehr- oder Erwartungszeiten zu berechnen [97].

¹⁾ Richtiger wäre zu sagen: „revertierende“, denn sie kehrt sich von selbst um; dabei hängt es von den unkontrollierbaren Mikrovorgängen ab, wann die Umkehr stattfindet, und nicht von einer etwa von uns vorgenommenen unendlich kleinen Aenderung der äußeren makroskopischen Parameter. Dieses indeterministische Moment ist ein der Thermodynamik ganz fremder Gedanke.

[318] Notiz über die Berechnung der Brownschen Molekularbewegung bei der Ehrenhaft-Millikanischen Versuchsanordnung [98]

von M. von Smoluchowski.

(Aus der Physikalischen Zeitschrift, 16. Jahrgang, 1915, Seite 318—321.)

In Anbetracht der Wichtigkeit, welche die Messungen von Millikan, Fletcher u. a. für die Begründung der Elektronentheorie erlangt haben, sowie der noch immer ungelösten Streitfrage nach der Erklärung der denselben widerstreitenden Versuche Ehrenhafts, [99] mag es von Interesse sein, einen gewissen Punkt der darauf bezüglichen, insbesondere von Fletcher¹⁾ ausführlicher entwickelten mathematischen Theorie klarzustellen, wenn sich auch zeigt, daß die Schlußresultate der betreffenden Untersuchungen durch diese Berichtigung nicht wesentlich geändert werden.

Es handelt sich nämlich um die Aufgabe, die Kombination von Fallbewegung und Brownscher Bewegung mathematisch darzustellen und aus öfters wiederholten Messungen der Fallzeiten, welche einer bestimmten Fallstrecke entsprechen, jene beiden Bestandteile auszusondern.

Bekanntlich²⁾ lautet die Wahrscheinlichkeit, daß ein unter Einfluß einer konstanten Kraft stehendes Teilchen, welches ursprünglich vom Punkte $x = b$ ausgegangen war, sich nach Ablauf der Zeit t zwischen den Abszissen $x \dots x + dx$ befinde:

$$1) \quad W(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-b+ct)^2}{4Dt}} dx,$$

¹⁾ H. Fletscher, Phys. Rev., 33, 81, 1911. Diese Arbeit bringt eine Verbesserung der Ueberlegungen, welche den Verf. zu der unrichtigen in dieser Zeitschr., 12, 202, 1911, veröffentlichten Formel (20) geführt hatten. Anwendungen jener Theorie: H. Fletscher, Phys. Rev., 4, 440, 1914; C. F. Eyring, Phys. Rev., 5, 412, 1915.

²⁾ Siehe Fletscher a. a. O. oder M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, 1913, S. 418; dieses Bändchen, Seite 25.

wobei c die bei Vernachlässigung der Brownschen Bewegungen durch die konstante Kraft hervorgebrachte Geschwindigkeit, D den mit Gestalt des Teilchens und Zähigkeit des umgebenden Mediums zusammenhängenden „Diffusionskoeffizienten des Teilchens“ bedeutet.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein solches Teilchen in jener Zeit durch die Ebene $x = 0$ in den negativen Halbraum übergegangen sei, ist somit:

$$u(t) = \int_{-\infty}^0 W(x) dx$$

und die Wahrscheinlichkeit, daß es wohl zur Zeit $t + dt$, aber noch nicht zur Zeit t sich unterhalb der Nullebene befinde, ist offenbar

$$M(t) dt = \frac{du}{dt} dt.$$

Wird der Exponent in (1) mit y^2 bezeichnet und führen wir dann die Abkürzung

$$\frac{b - ct}{2\sqrt{Dt}} = \omega$$

ein, so erhalten wir sukzessive:

$$\begin{aligned} M(t) dt &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy dt \\ &\quad - \frac{b - ct}{2\sqrt{Dt}} \\ 2) \quad &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\omega^2} \frac{d\omega}{dt} dt = \frac{b + ct}{4\sqrt{\pi} Dt^3} e^{-\frac{(b - ct)^2}{4Dt}} dt. \end{aligned}$$

Man könnte somit letzteren Ausdruck als die Wahrscheinlichkeit ansehen, daß jenes Teilchen im Zeitpunkte $t \dots t + dt$ die Nullebene überschritten habe. Es ist aber wohl zu bemerken, daß dieselbe nicht der bei jener Versuchsanordnung beobachteten Häufigkeit der Ueberschreitung einer gegebenen Distanz entspricht. Denn man kontrolliert dabei nicht, ob sich das Teilchen in gegebenen Zeitmomenten oberhalb oder unterhalb eines Teilstriches befinde, sondern man pflegt den Zeitpunkt zu notieren, sobald das Teilchen zum erstenmal den festen Nullstrich erreicht, und die Berechnung der

Wahrscheinlichkeit für eine derartige Fallzeit ist ein wesentlich verschiedenes Problem¹⁾.

Ausführlicher dargestellt, gibt es für die Lagenänderungen des Teilchens vier Möglichkeiten:

- A) für t ist $x < 0$; für $t + dt$ ist $x < 0$,
 B) " " " $x > 0$; " " " $x > 0$,
 C) " " " $x < 0$; " " " $x > 0$,
 D) " " " $x > 0$; " " " $x < 0$.

Eine der Fallbewegung entgegengesetzte Verschiebung im Sinne von (D) ist für längere Zeiträume natürlich wenig wahrscheinlich, muß aber für kurze Zeitintervalle fortwährend vorkommen, da in der Formel (1) der Einfluß des c für $t = 0$ verschwindet. Nun stellt die Formel (2) das zusammengesetzte Resultat dieser vier Möglichkeiten dar, indem sie die Differenz der Häufigkeiten (C) — (D) angibt, während bei jener Meßmethode nur die ersten drei Möglichkeiten berücksichtigt werden.

Fletcher erwähnt in seiner oben erwähnten Arbeit diesen Unterschied nicht; seine Berechnungsmethode, welche im Grunde mit der obigen übereinstimmt, führt ihn somit dazu, die Formel (2) als Maß der Wahrscheinlichkeit für eine Fallzeit t bei jener Versuchsanordnung anzusehen. Auf Grund dessen kommt er weiter zu dem Schlusse, daß die durchschnittlich zur Zurücklegung der Strecke b erforderliche Fallzeit t größer ist als die normale, bei Wegfall der Brownschen Bewegung zu erwartende Fallzeit, welche kurz mit t_g bezeichnet sei, nämlich:

$$3) \quad \bar{t} = t_g + \frac{D}{c^2}.$$

Um weiter aus den Messungen der t die Intensität der Brownschen Bewegung berechnen zu können, ermittelt Fletcher aus jener Formel separat die Durchschnittswerte der Fallzeiten, welche größer, und jener, welche kleiner sind

¹⁾ Merkwürdigerweise erklärt keiner der zahlreichen Beobachter, die Messungen dieser Art vorgenommen haben, nach welcher Methode sie bei Notierung der Fallzeit vorgehen, falls das Teilchen einmal nach Ueberschreitung eines Teilstriches sich anfangs wieder rückläufig, der Schwere entgegen bewegte, den eben passierterten Teilstrich beim Aufsteigen und dann wieder beim Herabsinken durchschritt und später den nächsten Teilstrich erreichte. Wir wollen annehmen, daß immer die Zeitpunkte der erstmaligen Erreichung des Teilstriches notiert werden. Es läßt sich zwar auch Gleichung (2) anwenden, was aber ein viel komplizierteres Verfahren zur Berechnung der Beobachtungen voraussetzt, indem dann die Zeitintervalle für rechtläufige Durchkreuzungen als positiv, jene für rückläufige als negativ einzustellen wären.

als t_g . Für die halbe Differenz dieser beiden Durchschnittswerte ergibt sich die Beziehung:

$$4) \quad \tau = \frac{t_+ - t_-}{2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{t_g}{z^2} \int_0^{\infty} e^{-x} \sqrt{x + z^2} \cdot dx,$$

(wobei z eine Abkürzung ist für $z = \sqrt{\frac{bc}{D}}$), während ihre halbe Summe gleich ist dem allgemeinen Durchschnittswert:

$$\bar{t} = \frac{1}{2} (t_+ + t_-).$$

Durch Entwicklung des Integrals (4) erhält Fletcher schließlich die Näherungsformel:

$$5) \quad z = \sqrt{\frac{bc}{D}} = \frac{t_g}{\tau} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{1}{2z^2} - \frac{1}{4z^4} + \dots \right],$$

welche ihm zur Berechnung des D aus den experimentell ermittelten τ -Werten dient.

Das in Wirklichkeit vorliegende, oben näher präzisierete Problem bildet eine Verallgemeinerung einer Aufgabe, welche ich unlängst bei einer anderen Gelegenheit¹⁾ behandelt habe, nämlich die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, daß ein bloß der Brownschen Bewegung unterworfenen Teilchen bis zu einem bestimmten Zeitpunkte eine gewisse, vorher noch nicht erreichte positive Verschiebung erfahre. Hier ist die Sache insofern komplizierter, als noch der Einfluß der Schwerkraft dazu kommt; es ließe sich zwar dieselbe direkte Methode anwenden, welche dort zum Ziele führte, doch ist es weit einfacher, eine andere indirekte Schlußweise zu benutzen, welche [320] sich dort als berechtigt erwies und auch für den jetzigen Fall ohne weitere Rechnung verallgemeinern läßt [70].

Die Formel (1) läßt sich nämlich auch als Verteilungsgesetz für eine Substanz auffassen, welche zu Anfang der Zeit im Punkte $x=0$ konzentriert war und sodann mit der konstanten Geschwindigkeit c zu Boden sinkt, während sie sich gleichzeitig durch Diffusion (nach Maßgabe des Diffusionskoeffizienten D) allseits verbreitet. Sie bildet also das

¹⁾ M. v. Smoluchowski: „Ueber durchschnittliche maximale Abweichung bei Brownscher Molekularbewegung und Brillouins Diffusionsversuche“, Wien Ber., 124, 263, 1915; dieses Bändchen, Seite 61. Die daselbst entwickelte Formel (1) geht durch den Grenzübergang

$$\lim \frac{a_{nm}}{2\tau} \left(\text{für } m = \frac{t}{\tau}, D = \frac{d^2}{2\tau}, b = n\delta, \lim \frac{n}{m} = 0 \right)$$

in unsere Formel (8) (für den Fall $c=0$) über. Daraus würde man auch auf einfache Weise die Formel (15) jener Arbeit erhalten. [100]

zur quellenmäßigen Darstellung erforderliche partikuläre Integral der Differentialgleichung¹⁾ für Diffusion einer schweren Substanz, welche lautet: [101]

$$6) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Wenn wir aber nach der Wahrscheinlichkeit der „erstmaligen“ Ueberschreitung der Abszisse $x = 0$ fragen, so handelt es sich um die Verteilung mit der Nebenbedingung, daß ein Teilchen in dem Augenblick von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen wird, wenn es in der Nullebene ankommt. Eine Illustration gäbe beispielsweise die Verteilung von Gummigutteilchen, welche in schwach angesäuertem wässrigem Medium suspendiert, vom Punkte $x = b$ ausgehen und beim Auftreffen auf eine in der Nullebene befindliche Glaswand an derselben kleben bleiben²⁾.

Wir benötigen somit das Quellenintegral der obigen Differentialgleichung für den Fall, daß in der Nullebene fortwährend die Konzentration $u = 0$ aufrecht erhalten wird. Hierfür habe ich folgenden Ausdruck gefunden:

$$7) \quad u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{c^2 t}{4D} - \frac{c(x-b)}{2D}} \left[e^{-\frac{(x-b)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+b)^2}{4Dt}} \right].$$

Man überzeugt sich durch Ausrechnen leicht, daß durch denselben wohl die Differentialgleichung (6), wie die Grenzbedingungen: $u = 0$ für $x = 0$ und $x = b$, erfüllt sind, und daß er sich für äußerst kurze Zeiten t , bei welchen der Einfluß der Schwere im Vergleich zur Diffusion verschwindet, auf die Gleichung (1) reduziert.

Hieraus ergibt sich schließlich der von uns gesuchte Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß das von b ausgehende Teilchen zum erstenmal in der Zeit $t \dots t + dt$ die Nullebene überschreite:

$$8) \quad M(t) dt = D \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} dt = \frac{b e^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi D t^3}} dt.$$

Falls annähernd $b = ct$ ist, also insbesondere bei Vorherrschen der Schwerebewegung, verschwindet somit der Unterschied gegenüber der Formel (2), für den entgegengesetzten Grenzfall ergibt jedoch unsere Formel zweimal so

¹⁾ Ebensogut könnte dieselbe als Darstellung von Wärmeleitung verbunden mit konvektiver Strömung in Richtung der negativen X, interpretiert werden.

²⁾ Siehe z. B. die a. a. O. diskutierten Versuche Brillouins; dieses Bändchen, Seite 61.

große Werte als jene. Aus (8) erhalten wir nun an Stelle von (3)—(5) folgende Resultate:

$$9) \quad \bar{t} = \frac{b}{c} = t_g$$

$$\tau = \frac{t_+ - t_-}{2} = 2t_g \frac{J}{1 - J^2},$$

wobei gesetzt ist:

$$10) \quad J = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{z e^{-z^2}}{\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}} dz = \frac{2e}{\sqrt{\pi}} \frac{cb}{D} \int_0^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{\sqrt{\frac{cb}{D}}} dy. \quad [102]$$

Für den Fall eines kleinen Wertes des Verhältnisses $z^2 = \frac{cb}{D}$ reduziert sich der letztere Ausdruck durch Benutzung der Formel:

$$\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{e^{-\alpha^2}}{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{2\alpha^2} + \dots \right]$$

in erster Näherung auf:

$$11) \quad \tau = \frac{2}{\sqrt{\pi}} T_g \frac{1}{z} \left[1 - \frac{\pi - 2}{2\pi} \frac{1}{z^2} + \dots \right]. \quad [103]$$

Somit sind Fletchers Formeln (4) und (5) bei Beschränkung auf das Glied erster Ordnung brauchbar und ihre Mängel zeigen sich erst in den höheren Gliedern der Entwicklung. Doch ist die Uebereinstimmung nicht so weitgehend als es den Anschein hat, denn falls man jene Formeln in konsequenter Weise benutzen würde, müßte man als normale Fallzeit t_g , in bezug auf welche die Durchschnittswerte t_+ , t_- gebildet werden, nicht den Gesamtdurchschnitt der Fallzeiten t , sondern den kleineren Wert (3) ansehen, was im berechneten τ schon einen Fehler von der Größenordnung $1/z$ hervorrufen müßte.

Daß Fletchers Resultate trotzdem sehr angenähert richtig sind, ist dem Umstande zu verdanken, daß er in seinen späteren Arbeiten die unrichtige Gleichung (3) gar nicht benutzt, sondern den Wert von t_g aus der durchschnittlichen Gesamtfallzeit des Teilchens über die ganze Skala mittels einfacher Division durch die Anzahl der [321] Teilstriche berechnet. Unsere Formel (9) beweist, daß dieser Vorgang, welcher äquivalent ist mit der Durchschnittsbildung der individuellen Fallzeiten über die einzelnen Skalenteile, wirklich den richtigen Wert liefert; gleichzeitig treten aber eben dar-

in die Widersprüche zutage, welche jene Gleichung (3) in sich schließt.

Uebrigens bemerken wir, daß die normale Fallzeit nicht gleich ist dem Mittel der Durchschnittswerte t_+ und t_- , sondern es gilt angenähert: [104]

$$12) \quad \frac{1}{2}(t_+ + t_-) = tg \left(1 + \frac{2}{\pi z^2} \right).$$

Diese Formel findet sich tatsächlich der Größenordnung nach durch jene Messungen bestätigt. Die Differenzen zwischen unseren Formeln (8) und Fletchers Formel (2) lassen sich an dem vorliegenden Versuchsmaterial leider nicht experimentell kontrollieren, da die in der ersten Arbeit jenes Forschers ausgeführten Messungen hierzu nicht zahlreich genug sind, während wieder bei den späteren, viel umfangreicheren Untersuchungen die betreffenden Einzeldaten nicht mitgeteilt sind [105].

Im ganzen muß wohl wohl zugegeben werden, daß Fletchers Formeln eine recht gute Näherung an die im obigen entwickelte exakte Theorie bilden. Was aber die Verwertung derartigen Beobachtungsmaterials zur Bestimmung der Brownschen Bewegung anbelangt, erscheint ein anderes Rechnungsverfahren rationeller, obwohl es etwas komplizierter ist, nämlich jenes, welches von Weiß angegeben und auch von Ehrenhaft u. a. benutzt worden ist.

Es stützt sich auf die von Weiß allerdings ohne hinreichende Begründung aufgestellte Gleichung¹⁾: [106]

$$13) \quad 2D = \left(\frac{A^2}{t} \right) = \left(\frac{b}{t} \right)^2 \left[\frac{(\bar{t} - t)^2}{t} \right],$$

welche wir durch Entwicklung des Quadrates weiter in die einfachere Form überführen können:

$$14) \quad 2D = b^2 \left[\left(\frac{1}{t} \right) - \frac{1}{\bar{t}} \right].$$

Es würde demnach die Differenz zwischen dem durchschnittlichen Wert der reziproken Fallzeiten und dem reziproken Wert der durchschnittlichen Fallzeit ein direktes Maß für die Brownsche Bewegung bilden. An der Hand unseres Verteilungsgesetzes (8) läßt sich nun diese Formel leicht verifizieren, indem man in das zur Berechnung des durch-

¹⁾ E. Weiß, Wien. Ber., 120, (2a), 1021, 1911; siehe daselbst

S. 1029. Weiß nimmt stillschweigend die Vertauschbarkeit von $\frac{A^2}{t}$ mit $\left(\frac{A^2}{t} \right)$

an, welche nicht allgemein gültig sein kann und wohl nur in diesem Spezialfall gelten dürfte, wo eine konstante Kraft mitspielt.

schnittlichen $\left(\frac{1}{t}\right)$ Wertes dienende Integral die Variable ω (vgl. (2)) substituiert und dasselbe durch Rationalisieren der Wurzelausdrücke und Weglassen der die unpaaren Potenzen von ω enthaltenden Glieder vereinfacht. Es hat somit Weiß mit jener Formel wirklich das Richtige getroffen.

Die Bildung des $\left(\frac{1}{t}\right)$ erfordert wohl einen größeren Rechenaufwand als die Bildung der τ -Werte, doch dürften dabei zufällige Fehler den resultierenden D -Wert weniger beeinflussen als bei Benutzung der Formel (5). [107]

Uebrigens kommt für den Vergleich jener Versuche mit der Theorie der Brownschen Bewegung noch ein weiterer, namentlich für ultramikroskopische Teilchen wichtiger Umstand in Betracht, dem wir eine eigene Studie widmen möchten, nämlich der Unterschied zwischen der wirklichen und der sichtbaren Bewegung. [108]

Abschließend sei bemerkt, daß wir im obigen zwar die praktischen Anwendungen unserer Untersuchung auf die erwähnten Versuche in den Vordergrund gestellt haben [109], daß uns aber das theoretische Interesse derselben hauptsächlich in dem Zusammenhang mit dem früher von uns behandelten Wahrscheinlichkeitsproblem und mit dem Integral der Differentialgleichung (6) zu liegen scheint.

Krakau, Physikalisches Institut d. Universität, Juli 1915.

(Eingegangen 1. September 1918.)

VII.

[1103] Ueber Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung

von M. von Smoluchowski.

(Aus den Annalen der Physik, Band 1915, Seite 1103—1112.)

Im folgenden möge das Problem einer gewissen Verallgemeinerung der Formeln für Brownsche Molekularbewegung behandelt werden, welches ich in einzelnen Spezialfällen bereits anlässlich anderer Untersuchungen berührt habe.¹⁾ Während sich nämlich die bekannte, von Einstein, mir und Langevin [110] entwickelte Theorie der Brownschen Bewegung auf den einfachsten Fall bezieht, in welchem ein Teilchen vorausgesetzt wird, das von den unregelmäßigen Molekularstößen des umgebenden Mediums, aber sonst von keinen äußeren Kräften beeinflusst wird, wollen wir nun untersuchen, wie sich die betreffenden Gesetze ändern, falls es sich um Teilchen handelt, die unter Einwirkung gegebener äußerer Kräfte stehen.

Diese Aufgabe bietet vor allem theoretisches Interesse, indem sich dabei, wie l. c. gezeigt wurde, der allmähliche Uebergang zwischen dem Stadium der ungeordneten Brownschen Bewegung und dem Geltungsbereich des Irreversibilitätsbegriffes der makroskopischen Physik mathematisch genau verfolgen läßt. Sie bietet aber auch Gelegenheit für direkte experimentelle Anwendungen, wie weiterhin gezeigt werden wird.

Stellen wir uns vor, es sei eine Schar gleichartiger, unter Einfluß der molekularen Agitation und einer Kraft $f(x)$ stehender Teilchen vorhanden, die alle zur Zeit $t=0$ von der Abszisse $x=x_0$ ausgegangen seien. Es möge dann $W(x_0, x, t) dx$ den Bruchteil derselben bedeuten, welcher zur Zeit t auf das Intervall $x \dots x + dx$ entfällt. Da die Be-

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, p. 418, 1913; dieses Bändchen, Seite 25; Göttinger Vorträge über kinet. Theorie der Materie, p. 87, Leipzig, 1914.

wegung eines jeden [1104] Teilchens ganz zufällig erfolgt, in dem Sinne, daß sie unabhängig ist von seiner Vorgeschichte¹⁾, wie auch von den Bewegungen der übrigen Teilchen, so erhält man eine allgemeine Bedingung für die Funktion $W(x_0, x, t)$, wenn man sich die Verteilung zur Zeit t aus einer auf einen früheren Zeitpunkt bezüglichen Verteilung entstanden denkt, in der Form:

$$1) \quad W(x_0, x, t) = \int W(x_0, \alpha, \vartheta) W(\alpha, x, t - \vartheta) d\alpha,$$

wobei die Integration über die Grenzen des zur Verfügung stehenden x -Bereiches zu erstrecken ist.

Mit Hilfe dieser Integralgleichung konstruierte ich in meiner früheren Arbeit eine Lösung unseres Problems für den Fall einer elastischen Kraft $f(x) = -ax$, indem ich von der physikalisch evidenten²⁾ Tatsache ausging, daß die Funktion $W(x_0, x, \vartheta)$ sich für genügend kurze Zeitintervalle ϑ auf die gewöhnliche Formel der Brownschen Bewegung

$$2) \quad W(x_0, x, \vartheta) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \vartheta}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D\vartheta}} dx$$

reduzieren muß, und daß sich bei weiterer Annäherung die Wirkung der Kraft $f(x)$ durch Einführung einer — für die Umgebung des x -Punktes als konstant anzusehenden — Verschiebung des Ausgangspunktes x_0 ersetzen läßt. Bedeutet also β die Beweglichkeit des Teilchens, so gilt für entsprechend kurze ϑ die Formel

$$3) \quad W(x_0, x, \vartheta) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \vartheta}} e^{-\frac{[x-x_0-\beta\vartheta f(x)]^2}{4D\vartheta}} dx.$$

Mittels derselben erhält man durch n -malige wiederholte Integration nach (1) die Verteilung für n sukzessive Intervalle und hieraus ergibt sich mittels Grenzüberganges für verschwindende ϑ bei konstanten $n\vartheta = t$ die Lösung unseres Problems. Diese direkte Methode ist jedoch wegen der Komplika[1105]tion der betreffenden Integralausdrücke in komplizierteren Fällen praktisch kaum anwendbar. Daher ist es von Interesse, daß sich die Aufgabe auch durch Lösung einer Differentialgleichung erledigen läßt, was meist viel weniger Schwierigkeiten bietet.

¹⁾ Es gilt das allerdings nur für Zeiten, die wesentlich länger sind, als die „mittlere Dauer der annähernd geradlinigen Bewegung“ des Teilchens; in der Praxis sind das außerordentlich kurze Zeiten und ist diese Einschränkung ohne Bedeutung. [60]

²⁾ Denn die Mittelwerte der Brownschen Verschiebung nehmen proportional zur Wurzel aus der Zeit ϑ ab, während die durch äußere Kräfte hervorgebrachten Verschiebungen proportional sind zu ϑ .

Es ist nämlich dem eben Gesagten zufolge leicht einzusehen, daß die Anzahl der Teilchen, welche in einem entsprechend kurzen Zeitraume Δt durch die Abszisse x hindurchtreten, sich additiv zusammensetzt aus der Diffusionsströmung und der durch die Kraft f bewirkten konvektiven Teilchenströmung, somit gegeben ist durch

$$\left[-D \frac{\partial W}{\partial x} + \beta W f(x) \right] \Delta t.$$

Berechnet man also die pro Zeiteinheit auf den Abschnitt $x \dots x + \Delta x$ entfallende Anhäufung der Teilchen, so ergibt dies die Differentialgleichung [111]

$$4) \quad \frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial}{\partial x} [W f(x)],$$

welcher die Verteilungsfunktion W Genüge leisten muß. Dieselbe kann auch makroskopisch als Gleichung für die Diffusion einer solchen Substanz aufgefaßt werden, welche von der äußeren Kraft f beeinflusst wird, da ja der Diffusionsprozeß gerade aus der Superposition der Brownschen Bewegung der einzelnen Substanzmoleküle resultiert. Natürlich läßt sie sich auch als verallgemeinerte Wärmeleitungsgleichung interpretieren, doch ist eine solche Auffassung nur in dem Falle $f(x) = \text{const.}$ ungezwungen durchführbar, welcher die Verbreitung der Wärme in einer konvektiv in Richtung der X strömenden inkompressibeln Flüssigkeit darstellt; für andere Formen von f müßte man in x variable spezifische Wärme einführen, oder die Kontinuitätsgleichung aufgeben.

Zur näheren Bestimmung der Verteilungsfunktion W gehört natürlich noch die Angabe des Anfangszustandes, und zwar möge, um den erwähnten Voraussetzungen zu entsprechen, W für $t=0$ überall gleich Null angenommen werden, mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung des Punktes x_0 , während gleichzeitig $\int W dx = 1$ ist. Diese Anfangsbedingung definiert das Quellenintegral der Differentialgleichung (4) und daraus erhält man die allgemeine Lösung für eine beliebige, [1106] durch eine Funktion $F(x)$ dargestellte Anfangsverteilung durch Superposition der voneinander unabhängigen Partialprozesse in der Form:

$$5) \quad W(x, t) = \int F(x_0) W(x_0, x, t) dx_0.$$

Es ist wohl anzunehmen, daß derartige Lösungen der verallgemeinerten Diffusionsgleichung (4) öfters untersucht worden seien, obzwar ich solche Arbeiten nicht auffinden konnte. Auf jeden Fall dürfte es von Interesse sein, die Integration für die nachstehenden einfachen Spezialfälle durchzuführen, welche theoretisch oder praktisch von Wichtigkeit sind.

A) Den einfachsten Fall eines „statischen“ Systems, wo die Teilchen von einer in die Normallage zurückwirkenden elastischen Kraft $f(x) = -ax$ beeinflusst werden, habe ich l. e. mittels der direkten Methode behandelt, und habe als Lösung gefunden:

$$6) \quad W(x_0, x, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D(1 - e^{-2\gamma t})}} e^{-\frac{\gamma(x - x_0 e^{-\gamma t})^2}{2D(1 - e^{-2\gamma t})}},$$

wobei γ zur Abkürzung für $\gamma = a\beta$ gesetzt ist.

Tatsächlich verifiziert man mittels direkter Ausrechnung, daß diese Funktion der Differentialgleichung

$$7) \quad \frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \gamma x \frac{\partial W}{\partial x} + \gamma W$$

Genüge leistet. Auch ist ohne weiteres ersichtlich, daß sie sich für kurze Zeiten auf (3) bzw. (2) reduziert. Wir sehen also, daß unsere damalige Lösung sich in unsere jetzige verallgemeinerte Theorie richtig einordnet.

Was die experimentelle Verwirklichung dieses Falles anlangt, wurde schon damals darauf hingewiesen, daß die Winkelverschiebungen eines an einem Torsionsfaden befestigten Spiegelchens von demselben Wahrscheinlichkeitsgesetze beherrscht werden, und daß die Möglichkeit diesbezüglicher Messungen nicht ausgeschlossen erscheint. [30]

B) Der Fall einer konstanten Kraft, welcher z. B. durch die Brownsche Bewegung von Teilchen repräsentiert wird, die spezifisch schwerer sind als das umgebende Medium, erledigt sich ohne weiteres, falls keine speziellen Grenzbedingungen im Endlichen in Betracht kommen, da dann [1107] offenbar (3) mit konstantem $f(x)$ für beliebig lange Zeiten gültig bleibt. Es kommt dies natürlich einfach auf eine Superposition von Diffusions- und Fallbewegung hinaus. [28]

C) Komplizierter wird die Sache, falls beispielsweise die Nebenbedingung auftritt, daß an der Stelle $x = 0$ fortwährend die Teilchenkonzentration $W = 0$ herrschen muß. Dies würde durch Versuchsbedingungen verwirklicht, ähnlich den von Brillouin angewendeten, bei welchen jedes an den Gefäßboden $x = 0$ ankommende Teilchen an demselben festklebt. Dann gilt, wie ich kürzlich gezeigt habe:¹⁾

$$8) \quad W(x_0, x, t) = \frac{e^{-c\frac{(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}}}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right],$$

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr., 16, p. 318, 1915; diesen Bändchen, Seite 102; E. Schrödinger, l. e., p. 239. Vgl. auch L. Brillouin, Ann. chim. phys., 27, p. 412, 1912; M. v. Smoluchowski, Wien Ber., II, 124, p. 263, 1915; dieses Bändchen, S. 61.

wenn c die normale Fallgeschwindigkeit $c = -\beta f$ bedeutet, was durch die Transformation auf ein mit der Geschwindigkeit c bewegtes Koordinatensystem in die von Schrödinger angegebene Lösung übergeht. Dieselbe findet praktische Anwendung bei der Berechnung der Ehrenhaft-Millikan'schen Versuche.

D) Nehmen wir im Gegensatz zum letzten Falle an, daß der Gefäßboden $x = 0$ für die auftreffenden Teilchen undurchdringlich sei, und dieselben wieder reflektiere, wie dies bei den Versuchen¹⁾ von Perrin, Ilijn, Westgren u. a. über Schwereverteilung von sedimentierten Gummiguttemulsionen u. dgl. der Fall war. Diese Bedingung, welche das astatische System (B) in ein statisches verwandelt und welche als „ausgearteter Fall“ der linearen Differentialgleichung zu bezeichnen wäre, lautet²⁾:

$$[1108] \quad D \frac{\partial W}{\partial t} + c W = 0 \quad \text{für } x = 0$$

und als Lösung habe ich hierfür mittels Fourierscher Methoden [113] gefunden:

$$W(x_0, x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}}$$

$$9) \quad + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz.$$

Derartige Spezialfälle der mit Schwere kombinierten Diffusion lassen sich aber auch sehr einfach auf Grund des nachstehenden Satzes allgemein lösen: Das Quellen-Integral der Differentialgleichung

$$10) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c \frac{\partial u}{\partial x},$$

welches einer der für $x = 0$ geltenden Grenzbedingungen:

$$a) u = 0 \text{ oder } b) \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \text{ oder } c) \frac{\partial u}{\partial x} + hu = 0$$

¹⁾ J. Perrin, zusammenfassende Darstellungen: Rapp. d. Congrès Solvay, p. 179, Paris 1912. Die Brownsche Bewegung usw., Kolloidchemische Beihefte, 1, p. 221, 1910. Vgl. außerdem: B. Ilijn, Journ. Russ. phys.-chem. Ges., 44, p. 157, 1912; A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem., 83, p. 151, 1913; J. Perrin, Compt. rend., 158, p. 1168, 1914; R. Costantin, l. c., 158, p. 1171, 1341, 1914. [112]

²⁾ Wir vernachlässigen die Widerstandsvermehrung in der Nachbarschaft der ebenen Wand, da dieselbe nur bis zu Entfernungen von der Größenordnung des Teilchendurchmessers merklich ist.

entspricht, ist gegeben durch die Formel:

$$11) \quad u = U e^{-\frac{c}{2D}(x-x_0) - \frac{c^2 t}{4D}},$$

worin U das der entsprechenden Grenzbedingung:

$$\text{a) } U=0 \text{ oder b) } U - \frac{2D}{c} \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

$$\text{oder c) } \left(h - \frac{c}{2D} \right) U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

Genügte leistende Quellen-Integral der Differentialgleichung

$$12) \quad \frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

bedeutet.

Mittels dieses a posteriori leicht direkt verifizierbaren Satzes lassen sich derlei Aufgaben auf die genügend bekannten Lösung der gewöhnlichen Wärmeleitungsgleichung zurückführen, und sobald man auf diese Weise das Quellenintegral von (10) ermittelt hat, erhält man die einer beliebigen Anfangsverteilung angepaßte Lösung mittels des durch Formel (5) gekennzeichneten Superpositionsverfahrens.

[1109] Da der zuletzt behandelte Fall, wie erwähnt, in der Praxis eine hervorragende Rolle spielt, seien noch einige diesbezügliche Bemerkungen hinzugefügt. Wie die Formel (9) zeigt, ist die Verteilung der von x_0 ausgehenden Teilchen anfänglich dieselbe, als wie wenn der feste Gefäßboden gar nicht vorhanden wäre, also identisch mit (3) bzw. (2). Mit zunehmender Zeit macht sich dagegen der Einfluß der letzteren in wachsendem Maße bemerkbar und schließlich stellt sich die stationäre Sedimentationsverteilung

$$W(x) dx = \frac{c}{D} e^{-\frac{cx}{D}} dx$$

her, deren Gültigkeit seinerzeit von Einstein und mir theoretisch vorausgesehen und namentlich durch die schönen Arbeiten Perrins und seiner Schüler so genau experimentell erwiesen worden ist. [112] Werden nämlich in letzterem Ausdrucke der Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{HT}{N} \beta$$

und die Fallgeschwindigkeit c durch ihre Werte ersetzt, so sehen wir, daß der Koeffizient

$$\frac{c}{D} = \frac{4}{3} \frac{a^3 \pi (\rho - \rho_0) g N}{HT}$$

ist, in Uebereinstimmung mit dem für jenen Fall gültigen

aerostatischen Exponentialgesetz. Letzteres stellt natürlich auch bei beliebiger Anfangsverteilung den schließlich eintretenden Endzustand dar.

Theoretisch interessant ist in unserem Falle der allmähliche Uebergang zwischen den drei durch entsprechende Länge der Zeit t charakterisierten Stadien mit vorherrschendem Typus der Brownschen Bewegung, Fallbewegung und Sedimentationsverteilung, welche bisher immer gesondert untersucht wurden.

Die Gleichung (9) bzw. deren Verallgemeinerung im Sinne von (5) gilt übrigens noch für manche andere in der Praxis öfters vorkommende Fälle; erwähnt seien beispielsweise die Sedimentierung eines chemischen Niederschlages, der Prozeß des Filtrierens, das Durchströmen eines Flüssigkeits- oder Gasgemisches durch eine halbdurchlässige Wand, die Verteilung einer beigemischten Fremdsubstanz an Orten, wo Kristallbildung, Kondensation oder Verdampfung stattfindet u. dgl. [1110] Auch ein von Gouy¹⁾ kürzlich mittels näherungsweise Schätzungsmethoden behandeltes Problem gehört hierher, betreffend die Geschwindigkeit, mit welcher sich in der Atmosphäre das aerostatische Gleichgewicht zwischen Stickstoff und Sauerstoff herstellt [113].

Schließlich erwähnen wir noch, daß man in (9) nicht $c = 0$ setzen darf. Für diesen Fall, welcher den Verlauf der gewöhnlichen Diffusion bei Gegenwart eines undurchdringlichen Bodens darstellt, erhält man aber nach der bekannten Spiegelungsmethode die Lösung²⁾

$$14) \quad W(x_0, x, t) = \frac{2}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right].$$

[113] Zu der allgemeinen Gleichung (4) zurückkehrend, bemerken wir noch folgendes:

Für unendlich lange Zeiten, wo sich eine stationäre Verteilung herstellt, resultiert aus (4) für vollständige Systeme infolge der Relation $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ die Formel: [114]

$$15) \quad W = A e^{\frac{\beta}{D} \int f(x) dx} = A e^{-\frac{u}{HT}},$$

welche mit dem bekannten Verteilungsgesetz der statistischen Mechanik übereinstimmt, das die allgemeine Häufigkeit eines Parameterwertes als Funktion der bei Verschiebung aus der Normallage zu leistenden Arbeit U ausdrückt.

¹⁾ L. Gouy, Compt. rend., 158, p. 664, 1914.

²⁾ M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cravovie, p. 418, 1913; dieses Bändchen, Seite 25.

Multipliziert man (4) mit x oder x^2 und integriert über den ganzen Bereich der x , so gelangt man zu den folgenden Beziehungen für die Durchschnittswerte jener Größen: [115]

$$16) \quad \frac{\partial \overline{x}}{\partial t} = \beta \bar{f}$$

$$17) \quad \frac{\partial}{\partial t} \overline{(x - x_0)^2} = 2D + 2\beta \overline{(x_0 - x)f}.$$

Die zweite Gleichung stellt die Abweichung dieses allgemeinen Falles von der bekannten, für die astatistische Brownsche Bewegung gültigen Formel

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt$$

dar, wobei das Zusatzglied die Form des aus der Gastheorie [1111] als Virial bekannten Ausdruckes besitzt.¹⁾ Der Einfluß des letzteren verschwindet selbstverständlich für kurze Zeiten t , so daß man in diesem Grenzfall, wie schon erwähnt, auf die gewöhnliche Formel zurückkommt.

Die Gleichung (16) könnte man der Beziehung gegenüberstellen, welche die gewöhnliche Dynamik für die Bewegung des Teilchens ergibt, wenn die Brownsche Bewegung vernachlässigt und nur die Wirkung der Kraft $f(x)$ und des Reibungswiderstandes in Rechnung gezogen wird.

$$18) \quad \frac{dx}{dt} = \beta f(x).$$

Da letzteres der makroskopisch thermodynamischen Auffassung der Reibung als eines irreversibeln Vorganges entspricht, könnte man (18) auch kurz als thermodynamische Bewegungsformel bezeichnen. Dieselbe stimmt also gemäß (16) im Falle einer elastischen Kraft $f = -ax$, wie schon seinerzeit gezeigt wurde, vollständig mit den zeitlichen Änderungen der durchschnittlichen Verschiebung der Teilchen überein.

Nun sehen wir aber, daß dies nur in speziellen Fällen gelten kann, denn $\overline{f(x)}$ und $f(x)$ sind wohl identisch, wenn f eine lineare Funktion ist, aber durchaus nicht allgemein. Tatsächlich sieht man beispielsweise in dem Falle der Gleichung (9) ohne weiteres, daß die durchschnittliche Entfernung x des Teilchens vom Gefäßboden immer endlich bleibt, während die gewöhnliche, der molekularen Agitation des umgebenden Mediums keine Rechnung tragende Dynamik verlangen würde, daß das Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit zu Boden sinke und daselbst liegen bleibe.

¹⁾ Darauf wurde ich infolge einer Unterredung mit Herrn Prof. P. h. Frank aufmerksam, welcher dem Zusammenhang zwischen Virial und Brownscher Bewegung ein eingehenderes Studium gewidmet hat. [116]

Ebenso läßt sich leicht nachweisen, daß die Bewegung gemäß Formel (18) zwar im Falle (A) unter allen laut (6) möglichen Molekularbewegungen die wahrscheinlichste ist, daß aber die Uebereinstimmung der thermodynamischen und der wahrscheinlichsten Vorgänge durchaus nicht allgemein gilt und insbesondere nicht im Falle (9). [117]

Das bisher Gesagte bezog sich auf die Geschwindigkeit, mit welcher die Aenderungen in einem System erfolgen, das von einem gegebenen Anfangszustand ausgeht. Aber auch der [1112] noch weit prägnantere Gegensatz, welcher zwischen der thermodynamischen und molekularen Auffassung bezüglich der Art des schließlich resultierenden Endzustandes besteht, wird durch das letzterwähnte Beispiel klar illustriert. Für ein individuelles System gibt es natürlich überhaupt keinen Endzustand im Sinne des Entropiesatzes oder des H -Theorems [118], indem dasselbe sich von dem durch ein Maximum der Entropie S_m charakterisierten Zustand beliebig weit entfernen kann. Es kann sich also nur noch um die Frage handeln, ob jenes Theorem den wahrscheinlichsten oder aber den durchschnittlichen Endzustand des Systems richtig angibt, Begriffe, die allerdings meist durcheinandergeworfen werden.

Diesbezüglich zeigt nun unser Beispiel, daß wohl die erstere, aber nicht die zweite Eventualität zutrifft. Denn die wahrscheinlichste Endlage eines Teilchens im Schwerfeld ist natürlich auch gemäß (9) der niedrigst gelegene Punkt $x=0$, dagegen bleibt die durchschnittliche Entfernung des Teilchens vom Boden endlich und beträgt $\lim x = D/c$. Würde eine Schar derartiger Teilchen vom Gefäßboden $x_0=0$ als Anfangslage ausgehen, so würden sie auf Kosten der Wärmeenergie gegen die Schwerkraft Arbeit leisten und deren durchschnittliche Entropie würde im Widerspruch mit dem II. Hauptsatz bis zu einem Grenzwert $S = S_0 - H/N$ abnehmen. In diesem Beispiel treten also die Mängel der klassischen „thermodynamischen“ Betrachtungsweise noch greifbarer zutage, als in dem früher von mir untersuchten Falle (A). [97]

Krakau, Physik. Institut der Jagiellonischen Universität,
Oktober 1915. (Eingegangen 29. Oktober 1915.)

Anmerkungen.

1. Zu Seite 2. Eine kurze Zusammenfassung der dieser Arbeit vorausgehenden Literatur über das Brownsche Phänomen findet der Leser auch in Ostwalds Klassiker Nr. 199, A. Einsteins Arbeiten über die Theorie der Brownschen Bewegung, Anmerkung 1, S. 54.

2. Zu Seite 5. Die vollkommen schwarze Kugel vom Radius a sei umgeben von einem unendlich ausgedehnten Medium der Wärmeleitfähigkeit k , das außerdem vollkommen diatherman sein soll. Dann absorbiert die Oberflächeneinheit der Kugel pro Sekunde die Wärmemenge c . Ebenso groß muß im Falle des stationären Gleichgewichtes auch die durch Leitung nach außen abgegebene Wärmemenge sein. Nennen wir die Temperatur im Außenraum u und u_0 die Temperatur der Oberfläche, dann ergibt die Theorie der Wärmeleitung für die stationäre Temperaturverteilung die Bedingung $\Delta u = 0$, wobei aus Symmetriegründen die Flächen $u = \text{const}$ zur Kugel konzentrische Flächen sein müssen, Berücksichtigen wir, daß für $r = a$, $u = u_0$ sein soll, und verlegen wir den Nullpunkt der Temperatur ins Unendliche, so ist die Lösung eindeutig und lautet:

$$u = \frac{au_0}{r}$$

für den Außenraum der Kugel. Daher die durch die Fläche $r = a$ pro Sekunde nach außen transportierte Wärmemenge

$$k \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_{r=a} = \frac{-ku_0}{a}$$

Dies muß nach dem Obigen gleich $|c|$ sein, woraus sich für u_0 die Bedingung ergibt $u_0 = \frac{ac}{k}$, was gleichzeitig die maximale Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und ihrer Umgebung darstellt.

3. Zu Seite 7. Für den Fall eines geraden n können wir die Summe zerlegen in

$$2 \sum_{m=\frac{n}{2}+1}^n \binom{n}{m} \frac{2m-n}{2^n} = \frac{4n}{2} \sum_{m=\frac{n}{2}+1}^n \binom{n-1}{m-1} \frac{1}{2^{n-1}}$$

$$- 2n \sum_{m=\frac{n}{2}+1}^n \binom{n}{m} \frac{1}{2^n}.$$

Die letzte Summe stellt genau die Hälfte der Summe aller Wahrscheinlichkeiten der Zahlen von $m=1$ bis n dar, ist also gleich $1/2$; die erstere stellt dasselbe dar für die Zahl $n-1$ statt n , wobei aber zu berücksichtigen ist, daß jetzt bei der Halbierung ein unpaares Glied übrig bleibt, und zwar das Glied $m=n/2$, das man also noch zu addieren hat. Das gibt für die gesuchte Größe

$$v = n + n \binom{n-1}{\frac{n}{2}-1} \frac{1}{2^{n-1}} - n,$$

was für nicht zu kleine n in die im Text angegebene Form übergeht. Für sehr große n gebrauchen wir die Stirlingsche Näherungsformel

$$v = \frac{n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \cdot n}{\left\{ \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{n}{2}} \sqrt{2\pi \frac{n}{2}} \right\}^2} \cdot \frac{1}{2^n} = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}.$$

4. Zu Seite 8. Dieser Satz der statistischen Mechanik, der sogenannte Gleichverteilungssatz, bildet in Einsteins Arbeit die Grundlage für seine Theorie der Brownschen Bewegung, indem er aus diesem Satz folgert, daß bei der Diffusion kleiner Kugeln in einer Flüssigkeit, diese auf eine semipermeable Wand einen osmotischen Druck ausüben werden, der ebenso groß ist, als der osmotische Druck einer Lösung mit gleich viel Molekülen gelöster Substanz pro Volumseinheit, wie hier Teilchen. Auch die Ableitung von Langevin (vergl. dieses Bändchen Seite 199) und die auf Grund des Virialsatzes von Ph. Frank¹⁾ benützen den Gleichverteilungssatz direkt.

5. Zu Seite 9. Annähernd folgt dieser Satz aus folgender einfachen Ueberlegung: Wir nehmen an, daß $M \gg m$ und $C \ll c$ sei. Den Winkel zwischen c und der Zentrale der beiden Kugeln im Moment des Stoßes nennen wir α , den Winkel zwischen der Zentralen und der Senkrechten zu C nennen wir β . Dann ist die bei dem Stoß von m auf M übertragene Bewegungsgröße annähernd $2mc \cos \alpha$, was für M in der Richtung der Zentralen den Geschwindigkeitszuwachs $2mc/M \cos \alpha$ ergibt.

¹⁾ Ph. Frank, Ann. d. Phys., 52, 323, 1917.

In der Richtung senkrecht zu C also die Geschwindigkeit $2mc/M \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta$. Von dieser Größe ist nun der Mittelwert zu bilden über alle möglichen Werte von α und β , und zwar variiert α zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$, β zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und $+\frac{\pi}{2}$, daher die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{2mc}{M} \cos \alpha \cos \beta \, dx \, d\beta = \frac{8mc}{\pi^2 M} = 0,806 \frac{mc}{M}.$$

6. Zu Seite 11. Die Formel folgt direkt aus dem Kosinussatz der sphärischen Trigonometrie.

7. Zu Seite 12.

$$J_n = n + \frac{2 \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} \left(n - \frac{1 - \cos^n \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} \cos \varepsilon \right) + 1 = \left[\frac{1 + \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} n + \frac{2 \cos \varepsilon n^2 + 2 - 2 \cos^2 \varepsilon}{(1 - \cos \varepsilon)^2} + 1 \right]$$

8. Zu Seite 12. Durch Entwicklung von (9) nach Potenzen der kleinen Größe δ erhalten wir:

$$J_n = (1 - n) + \frac{2n}{\delta} - \frac{2}{\delta^2} \left[\delta(-2 + (n+2)) + \delta^2 \left(1 - \frac{(n+1)(n+2)}{2} \right) + \frac{\delta^3 (n+2)(n+1)n}{6} + \dots \right] \\ \sim n^2 - \frac{n^3 \delta}{3} \\ \bar{A} = n \, l \sqrt{1 - \frac{n \delta}{3}} = n \, l \left(1 - \frac{n \delta}{6} \right).$$

9. Zu Seite 13. Der innige Zusammenhang zwischen Brownscher Bewegung und Diffusion bildet die Grundlage für die erste Einsteinsche Arbeit¹⁾ über die Brownsche Bewegung, und wurde namentlich von Smoluchowski in seinen späteren Arbeiten vielfach ausgenützt, die zum Großteil in diesem Bändchen vereinigt sind. Weitere Literatur über dieses Thema findet man in dem zusammenfassenden Bericht von R. Fürth²⁾.

10. Zu Seite 14. Nach dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gasmolekül (oder Brownsches Teilchen) eine Geschwindigkeit zwischen γ und $\gamma + d\gamma$ habe gegeben durch

$$W(\gamma) \, d\delta = \frac{32}{\pi^2 C^3} \gamma^2 e^{-\frac{4\gamma^2}{\pi C^2}} d\gamma,$$

¹⁾ A. Einstein, Ostwalds Klassiker, Nr. 199, Seite 13 ff.

²⁾ R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Elektr., 16, 319, 1920.

worin C die mittlere Geschwindigkeit des Teilchens bedeutet. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit dafür, daß γ unter einen gewissen Betrag Γ herabsinke, ist offenbar

$$\int_0^{\Gamma} W(\gamma) d\gamma = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\Gamma}{C}} e^{-x^2} dx = \frac{4}{\pi} \frac{\Gamma}{C} e^{-\frac{4\Gamma^2}{\pi C^2}}$$

oder, da $\left(\frac{\Gamma}{C}\right)^2$ eine kleine Größe ist, durch Entwicklung nach Potenzen dieser Größe

$$\frac{32}{3\pi^2} \frac{\Gamma^3}{C^3}$$

Da nun $\Gamma = mc / M$, und die Beziehung gilt $mc^2 = MC^2$, ergibt sich durch Einsetzen rund $\left(\frac{m}{M}\right)^{3/2}$. Für $M = 10^4 \cdot m$ (Grenze der Beobachtbarkeit) gibt dies für die gesuchte Wahrscheinlichkeit den außerordentlichen kleinen Wert 10^{-6} .

11. Zu Seite 14. Siehe Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 199, A. Einsteins Arbeiten über die Theorie der Brownschen Bewegung, Anmerkung 30, Seite 72.

12. Zu Seite 15. Die Formel für die Stoßzahl ergibt sich ohne weiteres, wenn man sich die einzelnen, während einer Sekunde von M zwischen den aufeinanderfolgenden Stößen zurückgelegten Wege in gerader Richtung aneinandergelagert denkt. Da $C \gg c$ sein soll, so kann man sich M ruhend denken, oder, was auf dasselbe hinauskommt, man denke sich alle Moleküle ruhend und punktförmig und M mit der Geschwindigkeit c geradlinig bewegt, dann bestreicht es während einer Sekunde einen Zylinder vom Volum $B^2 \pi c$ in dem sich $NR^2 \pi c$ Moleküle befinden. Mit allen diesen müssen nun Zusammenstöße erfolgen, dies ist also gleichzeitig der Wert von n .

13. Zu Seite 16, 26. Näheres über diese in der Theorie der Brownschen Bewegung so viel verwendete Formel und über die Grenzen ihrer Anwendbarkeit siehe Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 199, Seite 58 ff., Anmerkung 10.

14. Zu Seite 17. Daß der Unterschied in den beiden Resultaten in der Tat auf der Verwendung vereinfachender Annahmen beruht, sieht man daraus, daß eine etwas genauere Berechnung unter Zugrundelegung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes durch A. Sneathlage¹⁾ den

Smoluchowskischen Zahlenfaktor $\sqrt{\frac{27}{64}}$ in $\sqrt{\frac{2}{3}}$ verändert, also Einsteins Formel schon sehr nahe kommt. In seinen späteren

¹⁾ A. Sneathlage, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., 24, 1539, 1919.

Arbeiten hat Smoluchowski selbst immer die Formel von Einstein benützt.

15. Zu Seite 17. Siehe z. B. J. Jäger, Gastheorie, Braunschweig 1906, S. 39.

16. Zu Seite 17. Hier muß es gemäß dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse richtiger heißen $N = 2,8 \cdot 10^{19}$, was den Wert von λ in $1,7 \cdot 10^{-3}$ cm verändert.

17. Zu Seite 19. Als erster hat F. Ehrenhaft¹⁾ die Brownsche Bewegung von Metallpartikeln in Gasen als solche beschrieben und gezeigt, daß sie der Größenordnung nach mit Smoluchowskis resp. Einsteins Resultaten übereinstimmt. Eine direkte Bestätigung der Formel könnte nur dann erbracht werden, wenn man die Radien der verwendeten Teilchen aus anderweitigen Beobachtungen genau genug kennen würde. In Flüssigkeiten ist dies zwar nun sehr wohl mit den verschiedensten Methoden, z. B. Abzählung und Wägung genügend großer Mengen, mikroskopische Bestimmung und vor allem durch Messung der Geschwindigkeit des gleichförmigen Niedersinkens der Teilchen in der Flüssigkeit infolge ihrer Schwere möglich, da dieses Niedersinken gemäß der für Flüssigkeiten unter allen Umständen gültigen Stokesschen Widerstandsformel erfolgt.

In Gasen jedoch ist der letztere Weg derzeit der einzige halbwegs genau gangbare, und gerade hier fehlt uns die sichere Kenntnis des Widerstandsgesetzes. Für genügend kleine R/λ treten an Stelle des Stokesschen Gesetzes andere (siehe Anmerkung 13), deren Grenze für sehr kleine R/λ das von Smoluchowski verwendete Gesetz bildet. Bis jetzt sind aber alle diese Formeln, deren Grundlage mehr oder weniger hypothetisch ist, noch nicht einwandfrei experimentell nachgeprüft, eben deshalb, weil man die Teilchengröße anderweitig kaum feststellen kann.

Da dieses unbekanntes Widerstandsgesetz in die Formeln für die Brownsche Bewegung eingeht, ist eben die Prüfung der Theorie an Teilchen in Gasen äußerst schwierig und wird erst dann einwandfrei zu machen sein, wenn es gelingt, die Abhängigkeit des Widerstandes vom Radius bei kugelförmigen Partikeln in Gasen sicherzustellen.

18. Zu Seite 22. Maxwell hat sich ein Modell ausgedacht, wie man, wenn die kinetische Anschauung die richtige wäre, entgegen dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Arbeit auf Kosten von Wärme gewinnen könnte, derart, daß man sich in einem geschlossenen, mit Gas gefüllten Gefäß eine feste

¹⁾ F. Ehrenhaft, Wiener Ber., 116, (2a), 1139, 1907.

Scheidewand angebracht denkt, die eine Klappe enthält, welche eine Oeffnung verschließt, gerade groß genug, um ein Molekül hindurchzulassen. An dieser Klappe steht ein „Dämon“, der sie immer aufmacht, wenn er ein Molekül beispielsweise von vorn nach hinten auf sie zukommen sieht, um sie hinter ihm schnell wieder zu schließen, umgekehrt dagegen läßt er keines hindurch. Auf diese Weise würde die Anzahl der Moleküle in der hinteren Hälfte des Gefäßes ständig zunehmen, in der vorderen abnehmen, und daher eine immer größer werdende Druckdifferenz zwischen beiden Hälften entstehen, die man schließt etwa zur Bewegung eines Kolbens im Arbeitszylinder einer Maschine benützen könnte.

Dieses Experiment ist allerdings undurchführbar, aber wenn man sich statt eines Gases eine Suspension kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit denkt, dann wäre die Konstruktion eines solchen Ventils eventuell schon im Bereiche der Möglichkeiten und man könnte sich so denken, daß es möglich wäre, in der einen Hälfte des Gefäßes die Konzentration auf Kosten der anderen Hälfte zu vergrößern und dann vermöge des entstandenen osmotischen Druckes Arbeit zu gewinnen. Praktisch ist das Verfahren natürlich vollkommen wertlos, aber sein theoretisches Interesse ist groß, da es zum erstenmal den Gedanken einer möglichen Durchbrechung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ausspricht, ein Gedanke, dem dann Smoluchowski in seinen späteren Arbeiten (siehe diese) endgültig zum Siege verholfen hat.

19. Zu Seite 22. Nach Einstein¹⁾ ist der Zusammenhang zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat pro Zeiteinheit $\overline{x^2}/t$ und dem Diffusionskoeffizienten D gegeben durch die Formel

$$\frac{\overline{x^2}}{t} = 2D.$$

Siehe auch Anmerkung 9, sowie die folgenden Arbeiten dieses Bändchens.

20. Zu Seite 24. Auch diese Frage ist von Smoluchowski, in seiner letzten großen Arbeit²⁾, zum erstenmal exakt angegangen worden und hat sich auch experimentell gut bestätigen lassen. Näheres über dieses Thema in der zusammenfassenden Bearbeitung von R. Fürth³⁾.

21. Zu Seite 25. A. Einstein, Ostwalds Klassiker Nr. 199; M. v. Smoluchowski, dieses Bändchen, nachstehende Arbeiten; P. Langevin, Comptes Rendus 146, 530, 1908; G. de Haas

¹⁾ A. Einstein, Ostwalds Klassiker Nr. 000, S. 1 bis 15, 43 bis 53.

²⁾ M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. phys. Chem., 92, 129, 1917,

³⁾ R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 349, 1920.

Lorentz, Die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen, Braunschweig 1913.

22. Zu Seite 25, 46. A. Einstein, Ostwalds Klassiker Nr. 199, Seite 13 f.

23. Zu Seite 26. Bezüglich des Zahlenkoeffizienten vergleiche Anmerkung 14. Bezüglich der Literatur vergleiche Ostwalds Klassiker Nr. 199, A. Einstein, Arbeiten über die Theorie der Brownschen Bewegung S. 63 ff., Anmerkung 13, und Seite 67 f., Anmerkung 17.

24. Zu Seite 26. Die Erklärung für diesen Umstand sieht man heute in der Annahme, daß sich bei Berührung eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit an der Berührungsfläche eine elektrische Doppelschicht ausbildet, deren Betrag und Vorzeichen von der Natur der aneinander stoßenden Substanzen abhängig ist; wahrscheinlich spielen im Sinne des sogenannten Ladungsgesetzes von Coehn die Dielektrizitätskonstanten der Substanzen, sowie auch die Art und Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Elektrolytionen mit. Ist nun das Vorzeichen der Teilchenladung das gleiche, wie das der Gefäßwand, so findet eine Abstoßung von Teilchen und Wand statt, wenn dagegen die Wand oder das Teilchen oder beide ungeladen sind oder entgegengesetztes Vorzeichen haben, kleben die Teilchen an der Wand fest. Dies kann man im allgemeinen durch Zusatz von Säure zu dem Kolloid erreichen.

Dieser Umstand spielt auch bei dem gegenseitigen Anhaften der Teilchen aneinander, der Koagulation, eine Rolle (vergl. auch Anm. 20).

25. Zu Seite 27. Definitionsgemäß findet man bei Einführung der Variablen

$$\xi = \frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}, \quad \xi' = \frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\overline{(x - x_0)} = \int_0^{\infty} (x - x_0) w(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ 2 \int_0^{\infty} Dt e^{-\xi^2} d(\xi^2) - \frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} \right.$$

$$\left. + 2 \int_{x_0}^{\infty} e^{-\xi'^2} d(\xi'^2) - 4x_0 \sqrt{Dt} \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \right\}$$

$$= 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-c^2} - \frac{2x_0}{\sqrt{\pi}} \int_c^{\infty} e^{-x^2} dx;$$

ebenso

$$\begin{aligned}
 \overline{(x-x_0)^2} &= \int_0^{\infty} (x-x_0)^2 W(x) dx \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ 8(Dt)^{3/2} \int_{x_0}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi + 8(Dt)^{3/2} \int_{x_0}^{\infty} \xi'^2 e^{-\xi'^2} d\xi' \right. \\
 &\quad \left. - 4x_0 2Dt \int_{x_0}^{\infty} e^{-\xi^2} d(\xi^2) - 8x_0^2 \sqrt{Dt} \int_{x_0}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \right\} \\
 &= 8\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} x_0 e^{-c^2} + \frac{4}{\sqrt{\pi}} (Dt-x_0^2) \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi; \\
 \lim_{t \rightarrow \infty} \overline{(x-x_0)^2} &= \lim \left[8\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \cdot x_0 + 2(Dt-x_0^2) \right] = 2Dt.
 \end{aligned}$$

26. Zu Seite 27. Formel (5) erhält man ohne weiteres, wenn man sich das Teilchen zunächst an der linken Wand (im Abstand a) gespiegelt denkt, dann diesen Spiegelpunkt an der rechten Wand (im Abstand b) spiegelt, diesen wieder links usw.; ebenso verfähre man, mit der rechten Wand beginnend. Schließlich superponiert man die Brownsche Bewegung aller dieser fiktiven Spiegelpunkte über die Bewegung des ursprünglichen Teilchens, so wie im Falle des einzelnen Spiegelpunktes im § 2.

Die Integration wird durchgeführt, indem man in allen Exponentialfunktionen an Stelle des negativen Exponenten neue Veränderliche einführt und diese dann alle mit dem gleichen Buchstaben x bezeichnet:

$$\begin{aligned}
 \int_{-a}^{+b} W(z) dz &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \begin{array}{l} +b/2\sqrt{Dt} \\ 2Dt \int e^{-x^2} dx \\ -a/2\sqrt{Dt} \end{array} \right. \\
 &+ 2\sqrt{Dt} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\begin{array}{l} \frac{b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \int e^{-x^2} dx - \frac{b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \int e^{-x^2} dx + \frac{-b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \int e^{-x^2} dx \\ \frac{a+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \int e^{-x^2} dx - \frac{a+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \int e^{-x^2} dx + \frac{-a-2b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \int e^{-x^2} dx \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{-2a - b + 2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \\ & + \int e^{-x^2} dx \\ & \frac{-a + 2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \end{aligned} \right\}.$$

Es zeigt sich, daß bei passender Anordnung der Grenzen diese Integrale gerade den Bereich von Null bis Unendlich zweimal ausfüllen und daher den gesuchten Endwert liefern:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = 1.$$

27. Zu Seite 28. Für große n verschwinden in den Exponenten alle Glieder gegen die n enthaltenden, so daß man bei Vertauschung der Summen mit Integralen erhält

$$W(z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} 4 \int_0^{\infty} e^{-\frac{n^2(a+b)^2}{Dt}} dn = \frac{1}{a+b}.$$

Die mittlere Verschiebung wird

$$\bar{z} = \int_{-a}^{+b} z W(z) dz = \int_{-a}^{+b} \frac{z dt}{a+b} = \frac{b-a}{2},$$

ferner
$$\bar{z}^2 = \int_{-a}^{+b} \frac{z^2 dz}{a+b} = \frac{1}{3} \frac{a^3 + b^3}{a+b}.$$

28. Zu Seite 29, 109. Das gilt aber nur dann, wenn das Widerstandsgesetz ein lineares ist. Wäre dies nicht der Fall, dann würde sich Brownsche und Fallbewegung nicht einfach superponieren, so daß man eine Abhängigkeit des Wertes von D von der mittleren Fallgeschwindigkeit bekommen würde. Aus Versuchen von Fürth¹⁾ geht jedoch hervor, daß eine solche systematische Beeinflussung nicht existiert.

29. Zu Seite 29. Führt man statt der Variablen z die Größe $z' = z + \gamma Pt$ ein, so verwandelt sich Formel (7) in Formel (1). Man erhält daher für diesen Fall das mittlere Verschiebungsquadrat \bar{z}'^2 ebenso groß, wie im früheren Falle \bar{z}^2 , also gleich $\frac{2}{3} Dt$. Oder

$$\bar{z}'^2 = \bar{z}^2 + \bar{z} \cdot 2\gamma Pt + (\gamma Pt)^2 = \frac{2}{3} Dt.$$

Da ferner

$$\bar{z}' = \bar{z} + \gamma Pt = 0,$$

¹⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys., 60, 77, 1919.

folgt durch Einsetzen von z aus der unteren Gleichung:
 $z_2 = 2Dt + (\gamma Pt)^2$. Eine Prüfung dieser Formel erfolgte u. a. von Nordlund¹⁾ und von Ettenreich²⁾. Der erstere untersuchte eine *Hg*-Suspension in Wasser unter dem Kardiod-ultramikroskop derart, daß in kurzen Zeitabständen automatisch ganz kurze Lichtblitze ($\frac{1}{50}$ Sek.) in den Apparat geworfen wurden. Die Registrierung erfolgte photographisch auf einer Platte, die durch ein Uhrwerk gleichzeitig horizontal bewegt wurde, während das Teilchen herabfiel.

Der letztere untersuchte ebenfalls *Hg*-Kugeln, die Registrierung jedoch geschah so, daß mit Hilfe des Abbeschen Zeichenapparats nach dem Taktschlag eines Metronoms in äquidistanten Zeitabständen der Ort des fallenden Teilchens in einem Koordinatenpapier mit einer Nadel eingestochen wurde.

Beide Beobachter finden gute Uebereinstimmung mit Formel (8). Jedoch zeigt sich bei Ettenreich, bei dessen Methode ja an einem und demselben Teilchen gleichzeitig die horizontalen und vertikalen Verschiebungen gemessen werden konnten, eine deutliche Verschiedenheit der Größe D in horizontaler und vertikaler Richtung, derart, daß stets $D_{hor} > D_{vert}$. Ph. Frank³⁾ hat darauf hingewiesen, daß eine solche Beeinflussung in der Tat möglich wäre, da ja nach dem Gleichverteilungssatz auf jeden Freiheitsgrad die gleiche Energie entfallen soll, was in diesem Falle eine Verteilung auf die Brownsche Zickzackbewegung und die Fallbewegung bedeutet, so daß auf die erstere allein weniger entfallen müßte, also ein kleineres D . Dieser Umstand kommt jedoch infolge der außerordentlichen Langsamkeit der Fallbewegung hier keinesfalls in Betracht.

R. Fürth⁴⁾ hat in neuerer Zeit gezeigt, daß diese Beeinflussung bloß eine scheinbare ist, rein rechnerisch vorgefäuscht durch die Beschränktheit der zur Berechnung verwendeten Statistik. (Siehe auch Anmerkung 81.)

30. Zu Seite 30, 41, 109. Auch das untere Ende eines genügend feinen, vertikal aufgehängten elastischen Quarzfadens müßte eine solche Bewegung ausführen, die sich noch mikroskopisch beobachten lassen muß. Beobachtungen dieser Art sind in neuester Zeit von P. Zeemann ausgeführt worden. Siehe auch Ostwalds Klassiker Nr. 199, Seite 65, Anm. 15.

¹⁾ J. Nordlund, Zeitschr. f. phys. Chem., 37, 40, 1914.

²⁾ A. Ettenreich, Wiener Ber., (2a), 121.

³⁾ Ph. Frank, Ann. Phys., 52, 323, 1917.

⁴⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys., 59, 409, 1919; Phys. Zeitschr., 22, 625, 1921.

31. Zu Seite 31.

$$\begin{aligned}
 W(x, x_0)_\tau &= \frac{1}{4\pi D\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[a^2(2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2)-2a(x+x_0)(1-\beta\tau) \\
 &\quad + x^2 + x_0^2(1-\beta\tau)^2]/4D\tau} d\alpha \\
 &= \frac{1}{4\pi D\tau} e^{-\left[x^2 + x_0^2(1-\beta\tau)^2 - \frac{(x+x_0)^2(1-\beta\tau)^2}{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2}\right]} \\
 &\quad + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left\{\alpha\sqrt{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2} - \frac{(x+x_0)(1-\beta\tau)^2}{\sqrt{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2}}\right\}^2/4D\tau} d\alpha.
 \end{aligned}$$

Führt man als neue Integrationsvariable die negativen Exponenten der e ein, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 W(x, x_0)_\tau &= \frac{1}{2\pi\sqrt{D\tau}\sqrt{1+(1-\beta\tau)^2}} e^{-\left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right]} \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}\sqrt{1+(1-\beta\tau)^2}} e^{-[\]}.
 \end{aligned}$$

woraus sofort der im Text angegebene Wert folgt.

32. Zu Seite 31. Wegen $\lim_{\tau=0} (1-\beta\tau)^n = e^{-\beta t}$ ergibt sich als Koeffizient der e -Potenz

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{(1-\beta\tau)^{2n}-1}{(1-\beta\tau)^2-1}}} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta\tau})}}$$

und der Exponent von e

$$\frac{[x-x_0 e^{-\beta t}]^2}{4D\tau(1-e^{-2\beta t})/2\beta\tau}.$$

33. Zu Seite 31. Führt man für den Exponenten in Formel (10) die Veränderliche ξ ein, so folgt für x

$$\begin{aligned}
 \bar{x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot W(x, x_0) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\xi^2} d\xi \sqrt{\frac{2D(1-e^{-2\beta t})}{\beta}} \\
 &\quad + \frac{1}{\sqrt{\pi}} x_0 e^{-\beta t} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi.
 \end{aligned}$$

Das erste Integral ist Null, das zweite gleich $\sqrt{\pi}$, also $\bar{x} = x_0 \cdot e^{-\beta t}$

analog erhält man

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi \\ &+ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta}} x_0 e^{-\beta t} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\xi^2} d\xi \\ &+ \frac{1}{\sqrt{\pi}} x_0^2 e^{-2\beta t} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{D}{\beta} [1 - e^{-2\beta t}] + x_0^2 e^{-2\beta t} \end{aligned}$$

34. Zu Seite 32. Formel (15) ist in der statistischen Mechanik unter dem Namen des Boltzmannschen e^{-hx} -Theorems bekannt, und gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß einer der Parameter des betrachteten Systems ohne Rücksicht auf die anderen, sich in gewissen infinitesimalen Grenzen befinde, wobei das System selbst mit einem anderen von unendlich großem Energieinhalt in statistischem Gleichgewichte steht. Näheres hierüber findet man in Ostwalds Klassiker Nr. 199, Seite 64, Anmerkung 14, sowie bei R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg Nr. 48, Braunschweig 1920.

35. Zu Seite 33. Wie Smoluchowski selbst bemerkt, ist das Verschwinden des Gliedes $\int x X dt$ ein schwacher Punkt der Argumentation, der auch bei Langevin ebenso in Frage kommt. Es ist nämlich absolut nicht ohne weiteres einleuchtend, daß x und X vollkommen voneinander unabhängig sind, da ja infolge der (allerdings sehr kleinen) Trägheit der Teilchen die Kraft der Molekularstöße nicht in allen Richtungen gleich groß ist, oder mit anderen Worten, daß die Bewegungszustände in aufeinanderfolgenden Zeitpunkten nicht völlig voneinander unabhängig sind.

Besser läßt sich diese „Koppelung“ übersehen, wenn man von einer anderen Differentialgleichung ausgeht, die in der Ableitung von G. de Haas Lorentz verwendet worden ist (siehe Anmerkung 21).

Die betreffenden genaueren Ueberlegungen sind von L. Ornstein¹⁾ angestellt worden, und er erhält in der Tat eine von der Einsteinschen abweichende Formel, die für genügend lange t in diese übergeht. Vergl. auch Ostwalds Klassiker Nr. 199, Seite 60, Anmerkung 8, sowie dieses Bändchen Anmerkung 59.

36. Zu Seite 34. Bei der gebräuchlichen Größenordnung der Brownschen Teilchen liegt v zwischen 10^5 und 10^{11} .

¹⁾ L. Ornstein, Proc. Amst., 21, 96, 1918.

37. Zu Seite 34. Die Aussage, daß die Lagenverteilung einer Schar gleichartiger Teilchen durch dieselbe Formel gegeben sei, wie die zeitliche Verteilung der Lagen eines Einzelteilchens, bildet einen Spezialfall der in der statistischen Mechanik so häufig verwendeten Vertauschung von virtueller und Zeitgesamtheit. Betreffs der Berechtigung dieser Vertauschung siehe Ostwalds Klassiker Nr. 199, Seite 61 f., Anmerkung 10.

38. Zu Seite 35. Wir führen als neue Variable die Größe

$$y = \frac{\sqrt{\beta} (x - x_0 e^{-\beta \Delta t})}{\sqrt{2D(1 - e^{-2\beta \Delta t})}}$$

ein und setzen $y = z$ für $x = x_0$. Dann verwandelt sich (21)

in
$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-y^2} dy = \frac{5}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-y^2} dy$$

oder
$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy = \frac{2}{3}$$

und
$$z = \frac{x_0}{\xi} \frac{1 - e^{-\beta \Delta t}}{\sqrt{2(1 - e^{-2\beta \Delta t})}}$$

Durch Auflösung nach Δt erhält man daraus den im Text gegebenen Ausdruck.

39. Zu Seite 37. Gemäß Formel (14) ist für den stationären Zustand die Wahrscheinlichkeit oder relative Verweilzeit innerhalb des Zustandes $x_0 \dots x_0 + \Delta x$ gegeben durch

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D} \Delta x}$$

und dieser Ausdruck muß auch gleich sein dem Verhältnis der Zeit, während derer sich das System in jenem Zustande befindet: Δt und der ganzen Zeit T , oder auch, was mit genügender Annäherung der Fall, jener Zeit, welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden x -Zuständen verläuft: der Wiederkehrzeit. Also gleich $\frac{\Delta t}{T}$.

Nun ist aber nach (11)

$$\Delta x = x_0 \beta \Delta t,$$

aus beiden Gleichungen folgert man

$$T = \sqrt{\frac{2\pi D}{\beta}} \frac{e^{\frac{\beta x_0^2}{2D}}}{\beta x_0} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta} \frac{\xi_0}{x_0} e^{\frac{1}{2} \frac{x_0^2}{\xi^2}}$$

In einer späteren Arbeit dieses Bändchens Seite 95 hat Smo-

uchowski den Begriff der Wiederkehrzeit zu einem exakten Kriterium für die Reversibilität oder Irreversibilität molekularer Systeme ausgebildet.

40. Zu Seite 38. Nach dem obigen kann man (24) auch schreiben

$$W(x) W(x_0, x) dx dx_0.$$

Integriert man diesen Ausdruck von $-\infty$ bis $+\infty$ nach x_0 , so ergibt sich

$$W(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} W(x_0, x) dx_0 = W(x) dx \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, x_0) dx.$$

In dieser Formel ist aber das letzte Integral gemäß Definition der Wahrscheinlichkeit gleich Eins, also kommt tatsächlich, wie verlangt, die stationäre Verteilung $W(x) dx$ heraus.

41. Zu Seite 39. Auch dieses Problem ist später von Smoluchowski theoretisch gelöst worden (dieses Bändchen S. 110). Eine experimentelle Verifikation von Fürth¹⁾.

42. Zu Seite 41. Die Behandlung dieses Problems gelingt in sehr einfacher Weise mittels des e^{-hx} Theorems (siehe Anmerkung 34).

Betreffs der Literatur zu den Dichteschwankungen bei idealen Gasen siehe Anmerkung auf Seite 42 des Textes, sowie die folgende Anmerkung. Betreffs der Verteilung von Emulsionsteilchen im Schwerfeld vergleiche A. Einstein, Ostwalds Klassiker Nr. 199, Seite 19, und M. v. Smoluchowski, dieses Bändchen, Seite 110.

43. Zu Seite 42. Eine vollständige Zusammenfassung dieser Probleme, sowie ausführliche Literaturangaben findet der Leser bei R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg, Nr. 48, Braunschweig 1920, sowie Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 319, 1920.

44. Zu Seite 42. Eine einwandfreie und kurze Ableitung der Formeln (1) bis (4) findet man bei R. Fürth²⁾, wo auch diese Formeln durch einfache statistische Beispiele illustriert sind.

45. Zu Seite 43. Die Erscheinung der kritischen Opaleszenz besteht in einer Trübung des Gases in der Nähe des kritischen Zustandes und damit zusammenhängender seitlicher Zerstreuung des kurzwelligen Lichtes. Die Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande und von Flüssigkeitgemischen in der Nähe des kritischen Mischungspunk-

¹⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.

²⁾ R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg, Nr. 48, Braunschweig 1920, Seite 11 bis 22.

tes ist von Smoluchowski, Einstein und Zernike aufgestellt worden und durch Keesom und Kammerlingh Onnes, Fürth und Zernike experimentell ausgezeichnet bestätigt worden. Betreffend Literatur und ausführlicher Beschreibung siehe R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik¹⁾.

46. Zu Seite 44, 59. Die hier benützten Messungen von Svedberg leiden, wie Westgren später gezeigt hat, unter einem prinzipiellen Mangel, da im Spaltultramikroskop das Volumelement optisch nicht scharf genug abgegrenzt ist. Darauf beruht die im Text erwähnte Abweichung bei stark konzentrierten Kolloiden, die demnach nicht reell ist. Wohl aber ist sie reell bei den Versuchen von Perrin und Constantin, bei denen stark konzentrierte Gummiguttemulsionen in der Tat Abweichungen vom Boyle-Charlesschen Gesetz bewirken, die sich auf Abstoßungskräfte (wahrscheinlich elektrischer Natur, siehe Anmerkung 24) zurückführen lassen. An demselben Fehler leiden wahrscheinlich auch die Versuche von Lorenz und Eitel²⁾ an Rauchteilchen in Gasen. Neuere Versuche von Westgren wurden mittels mechanischer Abgrenzung des Volumelementes in einer sehr dünnen mikroskopischen Kammer und spalt- oder kreisförmiger Blende im Okular des Beobachtungsmikroskops im Kardioidultramikroskop angestellt und zeigen in der Tat volle Uebereinstimmung mit der Theorie bis zu den größten bei Goldhydrosolen möglichen Konzentrationen. Zum Vergleich diene die aus Westgrens Arbeit³⁾ entnommene Tabelle:

n	beob.	ber.	$\bar{\delta}^2$	$1/\nu$	$ \bar{\delta} $	$\frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!}$
0	383	380				
1	568	542				
2	357	384				
3	355	184	0,743	0,700	0,696	0,689
4	67	66				
5	28	19				
6	5	5				
7	2	2				

47. Zu Seite 47. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zur Zeit Null das Teilchen zwischen x und $x + dx$ ist und nach Ablauf der Zeit t das Intervall $0 \dots h$ nach links verlassen hat, ist gegeben durch das Produkt der Wahrscheinlichkeiten.

¹⁾ R. Fürth, ebd., Seite 58 bis 64.

²⁾ Lorenz und Eitel, Zeitschr. f. anorg. Chem., 37, 357, 1914.

³⁾ A. Westgren: Zeitschr. f. anorg. Chem., 93, 231, 1915; 95, 39, 1916.

$$\frac{dx}{h} \text{ und } \int_x^\infty W(\xi) d\xi,$$

$$\text{also } \frac{1}{2h\sqrt{\pi Dt}} dx \int_x^\infty e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi.$$

Die entsprechende Wahrscheinlichkeit für beliebige Anfangslagen ist dann gleich der Summe aller dieser Ausdrücke für jede beliebige Lage von x zwischen 0 und h , und dieser Ausdruck ist noch doppelt zu nehmen, weil ja die Wahrscheinlichkeit eines Entweichens nach beiden Seiten offenbar doppelt so groß ist, als die des Entweichens nach links allein.

48. Zu Seite 47. Dieses Verfahren, die mikroskopische Diffusionstheorie zur Lösung von Problemen der Brownschen Bewegung eines Einzelteilchens heranzuziehen, ist in der Folge von Smoluchowski öfter benützt worden (siehe die folgenden Arbeiten in diesem Bändchen und die darauf bezüglichen Anmerkungen sowie Anmerkung 9).

Die Frage nach der Berechtigung dieses Verfahrens steht und fällt mit der Frage nach der Berechtigung einer Vertauschung von Zeit- und virtueller Gesamtheit und weiter von virtueller Gesamtheit und tatsächlicher Raumgesamtheit vieler gleichartiger Teilchen. Betreffs der ersteren Vertauschung vergl. Anmerkung 37. Die letztere ist immer dann berechtigt, wenn die Teilchen sich völlig unabhängig voneinander bewegen, also nur bei sehr geringer Teilchenkonzentration, welche Annahme ja übrigens der gewöhnlichen Diffusionstheorie zugrunde liegt.

Die hier mitgeteilte Lösung beruht auf der Auffindung eines sogenannten Quellenintegrals der Differentialgleichung der Diffusion¹⁾.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

49. Zu Seite 48, 60. Für den Fall einer Kreiszyklinderfläche mit dem Radius ρ als seitliche Begrenzung wurde der Diffusionsfaktor P von Smoluchowski zu

$$P = e^{-2\alpha} \{ I_0(2\alpha) + J_1(2\alpha) \}$$

berechnet, wo $I_n(t)$ die Zylinderfunktionen imaginären Argumentes

¹⁾ Siehe z. B. Riemann-Weber: Die partiellen Differentialgleichungen der theor. Phys., II, § 91 f; ferner A. Einstein, Ostwalds Klassiker, Nr. 199, Seite 13 und Anm. 2, Seite 61.

$$I_n(t) = i^{-n} J_n(it)$$

bedeuten, und $a = \frac{\rho^2}{4Dt}$ gesetzt ist.

50. Zu Seite 50. Führt man in den Ausdrücken (18) als Summationsvariable an Stelle von m ein: $m - k = m'$ resp. $m + k = m'$ und weiter an Stelle von k die Variable $n - k - m' = i$, resp. $n + k - m' = i$ und faßt die zum gleichen Werte der Variablen gehörigen Glieder zusammen, so sieht man, daß die zweite Summe gerade die Fortsetzung der ersten bildet und der Ausdruck (19) herauskommt. Die darauf folgende Summation ist einfach eine Anwendung des binomischen Lehrsatzes. (20) ergibt sich, indem man die rechts angezeigten Operationen auch links ausführt; die Formel (21) folgt aus der unendlichen Reihe für die Funktion e^a ; \overline{A}_n^2 , schließlich erhält man durch Ausführung der Summation

$$\begin{aligned} \overline{A}_n^2 = e^{-\nu P} & \left\{ n(n-1) P^2 \sum \frac{(\nu P)^m}{m!} - 2n P \sum \frac{(\nu P)^m}{(m-1)!} \right. \\ & + n P \sum \frac{(\nu P)^m}{m!} + \left. \sum \frac{m(\nu P)^m}{(m-1)!} \right\} = P^2 \left\{ n(n-1) - 2n\nu + \nu^2 \right\} \\ & + P(n + \nu). \end{aligned}$$

Eine wesentlich einfachere Ableitung dieser Formel findet man bei L. Ornstein¹⁾.

51. Zu Seite 50. Formel (23) erhält man am einfachsten, wenn man bedenkt, daß \overline{A}^2 der Mittelwert von \overline{A}_n^2 ist, gebildet für alle möglichen Werte von n , also gemäß (22) gleich

$$\overline{A}^2 = P^2 [(\overline{n - \nu})^2 - \overline{n}] + (\overline{n + \nu}) P,$$

nun ist aber nach (3) $\overline{(n - \nu)^2} = \nu$ und $\overline{n} = \nu$, also fällt der erste Term weg und es bleibt

$$\overline{A}^2 = 2\nu P.$$

52. Zu Seite 51. Diese Verallgemeinerung ist in der Folge von Ornstein²⁾ vorgenommen worden, unter der Voraussetzung, daß die Teilchen aufeinander Kräfte ausüben. Es zeigt sich, daß zu Formel (23) noch ein Zusatzglied hinzutritt, das sich als Integral über gewisse „Abhängigkeitsfunktionen“ darstellt.

53. Zu Seite 52. Indem man auf dieselbe Weise verfährt, wie bei der Herleitung von (19) (siehe Anmerkung 50), erhält man für \overline{A}_n^2 denselben Ausdruck wie dort, nur daß das Vorzeichen negativ ist und statt $(n - m - i)^2, (n - m - i)$ zutreten hat.

¹⁾ L. Ornstein, Versl. Kon. Akad. van Wet., 25, 1324, 1917.

²⁾ L. Ornstein, ebd., Seite 1326.

Die Summation nach i ergibt sich aus der zu (20) analogen Formel

$$\sum \binom{n}{n-i} (n-m-i) P^{n-i} (1-P)^i \\ = \left\{ \frac{d}{dx} \left[\frac{(xP + (1-P))^n}{x^m} \right] \right\}_{x=0} = n P - m,$$

worauf die Summation nach m unter Rücksichtnahme auf (21) sofort zu (27) führt.

54. Zu Seite 54. Weil in (18) für den Grenzfall $P=0$ alle Glieder wegfallen, mit Ausnahme des Gliedes $m=0$ resp. $m=k$.

55. Zu Seite 54. Ersetzt man für kontinuierlich veränderliches k die Faktoriellen durch die interpolierende Γ -Funktion, so wird aus (33)

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\nu^k (n-k)!}{n!} = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\nu^k \Gamma(n-k)}{\Gamma(n)} = 1.$$

56. Zu Seite 54. Vergl. dieses Bändchen, Seite 73 ff.

57. Zu Seite 55. Der Begriff der „Wahrscheinlichkeitsnachwirkung“, der in dieser Arbeit von Smoluchowski zum erstenmal eingeführt und in der Folge oft verwendet worden ist, ist ein der älteren Statistik fremdes Element, da dieser Begriff wesentlich mit der Kausalität des Geschehens zusammenhängt, von der in der Statistik ja grundsätzlich abgesehen wird. Von vielen Seiten wird daher das Operieren mit der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung nur als ein Notbehelf angesehen und ihm neben den anderen Begriffen der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik keine ebenbürtige Rolle eingeräumt. R. Fürth¹⁾ hat jedoch anlässlich der Erörterung der scheinbaren Widersprüche zwischen statistisch-indeterministischer und kausal-deterministischer Betrachtungsweise gezeigt, daß sich die Statistik sehr wohl streng kausal begründen läßt und in dieser Auffassung die Wahrscheinlichkeitsnachwirkung eine ebenso begründete Stellung einnimmt, wie etwa die „Wahrscheinlichkeit“ selbst und ähnliche Begriffe.

58. Zu Seite 59. Noch besser als an den Svedbergschen Messungen lassen sich die theoretischen Ergebnisse des vorhergehenden Abschnittes an der bereits einmal herangezogenen Beobachtungsreihe von Westgren (Anmerkung 46) verifizieren.

Die folgende Tabelle gibt in der ersten Kolonne die Breite des Spaltes h , in der zweiten den auf Grund von (8) berechneten Wert des Diffusionskoeffizienten, in der dritten die Werte des Zeitintervalles zwischen zwei Beobachtungen, wo-

¹⁾ R. Fürth, Phys. Zeitschr., 21, 582, 1920.

bei zunächst alle Beobachtungen ausgenützt sind, dann jede zweite, jede dritte usw. Die vierte Kolonne enthält den Mittelwert ν der Teilchenzahl und die fünfte die beobachteten Werte von \bar{A}^2 . Aus diesen ergibt sich gemäß Formel (23) $P(\text{beob})$, während $P(\text{ber})$ mittels (10) aus D, h, t berechnet ist. Die Uebereinstimmung läßt, wie die letzte Spalte zeigt, nichts zu wünschen übrig.

$h \cdot 10^4$	$D \cdot 10^8$	t	ν	\bar{A}^2	P (beob)	P (ber)	$\frac{P(\text{beob})}{P(\text{ber})}$
6,56	3,95	$\left. \begin{array}{l} 1,39 \\ 2,78 \\ 4,17 \\ 5,56 \\ 9,73 \\ 13,90 \end{array} \right\}$	1,428	1,068	0,374	0,394	0,95
				1,452	0,513	0,517	0,99
				1,699	0,600	0,587	1,02
				1,859	0,656	0,634	1,03
				2,125	0,744	0,713	1,04
				2,265	0,693	0,760	1,04

An Stelle der Tabellen I und II des Textes, Seite 57, erhalten wir aus Westgrens Material die folgende Tabelle, die genau so eingerichtet ist, wie II. Die Uebereinstimmung ist eine vollkommene.

	0	1	2	3	4	5	6	7
0	210	126	35	7	0	1	—	—
	221	119	32	6	1	—	—	—
1	134	281	117	29	1	1	—	—
	119	262	122	31	5	1	—	—
2	27	138	108	63	16	3	—	—
	32	122	149	63	15	3	—	—
3	10	20	76	38	24	6	0	—
	6	31	63	56	22	5	1	—
4	2	2	14	22	13	11	3	—
	1	5	15	22	15	6	2	—
5	—	0	2	10	10	1	3	2
	—	1	3	5	6	3	1	—

Smoluchowski macht in seinen Arbeiten ausschließlich Gebrauch von der „Austrittswahrscheinlichkeit“ P. E. Buch-

wald¹⁾ hat außer dieser noch eine ganze Reihe anderer Größen, die mit den Brownschen Schwankungen in kolloiden Lösungen zusammenhängen, berechnet und durch entsprechende Beobachtungen auch experimentell gut bestätigt.

R. Fürth²⁾ hat gezeigt, daß die von Smoluchowski entwickelten Formeln einen weit allgemeineren Sinn haben, als den hier verwendeten und die Theorie mit bestem Erfolge auf ein dem öffentlichen Leben entnommenes statistisches Beispiel angewendet.

59. Zu Seite 62. Vergl. auch die wesentlich einfachere und exaktere Behandlung dieses Problems im Falle der Diffusion bei Ph. Frank³⁾.

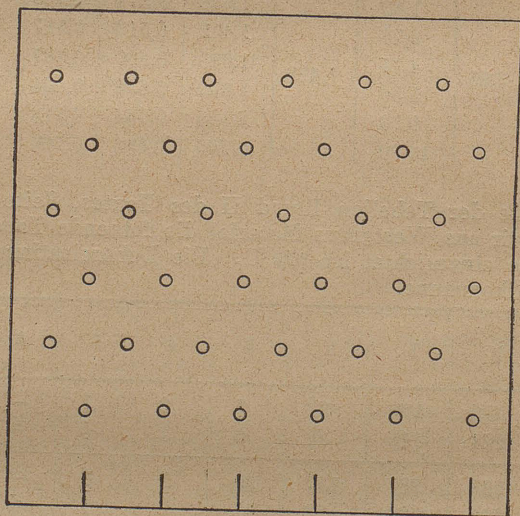


Fig. 4.

60. Zu Seite 8, 9, 63, 107. Die hier wiedergegebene Uebersetzung läßt sich an einem sehr einfachen physikalischen Modell direkt plausibel vor Augen führen, nämlich an dem sogenannten Galton'schen Sieb. Dieses besteht aus einem sogenannten geneigten Brett, in das nach folgendem Schema Nägel eingeschlagen sind. Setzt man in der obersten Reihe zwischen zwei Nägel eine glatte Kugel ein, die gerade so groß ist, daß sie zwischen ihnen

¹⁾ E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 1, 1921; Phys. Zeitschr., 22, 497, 1921.

²⁾ R. Fürth, Phys. Zeitschr., 19, 421, 1918; 20, 21, 1919.

³⁾ Ph. Frank, Phys. Zeitschr., 19, 516, 1918.

hindurchgeht, so wird sie sich zwischen den Nägeln einen Weg bahnen, der vollkommen dem Mechanismus der Brownschen Bewegung in einer Dimension entspricht, wobei man sich diese Bewegung schrittweise aus gleichen Stücken zusammengesetzt denkt, und beim Uebergang von einem zum anderen die Wahrscheinlichkeit des Weitergehens in der ursprünglichen Richtung oder in der entgegengesetzten völlig gleich ist.

Auf Grund dieses Modells kann man sich auch sehr einfach die Formeln für die gewöhnliche Brownsche Bewegung ableiten (siehe Anmerkung 68); es kann aber auch, wie R. Fürth¹⁾ gezeigt hat, verwendet werden, um das allgemeine Problem der Brownschen Bewegung mit Persistenz der Bewegungsrichtung zu lösen, das von Smoluchowski wiederholt erwähnt wurde, wenn man sich vorstellt, daß bei jedem Schrittübergang die Wahrscheinlichkeit des Fortgehens in der einmal eingeschlagenen Richtung größer ist, als in der umgekehrten. Es läßt sich so eine Verallgemeinerung der Einsteinschen Formel für die Brownsche Bewegung geben, die im Grenzfall sehr kleiner Schritte mit der von Ornstein aus seiner „Koppelungstheorie“ gefundenen übereinstimmt (siehe Anmerkung 35). Diese verallgemeinerte Formel ist u. a. von Fürth verwendet worden, um zu zeigen, daß die Bewegung lebender Mikroorganismen (Paramaecium) den Charakter der ungeordneten Bewegung mit Persistenz hat.

Auch die Betrachtungen über die Fundierung des Begriffs der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung lassen sich nach Fürth an diesem Modell bequem anstellen (siehe Anmerkung 57).

61. Zu Seite 63. Für $n=1$ wird für ungerades m aus (1)

$$\begin{aligned}
 a_{1m} &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \frac{m!}{\left(\frac{m-1}{2}\right)! \left(\frac{m+1}{2}\right)!} \\
 &= \frac{(1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (m-2)) 2^{\frac{m-1}{2}} (1 \cdot 2 \cdot 3 \dots \frac{m-1}{2})}{2^m \left(\frac{m-1}{2}\right)! \left(\frac{m+1}{2}\right)!} \\
 &= \frac{1 \cdot 3 \dots (m-2)}{\left(1 \cdot 2 \cdot 3 \dots \frac{m+1}{2}\right) 2^{\frac{m+1}{2}}} = \frac{1 \cdot 3 \dots (m-2)}{2 \cdot 4 \dots (m+1)},
 \end{aligned}$$

ähnlich geht es für gerade m .

62. Zu Seite 64. Führt man statt n die Variable $k = \frac{m-n}{2}$ ein und berücksichtigt, daß nach dem binomischen Lehrsatz

¹⁾ R. Fürth, Zeitschr. f. Phys., 2, 244, 1920.

$$2^m = \sum_{k=1}^m \binom{m}{k},$$

so wird

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^m n \cdot a_{nm} &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \sum_{k=0}^{\frac{m-1}{2}} \binom{m}{k} (m-2k)^2 \\ &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m^2 \cdot 2^{m-1} \right. \\ &\quad \left. - 4 m^2 \sum \binom{m-1}{k-1} + 4 m \sum \binom{m-1}{k-1} \right. \\ &\quad \left. + 4 m(m-1) \sum \binom{m-2}{k-2} \right\} \\ &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m^2 \cdot 2^{m-1} - \left(4 m^2 2^{m-2} - 2 m^2 \binom{m-1}{\frac{m-1}{2}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(4 m \cdot 2^{m-2} - 2 m \binom{m-1}{\frac{m-1}{2}} \right) + \left(4 m^2 \cdot 2^{m-3} - 4 m^2 \binom{m-2}{\frac{m-3}{2}} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(4 m \cdot 2^{m-3} - 4 m \binom{m-2}{\frac{m-3}{2}} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m \cdot 2^{m-1} + 2 m(m-1) \frac{(m-1)!}{\left(\frac{m-1}{2}\right)!} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2(m-2)!}{\left(\frac{m-3}{2}\right)! \left(\frac{m-1}{2}\right)!} \right\} = \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

63. Zu Seite 64. Für ungerade m unter Einführung derselben Bezeichnung, wie in Anm. 62 erhält man

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^m a_{nm} &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \sum_{k=0}^{\frac{m-1}{2}} \binom{m}{k} (m-2k) \\ &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m \cdot 2^{m-1} - 2 m \sum \binom{m-1}{k-1} \right\} \\ &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m \cdot 2^{m-1} - 2 m \left(2^{m-2} - \frac{1}{2} \binom{m-1}{\frac{m-1}{2}} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{(m-1)!}{\left(\frac{m-1}{2}\right)! \cdot 2^{m-1}} = \frac{1 \cdot 3 \dots (m-2)}{2 \cdot 2 \cdot 4 \dots (m-1)},$$

ganz ähnlich ist die Sache für gerade m .

64. Zu Seite 64. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Ueberschuß n in den folgenden $(m-k)$ Würfeln nicht überschritten werde, ist offenbar gleich Eins vermindert um die Wahrscheinlichkeit, daß sich irgend ein Ueberschuß in den $(m-k)$ Würfeln herausstellt. Soll aber irgend ein Ueberschuß herauskommen, so muß jedenfalls der Ueberschuß Eins irgend einmal unter den $(m-k)$ Würfeln zum erstenmal vorkommen. Es ist also die gesuchte Wahrscheinlichkeit gleich Eins, vermindert um die Summe aller Wahrscheinlichkeiten, daß unter $(m-k)$ Würfeln der Ueberschuß Eins zum erstenmal beim ν -ten Wurf auftritt, wobei ν von 1 bis $(m-k)$ läuft.

65. Zu Seite 65. Nach der gewöhnlichen Newtonschen Formel für kombinierte Wahrscheinlichkeit.

66. Zu Seite 66, 69. Man kann sich auf Grundlage des hier verwendeten Modells der Brownschen Bewegung leicht überlegen, daß der Ueberschuß nach einer gewissen Anzahl von Schritten n nach dem Gausschen Fehlergesetz verteilt sein muß (vgl. Anmerkung 59). Ist aber eine Größe nach diesem Gesetz verteilt, also

$$W(x) dx = A \cdot e^{-b x^2} dx$$

dann ist

$$|x| = \frac{\int_0^{\infty} W(x) \cdot x dx}{\int_0^{\infty} W(x) dx} = \sqrt{\frac{\pi}{b}}, \quad \sqrt{x^2} = \sqrt{\frac{\int_0^{\infty} W(x) \cdot x^2 dx}{\int_0^{\infty} W(x) dx}} = \frac{1}{\sqrt{2b}}$$

also
$$|x| = \sqrt{x^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

67. Zu Seite 67. Siehe auch die folgende Arbeit Seite 82.

68. Zu Seite 69. Wenn in der Zeit t N Schritte ausgeführt werden, und n davon etwa nach rechts, $N-n$ nach links, so ist der Ueberschuß der einen über die anderen $2n-N$ und sein mittleres Quadrat

$$\varepsilon^2 = \overline{(2n-N)^2}.$$

Da beiden Schritten die gleiche Wahrscheinlichkeit zukommen soll, ist der Mittelwert von n : $\nu = N/2$, also

$$\varepsilon^2 = 4 \overline{(n-\nu)^2}.$$

Nun ist aber nach dem bekannten Resultate der Fehlerrechnung¹⁾

$$\overline{(n - \nu)^2} = N p q,$$

wo p und q , die Wahrscheinlichkeiten des günstigen resp. ungünstigen Ereignisses, in diesem Falle beide, gleich $1/2$ sind. Also

$$\epsilon^2 = N$$

Da nun bei jedem Schritte die Verschiebung δ eintreten soll, so ist

$$\Delta = \delta \epsilon$$

$$\overline{\Delta^2} = \delta^2 N = \frac{\delta^2 t}{\tau}$$

daher

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{t} = \frac{\delta^2}{\tau} = 2D,$$

oder

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau}.$$

Betreffs der Verallgemeinerung im Falle $p, q \geq \frac{1}{2}$ vergl. Ann. 59, sowie die dort zitierte Arbeit von R. Fürth.

69. Zu Seite 69. Nach der Stirlingschen Formel ist bekanntlich

$$x! = x^x e^{-x} \sqrt{2\pi x},$$

daher

$$\lim \frac{1}{2} \frac{m!}{2^m \left[\left(\frac{m}{2} \right)! \right]^2} = \lim \frac{1}{2} \frac{m^m e^{-m} \sqrt{2\pi m}}{2^m \left(\frac{m}{2} \right)^m e^{-m} \pi m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m}}.$$

70. Zu Seite 70, 87, 101. Betreffs Anwendung der Diffusionstheorie vergl. Anmerkung 9 und 48.

Das hier vorliegende Problem ist identisch mit dem Problem der Wärmeleitung in einer Dimension, wo anfangs in einem endlichen Bereich konstante Temperatur herrschte, und für alle Zeiten bei $x=0$ die Temperatur $t=0$ aufrecht gehalten wird²⁾.

71. Zu Seite 71. Burger hat die hier behandelte Aufgabe etwas allgemeiner gestellt unter der Voraussetzung, daß nur ein bestimmter Bruchteil der an die Wand treffenden Teilchen dasselbst haften bleibt, und findet, daß man unter Annahme von $cca. 1.5 \cdot 10^{-7}$ für diesen Bruchteil Uebereinstimmung zwischen Theorie und Brillouins Experimenten erzielen kann. Ob dieser Wert jedoch den Tatsachen entspricht, müßte erst durch

¹⁾ R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, p. 12.

²⁾ Vgl. Riemann-Weber, II, Seite 94 f (Gleichung 3).

eigene Experimente sichergestellt werden, was bis jetzt nicht geschehen ist.

72. Zu Seite 73. Der Loschmidtsche Umkehrinwand besteht darin, daß jeder rein mechanische Vorgang notwendig streng umkehrbar ist. Wenn ich also ein molekulares System habe und in einem gegebenen Zeitpunkte die Geschwindigkeit sämtlicher Moleküle gerade umkehre, dann muß der Prozeß in dem System genau wieder zurücklaufen und wenn also früher etwa die Entropie zugenommen hat, muß sie jetzt wieder abnehmen.

Der Poincarésche Wiederkehrsatz sagt aus, daß das molekulare System nach endlicher und angebbarer Zeit immer wieder in einen vorgegebenen Bereich um den Anfangszustand zurückkehren muß, wobei diese „Wiederkehrzeit“ um so größer wird, je kleiner man den Bereich annimmt, aber bei endlichem Bereich auch immer endlich bleibt.

73. Zu Seite 75. Dieses Bändchen, Seite 42, Formel (1).

74. Zu Seite 75. $W(n) P_n(+k) =$

$$\frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} e^{-\nu P} \sum_{n=0}^{n=m} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^n \frac{(\nu P)^{k+m}}{(k+m)!},$$

ferner

$$W(n+k) P_{n+k}(-k) =$$

$$\frac{e^{-\nu} \nu^{n+k}}{(n+k)!} e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n+k} \binom{n+k}{m} (1-P)^{n+k-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!},$$

führt man hier statt m die Variable $m-k=m'$ ein, so wird daraus

$$\frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} e^{-\nu P} \sum_{m'=0}^{m'=n} \frac{n!}{m'!(n-m')!} (1-P)^{n-m'} P^{m'} \frac{(\nu P)^{m'+k}}{(m'+k)!},$$

welcher Ausdruck offenbar dem ersten gleich ist.

75. Zu Seite 76. Zermelo: Wied. Ann. 57, 485, 1896.

76. Zu Seite 76. Boltzmann rechnet aus, wie lange Zeit es dauert, bis alle Moleküle in einem cem Luft von normaler Dichte in ihre Anfangslagen mit einem Spielraum von 10^{-7} cm in jeder Dimension zurückgekehrt sind. Er bekommt eine Zahl mit vielen Trillionen Stellen.

77. Zu Seite 76. Vergl. R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik.

78. Zu Seite 77. Siehe dieses Bändchen Anmerkung (39).

79. Zu Seite 80. Gemäß Formel (5).

80. Zu Seite 81, 82, 91, 95. Auch hier zieht man zur Be-

stätigung der Theorie besser das Beobachtungsmaterial von Westgren (Anm. 46) heran, aus dem R. Fürth¹⁾ die folgenden Werte für T_1 und Θ_1 (ber) und (beob) ausgerechnet hat. Auch hier ist die Uebereinstimmung, wie man sieht, recht gut.

n	T_1 (beob)	T_2 (beob)	T_1 (ber)	Θ_1 (beob)	Θ_2 (beob)	Θ_1 (ber)
0	2,20	2,76	2,41	6,98	9,00	7,63
1	1,98	2,08	1,93	3,53	4,31	3,71
2	1,43	1,47	1,63	4,95	8,40	5,90
3	1,29	1,35	1,43	9,62	—	10,88
4	1,22	1,23	1,30	24,6	—	29,9
5	1,08	1,04	1,21	52,0	—	99,6

Die Tabelle zeigt überdies weiter noch, daß in diesem Falle die Größen T_1 und T_2 , sowie Θ_1 und Θ_2 zusammenfallen²⁾. Es läßt sich leicht einsehen, daß dieses Zusammenfallen immer dann stattfinden muß, wenn die Wahrscheinlichkeitsnachwirkung verschwindet; es muß nun aber auch dann immer stattfinden, wenn zwar eine solche Nachwirkung vorhanden ist, aber die Teilchen nicht individuell beobachtet werden, sondern, wie hier, bloß ihre Anzahl zu gewissen Zeitpunkten, vorausgesetzt, daß nur die Bewegung der Teilchen unabhängig voneinander erfolgt, was ja in genügend verdünnten Kolloiden sicher der Fall ist. Das hat aber mit der „Nachwirkung“ nichts zu tun, sondern ist eine sogenannte „Schwarmbildungserscheinung“, die immer mit Abweichungen vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz verbunden ist, wie bei den Versuchen von Costantin (vergl. Anmerkung 46).

Auch diese Formeln sind an einem allgemein statistischen Material von Fürth³⁾ verifiziert worden (siehe Anmerkung 58).

81. Zu Seite 81. Wegen des Auftretens systematischer Fehler bei begrenzter Beobachtungsreihe vergleiche die diesbezügliche Untersuchung von Fürth³⁾, sowie die Bemerkung in der Arbeit von Buchwald⁴⁾.

82. Zu Seite 83. Eine theoretische Untersuchung darüber, wann ganz allgemein auf eine statistische Reihe die Smoluchowskischen Formen angewendet werden dürfen, und einige

¹⁾ R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Seite 46.

²⁾ Bei den höheren Werten von Θ ist diese Erscheinung durch die Kürze der Beobachtungsreihe systematisch im Sinne zu großer Θ_2 verfälscht.

³⁾ R. Fürth, Phys. Zeitschr., 22, 625, 1921.

⁴⁾ E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 8 f, 1921.

Ueberlegungen betreffend die Ausdrücke $W(n, n)$, $W(n, n, n)$ etc. stammen von L. Ornstein und H. C. Burger¹⁾.

83. Zu Seite 84. Da für diesen Grenzfall $P \ll 1$, fallen in (1) alle Glieder weg, bis auf das Glied $m = 0$, also

$$\lim P_n(0) = \lim e^{-\nu P} (1 - P)^n = \lim (1 - \nu P \dots) (1 - nP \dots) = \lim \{ 1 - (n + \nu) P + \dots \}.$$

Da nun $t \ll 1$, ist $\beta \gg 1$ und nach Formel (2) wird

$$P \sim \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

$$\lim (1 - P_n(0)) = \frac{2(n + \nu)}{h} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}$$

oder daraus nach (17)

$$\lim_{\tau=0} T = 0.$$

84. Zu Seite 84. Vergl. A. Einstein, Ostwalds Klassiker Nr. 199, Seite 24 f., über die Gültigkeitsgrenzen der Formel für \bar{A}^2 und die dazu gehörige Anmerkung, Seite 70.

85. Zu Seite 86. Nach Maxwells Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül gegenüber einem festen Koordinatensystem die Geschwindigkeit c und die Polarwinkel φ und ψ , eingeschlossen in infinitesimale Grenzen, besitze, gegeben durch

$$\frac{1}{\pi^{3/2} \alpha^3} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc \sin \varphi d\varphi d\psi.$$

Von diesen Molekülen erreichen die Flächeneinheit der Wand, wenn wir uns die Polarachse senkrecht zur Wand denken, offenbar bloß diejenigen, die in dem schiefen Zylinder über dem Flächenstück mit c als Achse enthalten sind. Das Volumen dieses Zylinders ist aber $c \cdot \cos \varphi$ und weil pro Volumeneinheit N Moleküle im Gase enthalten sind, ist die gesuchte Stoßzahl pro Sekunde

$$\frac{N}{\pi^{3/2} \alpha^3} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 \sin \varphi \cos \varphi dc d\varphi d\psi,$$

was nach Ausführung der einfachen Integration $\frac{N\alpha}{2\sqrt{\pi}}$ gibt.

Da nun α mit $C = \sqrt{c^2}$ zusammenhängt durch

¹⁾ Ornstein u. Burger: Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Ann., 27, 1146, 1919.

$$C = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot a$$

ergibt dies schließlich für die Stoßzahl

$$\frac{NC}{\sqrt{6}\pi}$$

86. Zu Seite 86, 92. Es sei das beobachtete Volum ein Prisma mit der Grundfläche f und der Höhe h , dann ist das Volumen gleich hf und die ursprünglich darin enthaltene Teilchenzahl hN . Da wegen der Kleinheit von h bloß die Teilchendurchgänge durch die beiden Grundflächen berücksichtigt werden müssen, folgt für die Anzahl der pro Sekunde austretenden Teilchen (gleich der Anzahl der Stöße gegen die beiden

Grundflächen)
$$\frac{NC}{\sqrt{6}\pi} \cdot 2f$$

in der Zeit t daher t -mal so viel und der Bruchteil der ursprünglich vorhandenen

$$\frac{2Ct}{h\sqrt{6}\pi}$$

Der Ausdruck gilt natürlich bloß dann, wenn die Zeit t so kurz ist, daß in ihr bloß solche Teilchen die Wand treffen, die bereits zur Zeit 0 im Volum enthalten waren. Hier handelt es sich ja aber gerade um den Grenzfall $\lim t = 0$.

87. Zu Seite 86. Die Formeln für Dauer und Wiederkehrzeit bei kontinuierlicher Beobachtung sind bis jetzt experimentell noch keiner Prüfung unterzogen worden, da bei dieser Art von Schwankungserscheinungen eine kontinuierliche Beobachtung wohl mit großen Schwierigkeiten verbunden wäre.

Dagegen lassen sich analoge Fälle angeben, wo kontinuierliche Beobachtung von Dauer oder Wiederkehrzeiten anstellbar sind und auch anstellt wurden. So z. B. bei individueller Beobachtung eines Brownschen Teilchens durch Beobachtung seiner Aufenthaltsdauer oder seiner „Austrittserwartungszeit“ und dergl. aus einem entsprechend abgegrenzten Gebiete des Kolloids, wie es Buchwald¹⁾ getan hat, wobei er eine gute Uebereinstimmung mit der Theorie konstatieren konnte.

Aehnliche Resultate erlangt man bei Untersuchung der Höhenlagen eines individuellen Teilchens über einem reflektierenden Boden als Funktion der Zeit und den daraus zu entnehmenden Wiederkehrzeiten gewisser Höhenlagen, ein Fall, auf den die Smoluchowskische Schwankungstheorie formell

¹⁾ E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 1, 1921.

übertragbar ist und sich experimentell wenigstens qualitativ prüfen läßt¹⁾.

88. Zu Seite 86, 91. Die von Fürth²⁾ angegebenen Formeln für die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Dauer resp. Wiederkehrzeit (siehe Anmerkung 82) lassen sich sehr leicht auch auf den Fall kontinuierlicher Beobachtung übertragen, wobei sie die Gestalt annehmen

$$\varphi_n(t) dt = \frac{1}{T(n)} e^{-\frac{t}{T}} dt, \quad \psi_n(t) dt = \frac{1}{\Theta(n)} e^{-\frac{t}{\Theta}} dt,$$

wo wieder T und Θ mittlere Dauer und Wiederkehrzeit bedeuten. Der Geltungsbereich dieser Formeln ist keineswegs auf den von Smoluchowski, Seite 91, angegebenen Fall beschränkt!

In dieser Form lassen sich die Gleichungen unmittelbar für die Theorie der radioaktiven Schwankungen anwenden, wo ja auch kontinuierliche Beobachtungsmethode vorliegt und wo sie sich ausgezeichnet bewährt haben. Näheres hierüber und Literaturangaben vergl. R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Seite 87 ff.

R. Fürth hat auch ein allgemeines statistisches Beispiel angegeben³⁾, wo es sich um kontinuierliche Beobachtung handelt, und wo die Formel für Θ unmittelbar geprüft werden können. Von demselben Autor ist auch eine Theorie der Schwankungserscheinungen an der Reihe der Wiederkehrzeiten begründet worden.

89. Zu Seite 88. Vergl. Riemann-Weber II, Seite 112 ff.

Betreffend eine weitere Verwendung dieser Formel für die Theorie der Brownschen Bewegung siehe bei R. Fürth⁴⁾ doppelseitige Erstoppassagezeiten.

90. Zu Seite 88. Ueber dieses Verfahren und seine Verwendung in der Theorie der Brownschen Bewegung siehe dieses Bändchen, Seite 27 und Anmerkung 26.

91. Zu Seite 88. Analog dem Vorgang auf Seite 70 erhält man aus (31) die übergetretene Substanzmenge, wenn man bildet

$$\int_0^t \left\{ D \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} - \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=l} \right\} dt.$$

Bei Ausführung dieser Rechnung sieht man sofort, daß infolge der Kleinheit von $\frac{4Dt}{h^2}$ alle Glieder bis auf das erste wegfällen.

¹⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.

²⁾ R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Seite 33 f.

³⁾ R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, S. 36 ff.

⁴⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.

92. Zu Seite 89. Durch Einsetzen aus (24) ergibt sich

$$\Delta^2 = \frac{4\nu}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Es ist nun gerade jenes t gesucht, bei dem die Durchschnittsänderung der Teilchenzahl gleich $+1$ oder -1 ist, also $\Delta^2 = 1$, daher

$$z = \frac{\pi h^2}{16 \nu^2 D}$$

93. Zu Seite 92. Die Berechnung von T_1 für einen experimentell leicht zu prüfenden Fall ist von E. Buchwald¹⁾ vorgenommen und in guten Einklang mit dem Experiment gefunden worden.

94. Zu Seite 93. Wegen der Lösung dieses Diffusionsproblems sei auf E. Buchwald²⁾ verwiesen, der nicht nur für den Fall der Kugel, sondern auch für den des Spaltbereiches und des Zylinderbereiches eine exakte Lösung angegeben und mit der Erfahrung durch Messung der Zeiten T^2 an individuellen Kolloidteilchen im Ultramikroskop verglichen hat.

95. Zu Seite 93. Siehe dieses Bändchen, Seite 22.

96. Zu Seite 96. Bei Herleitung der Formel (44) hat man zunächst P für den Fall einer Kugel anzurechnen, indem man wie im früheren Falle (Anmerkung 86) vorgeht

$$P = \frac{NC}{\sqrt{6\pi}} \frac{4\pi a^2 t}{4\pi a^3 N} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{Ct}{a}$$

und daraus T_1 gemäß (17) und (24)

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{n + \nu} \cdot \frac{1}{C}$$

Unter den von uns gemachten Voraussetzungen kann man Formel (3) in die Gestalt bringen²⁾

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} e^{-\frac{\nu}{2}\delta^2},$$

wo

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

Da dieses $W(n) \ll 1$, folgt weiter gemäß (18)

$$\Theta_1 = T_1 \frac{1 - W(n)}{W(n)},$$

wenn man annähernd $n + \nu = 2\nu$ setzt

$$\Theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3}\nu} e^{\frac{\nu}{2}\delta^2}$$

¹⁾ E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 1, 1921; Phys. Zeitschr., 22, 497, 1921.

²⁾ R. Fürth, Schwingungserscheinungen in der Physik, S. 20—22.

97. Zu Seite 97, 114. Diese Auffassung des zweiten Hauptsatzes von Smoluchowski räumt endgültig mit dem Clausius'schen Satz vom Wärmetode auf, nach welchem, infolge des ständigen Wachsens der Entropie im ganzen Weltall, schließlich ein absolutes Gleichgewicht eintreten müßte. Nach Smoluchowski kann es sich höchstens um einen statistischen Gleichgewichtszustand handeln, in dem sich die „Welt“ befindet, gegen den aber immer wieder Schwankungen, und zwar beliebig große Schwankungen eintreten müssen; nur ist deren Wiederkehrzeit so enorm groß, daß uns darüber jede Vorstellung abgeht.

Der Umstand, daß in unserem Erfahrungsbereich der zweite Hauptsatz eine sehr weitgehende Geltung besitzt, ist nur darauf zurückzuführen, daß wir uns eben zufällig gerade in einer stark „abnormen“ Phase befinden, wodurch nach Smoluchowski der Eindruck der strengen Irreversibilität hervorgerufen wird. Aber auch dies gilt nur gerade für uns Menschen, von der uns „zufällig“ zukommenden Größenordnung gegenüber der Molekülwelt. Hätten wir die Größenordnung eines Bakteriums, so würden wir nie den zweiten Hauptsatz aufgestellt haben (freilich kann man mit Recht dagegen einwenden, daß Wesen von dieser Größenordnung, die aus Molekülen zusammengesetzt sind, wohl kaum das zur Aufstellung eines solchen Satzes nötige Denkvermögen besitzen könnten).

Der Einwand, den man eventuell machen könnte, daß es doch außerordentlich unwahrscheinlich sein müßte, daß wir uns gerade in einem solch abnormalen Zustande befinden sollten, ist völlig unzutreffend, da der beobachtende Experimentator ja selbst mit zu dieser Unwahrscheinlichkeit gehört und daher immer nur dann die Tatsache dieser Unwahrscheinlichkeit konstatieren kann, wenn er selbst da ist.

98. Zu Seite 98. Zu dieser Arbeit erschien kurze Zeit später ein Nachtrag von Smoluchowski¹⁾, der folgendermaßen lautet: „Nachträglich bemerke ich in Nr. 16 dieser Zeitschrift E. Schrödingers Arbeit (S. 289) „Zur Theorie der Fall- und Steigversuche an Teilchen mit Brownscher Bewegung“, in welcher der Verfasser Resultate entwickelt, die mit den meinigen im wesentlichen übereinstimmen. Hätte ich von diesen, um einige Wochen früheren Berechnungen Schrödingers gewußt, so wäre meine Notiz wohl ungeschrieben geblieben; immerhin mögen aber die Unterschiede des Ausgangspunktes und der Darstellungsweise einiges Interesse bieten. Vielleicht können solche merkwürdige Koinzidenzen

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschrift, 16, 318, 1915.
Ostwalds Klassiker 207.

auch als Anzeichen einer Zwangsläufigkeit der wissenschaftlichen Entwicklung angesehen werden.

Die kurz vor Smoluchowskis Veröffentlichung erschienene Arbeit von Schrödinger¹⁾ über diesen Gegenstand, geht ähnlich wie Smoluchowski von der Lösung der Differentialgleichung aus. Wichtig ist die Angabe der Präzisionsmaße, die bei Smoluchowski fehlt.

Was die Anwendung der Formeln auf ein endliches Beobachtungsmaterial anlangt, so ist die Schrödingersche Beweisführung in diesem Punkte mangelhaft, wie er selbst bei anderer Gelegenheit²⁾ bemerkt hat. Die exakte Lösung für ein endliches Beobachtungsmaterial stammt von R. Fürth³⁾ (vergl. Anmerkung 81).

99. Zu Seite 98. Es handelt sich bei diesen Versuchen um die Frage nach der Größe der Ladung auf kleinen Materieteilchen, die in Gasen schwebend erhalten werden, und ob diese Ladungen ganzzahlige Vielfache einer Grundladung sind, resp. welcher Grundladung, speziell ob es möglich ist, daß alle elektrische Ladungen ganzzahlige Vielfache der bekannten Elektronenladung $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ e. st. E. sind.

Eine zusammenfassende Uebersicht über die ganze Literatur auf diesem Gebiete ist von F. Ehrenhaft⁴⁾ und eine mögliche Lösung der entstandenen Konflikte von R. Fürth⁵⁾ gegeben worden.

100. Zu Seite 70, 101. Setzt man

$$n = \frac{b}{\delta} = \frac{b}{\sqrt{2D\tau}}$$

und $m = \frac{t}{\tau}$ und gebraucht die Stirlingsche Formel, so wird

$$m! = \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{t}{\tau}} e^{-\frac{t}{\tau}} \sqrt{2\pi \frac{t}{\tau}};$$

$$\left(\frac{m \pm n}{2}\right)! = \left(\frac{1}{2}\right)^{2\tau} \left(\frac{t}{\tau} \pm \frac{b}{\sqrt{2D\tau}}\right)^{2\tau} e^{-2\tau} \sqrt{\pi \frac{t}{\tau}};$$

daher

$$\lim_{\tau=0} a_{nm} = \lim \frac{n}{m \cdot 2^m} \binom{m}{m-n} = \frac{b\tau}{\sqrt{\pi D t^3}} \frac{1}{\left(1 - \frac{b^2 \tau}{2D t^2}\right)^{\frac{t}{2\tau}}}$$

¹⁾ E. Schrödinger, Phys. Zeitschr., 16, 289, 1915.

²⁾ E. Schrödinger, Wiener Ber., 128, 177, 1919.

³⁾ R. Fürth, Phys. Zeitschr., 22, 625, 1921.

⁴⁾ F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys., 56, 1, 1918.

⁵⁾ R. Fürth, Verh. d. deutsch. Phys. Ges., 517, 1919.

$$= \frac{b \tau}{\sqrt{\pi D \tau^3}} \cdot e^{-\frac{b^2}{4 D \tau}},$$

daraus schließlich

$$M = N \int_0^{\infty} M(t) db = \frac{N}{2\sqrt{\pi D t^3}} \int_0^{\infty} b \cdot e^{-\frac{b^2}{4 D t}} db = \frac{N\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}.$$

101. Zu Seite 102. Betreffs der Lösung der verallgemeinerten Diffusionsgleichung vergleiche die folgende Arbeit in diesem Bändchen, Seite 106.

102. Zu Seite 103. Aus (8) kann man zunächst die folgenden Integrale bilden

$$J_1 = \int_0^{t_g} M(t) dt = \frac{b}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^{t_g} e^{-\frac{(b-ct)^2}{4 D t}} t^{-3/2} dt,$$

führt man hier die neue Veränderliche $z = \frac{b-ct}{2\sqrt{Dt}}$ ein, so findet man durch Auflösung

$$t^{-3/2} dt = -2 d\left(\frac{1}{\sqrt{t}}\right) = -\frac{2\sqrt{D}}{b} \left(1 \mp \frac{z}{\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}}\right) dz,$$

wo das obere Vorzeichen gilt für $0 < t < t_g$ und das untere für $t > t_g$. Daraus $J_1 = \frac{1}{2}(1 - J)$.

Ebenso erhält man $J_2 = \int_0^{t_g} t \cdot M(t) dt$

durch Einführung derselben Veränderlichen, wenn man berücksichtigt, daß

$$t^{-\frac{1}{2}} dt = 2 d(\sqrt{t}) = -\frac{2\sqrt{D}}{c} \left(1 \mp \frac{z}{\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}}\right) dz$$

ist und diesmal das untere Vorzeichen für das angedeutete Intervall zu nehmen ist, also

$$J_2 = \frac{b}{2c}(1 + J) = \frac{t_g}{2}(1 + J).$$

Wählt man das Integrationsintervall anstatt von 0 bis t_g , von t_g bis ∞ , so kehrt sich in den Formeln einfach das Vorzeichen von J um.

Daher ist die selbstverständliche Bedingung erfüllt

$$\int_0^{\infty} M(t) dt = 1$$

und ferner ist

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot M(t) dt = \frac{tg}{2}(1+J) + \frac{tg}{2}(1-J) = tg.$$

Da nun $t_+ = \frac{J_2}{J_1}$, $t_- = \frac{tg - J_2}{1 - J_1}$,

so wird

$$\tau = \frac{J_2 - J_1 tg}{J_1(1 - J_1)} = \frac{tg(1+J) - (1-J)}{\frac{1}{4}(1-J)(1+J)} = 2tg \frac{J}{1 - J^2}.$$

Die Berechnung von J erfolgt durch Einführung von

$$\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}$$

als neue Variable.

103. Zu Seite 103. Betreffs der Näherungsformel für $\int_x^{\infty} e^{-y^2} dy$ vergl. J a h n k e u. E m d e, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, Leipzig 1909, Seite 31.

In diesem Falle ist

$$J = \frac{1}{z\sqrt{\pi}} \left(t - \frac{1}{2z^2} + \dots \right),$$

also $1 - J^2 = 1 - \frac{1}{z^2\pi} \left(1 - \frac{1}{z^2} + \dots \right) = 1 - \frac{1}{z^2\pi},$

$$\frac{J}{1 - J^2} = \frac{1}{z\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{z^2} \frac{\pi - 2}{2\pi} + \dots \right)$$

und schließlich $\tau = \frac{2}{\sqrt{\pi}} tg \frac{1}{z} \left[1 - \frac{\pi - 2}{2\pi} \frac{1}{z^2} + \dots \right].$

104. Zu Seite 104. Aus Anmerkung 102 entnehmen wir, daß

$$\frac{t_+ + t_-}{2} = tg \frac{1 + J^2}{1 - J^2},$$

oder bei Benützung der Gleichung (Anmerkung 103):

$$tg \frac{1 + \frac{1}{\pi z^2}}{1 - \frac{1}{\pi z^2}} = tg \left(1 + \frac{2}{\pi z^2} \right).$$

105. Zu Seite 104. Eine solche Prüfung der Fletcherschen Formeln hat in neuerer Zeit E. Schmidt¹⁾ vorgenommen, gelegentlich einer Untersuchung über die Brownsche Bewegung in Gasen, aus der die Brauchbarkeit der Formel hervorgeht.

¹⁾ E. Schmidt, Wiener Ber., 129, 813, 1920.

Er hat auch die hier entwickelte Theorie bis zur zweiten Näherung weitergeführt.

106. Zu Seite 104. Das Weisse Schlußverfahren, durch das er zu Formel (13) geführt wird, ist das folgende:

Für konstantes t lautet die Formel für das mittlere Verschiebungsquadrat bei Brownscher Bewegung

$$\frac{\overline{A^2}}{t} = 2D.$$

Wir nehmen nun an, daß sich dies für veränderliches t so modifiziert:

$$\left(\frac{\overline{A^2}}{t}\right) = 2D,$$

wo A die in der Zeit t durch die Brownsche Bewegung allein zurückgelegte Wegstrecke ist, also in unserem Falle gleich

$$A = b - \frac{b}{t} \cdot t,$$

$$\text{daher } 2D = \frac{b^2}{t^2} \left[\frac{(\overline{t-t})^2}{t} \right] = b^2 \left[\left(\frac{\overline{1}}{t}\right) - \frac{2}{t} + \frac{1}{t} \right].$$

Aus der hier entwickelten Theorie erhält man die Formel am einfachsten, wenn man folgende Umformung mittels partieller Integration durchführt:

$$\int_0^\infty M(t) dt = -\frac{b}{\sqrt{\pi D}} \int_0^\infty e^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}} d\left(t^{-\frac{1}{2}}\right) = \frac{b^2}{2D} \int_0^\infty M(t) t^{-1} dt$$

$$= \frac{c^2}{2D} \int_0^\infty M(t) \cdot t \cdot dt.$$

$$\text{oder } 1 = \frac{b^2}{2D} \left(\frac{\overline{1}}{t}\right) - \frac{c^2}{2D} \overline{t},$$

$$\text{oder wegen } \frac{b}{c} = \overline{t},$$

$$2D = b^2 \left[\left(\frac{\overline{1}}{t}\right) - \frac{1}{\overline{t}} \right].$$

107. Zu Seite 105. Nach Schrödinger ist der mittlere Fehler eines nach (14) bestimmten D annähernd gleich $\sqrt{\frac{2}{n}}$.

E. Schmidt (siehe Anm. 105) hat das Präzisionsmaß auch für Formel (5) ausgerechnet und findet den mittleren Fehler $\sqrt{\pi}$ mal größer, als oben. In einer weiteren Arbeit¹⁾ zeigt er, daß diese Fehlerschätzung den Tatsachen entspricht.

¹⁾ E. Schmidt, Phys. Zeitschr., 22, 438, 1921.

108. Zu Seite 105. Die hier von Smoluchowski in Aussicht gestellte Studie ist leider nie ausgeführt worden; das angeschnittene Problem harrt noch seiner Lösung.

109. Zu Seite 105. Wegen der Literatur betreffend die Größenbestimmung geladener Partikel in Gasen aus der Brownschen Bewegung zum Zwecke der Bestimmung ihrer Ladung vergl. den zusammenfassenden Bericht von R. Fürth¹⁾.

110. Zu Seite 106. Vergl. A. Einstein, Ostwalds Klassiker Nr. 199, M. v. Smoluchowski: die in diesem Bändchen vereinigten Arbeiten, P. Langevin, C. R. 146, 530, 1908, eine kurze Darlegung seiner Methode: dieses Bändchen Seite 32.

111. Zu Seite 108. Gleichung (4) erhält man auf folgende Weise gleich verallgemeinert für den dreidimensionalen Fall.

Der Vektor der gesamten Teilchenströmungsgeschwindigkeit setzt sich zusammen aus der Strömung infolge Diffusion, welche nach dem bekannten Diffusionsgesetz dargestellt wird durch

$$-D \text{ grad } W$$

und der Strömung unter Einfluß der Kraft \mathfrak{A} .

$$\beta W \mathfrak{A},$$

also

$$(-D \text{ grad } W + \beta W \mathfrak{A})$$

Nun ist offenbar an jeder Stelle die Divergenz dieses Vektors gleich der zeitlichen Abnahme der Teilchendichte $-\frac{\delta W}{\delta t}$, also

$$\frac{\delta W}{\delta t} = D \Delta W - \beta \text{ div } (W \mathfrak{A}),$$

was für den Fall bloß einer Koordinate in (4) übergeht.

112. Zu Seite 110, 111. Siehe auch R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 319, 1920, sowie Ostwalds Klassiker, Nr. 199, A. Einsteins Arbeiten über die Theorie der Brownschen Bewegung, Seite 20, Anmerkung 17.

Im Gegensatz zu den im Text angeführten Autoren hat Fürth²⁾ das Wahrscheinlichkeitsgesetz (9) nicht an einer Schar gleichartiger Teilchen in einer „Raumgesamtheit“ geprüft, sondern an der Zeitgesamtheit eines einzelnen Teilchens, das sich in einer Flüssigkeit über einer Wand „brownsch“ bewegt. Er findet gute Uebereinstimmung mit der Theorie und erhält hieraus für die Loschmidtsche Zahl in bester Uebereinstimmung mit anderweitigen Messungen den Wert $64 \cdot 10^{22}$.

113. Zu Seite 112. Aehnliche Lösungen der Diffusionsglei-

¹⁾ R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 319, 1920.

²⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys. 53, 177, 1917.

chung mit anderen Randbedingungen sind u. a. von Fürth, Frank, Buchwald¹⁾ angegeben worden.

114. Zu Seite 112. (5) erhält man aus der allgemeinen Diffusionsgleichung vermöge $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ durch zweimalige Integration nach x wie folgt: $D \frac{dW}{dx} = \beta W \cdot f(x)$.

Infolge der Bedingung, daß für verschwindende Kräfte auch die Geschwindigkeit der Strömung gleich Null sein soll, und weiter

$$\log W = \frac{\beta}{D} \int f(x) dx + Const$$

$$W = A e^{\frac{\beta}{D} \int f(x) dx} = A e^{\frac{N}{H\Theta} \int f(x) dx},$$

was durch Einführung der potentiellen Energie

$$u = -N \int f(x) dx$$

in (5) übergeht.

In dieser Form ist der Satz wieder als Spezialfall des Boltzmannschen $e^{-h\nu}$ -Theorems in der Einsteinschen Fassung dargestellt. (Vergl. Anmerkung 34.)

115. Zu Seite 113.

$$x \frac{\partial W}{\partial t} = D x \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta x \frac{\partial}{\partial x} [W f(x)]$$

oder durch Integration über den Bereich der x von x_1 bis x_2

$$[\beta x W f(x)]_{x_1}^{x_2} - \beta \int_{x_1}^{x_2} W f(x) dx - \left[D x \frac{\partial W}{\partial x} \right]_{x_1}^{x_2}$$

$$+ D \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial W}{\partial x} dx + \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} W \cdot x dx = 0.$$

Nehmen wir an, daß an den Grenzen des Bereiches sowohl W , als auch $\frac{\partial W}{\partial x}$ verschwindet, so gibt das

$$-\beta \bar{f} + \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = 0;$$

analog bei Multiplikation mit x^2

$$[\beta x^2 W \cdot f(x)]_{x_1}^{x_2} - 2\beta \int_{x_1}^{x_2} W f(x) \cdot x dx - \left[D x^2 \frac{\partial W}{\partial x} \right]_{x_1}^{x_2}$$

¹⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys. 53, 177, 1917; Ph. Frank, Phys. Zeitschr., 19, 516, 1918.

²⁾ E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 1, 1921.

$$+ 2 D \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial W}{\partial x} x dx + \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} W \cdot x^2 dx = 0$$

$$\text{und daher} \quad -2\beta \overline{[(x-x_0)f]} - 2D + \frac{\partial}{\partial t} \overline{(x-x_0)^2} = 0.$$

116. Zu Seite 113. Ph. Frank, Ann. d. Phys., 52, 323, 1917. Vergl. auch Anmerkung 29.

117. Zu Seite 114. Wollen wir wissen, welches die wahrscheinlichste Bewegung im Falle (6) ist, so brauchen wir bloß nach dem Maximum von W für gegebenes x_0 zu fragen und erhalten die Antwort, indem wir beispielsweise W nach x differenzieren und den entstehenden Ausdruck gleich Null setzen. Die betreffende Beziehung zwischen x und t lautet

$$x = x_0 e^{-\gamma t}$$

oder wegen

$$\gamma = a\beta$$

$$\frac{dx}{dt} = -a\beta x = \beta f(x),$$

also gleich (18), wie behauptet.

Im Falle (9) dagegen sieht man zwar, daß für sehr große x_0 das Maximum der Wahrscheinlichkeit der Bewegung

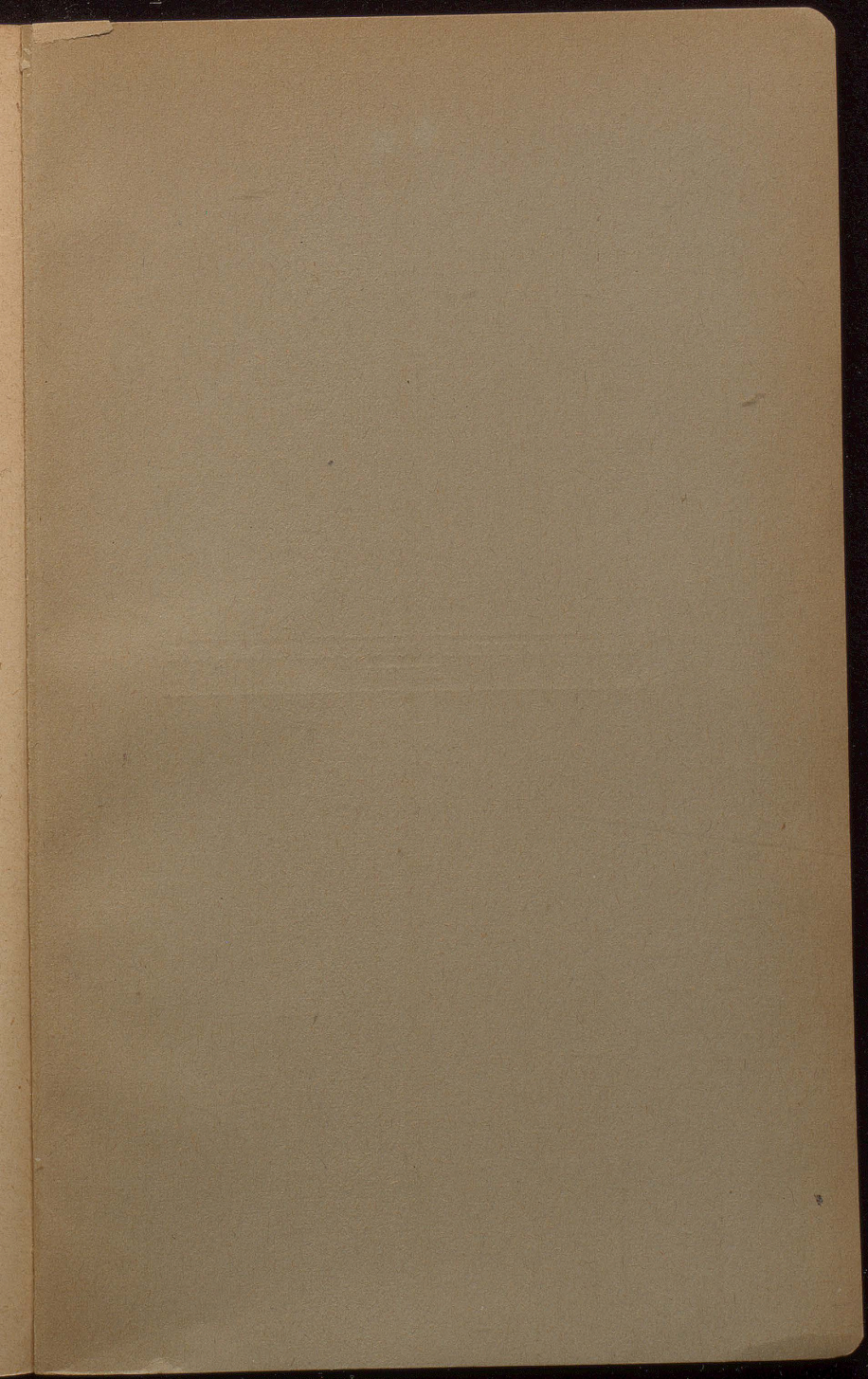
$$x - x_0 = ct$$

zukommt, dagegen für kleine x_0 eine andere, kompliziertere Bewegung an deren Stelle tritt.

118. Zu Seite 114. Das H -Theorem von Boltzmann sagt aus, daß es für molekulares System eine gewisse, aus den Zustandsparametern zu bildende Funktion H gibt, die bei jeder Veränderung des Systems abnimmt, aber niemals zunimmt. Diese Funktion H ist im wesentlichen mit der (negativ genommenen) thermodynamischen Entropie zu identifizieren.

In dieser strengen Fassung ist nun aber das H -Theorem keineswegs richtig, es läßt sich bloß sagen, daß für einen großen Wert von H im nächsten Augenblick sehr wahrscheinlich eine Abnahme erfolgen wird, so daß die sogenannte „ H -Kurve“ eine Kurve mit der merkwürdigen Eigenschaft darstellt, „an jeder Stelle ein Maximum zu besitzen“. Wegen des eigentlichen Sinnes dieses Satzes, der natürlich ebenfalls keine strenge Gültigkeit besitzt, und seine Illustrierung durch das von Smoluchowski erwähnte Beispiel des Brownschen Einzelteilchens über einem reflektierenden Boden vergleiche die experimentelle Studie von Fürth¹⁾. (Siehe ferner Anmerkung 112.)

¹⁾ Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.



OTTO WIGAND'SCHE BUCHDRUCKEREI G. M. B. H.
LEIPZIG
