XXVII. ÜBER »DURCHSCHNITTLICHE MAXIMALE ABWEICHUNG« BEI BROWN'SCHER MOLEKULARBEWEGUNG UND BRILLOUIN'S DIFFUSIONSVERSUCHE.

Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien; Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung II a, 124. Band, 3. und 4. Heft, 1915; pp. 263—276.

In dem Göttinger Vortrage über Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik [1]) hatte ich behufs Charakterisierung der bei gewisser Beobachtungsdauer zu erwartenden Ausnahmsfälle den Begriff der innerhalb einer gewissen Zeit eintretenden „durchschnittlichen maximalen Abweichung" eines molekularen Systems aus seinem 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 Gleichgewichtes [2]) 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 als die mittlere Elongation, und zwar daß das Verhältnis dieser zwei Größen wachse wie die Quadratwurzel aus dem Logarithmus der Beobachtungszeit. Hierdurch angeregt, hat Przibram unlängst eine experimentelle

[1]) Vorträge über die kinet. Theorie der Materie und Elektr., Teubner, 1914, p. 89 [p. 361 du présent Volume. *Ed.*].

[2]) Kurz gesagt: „deren Anfangslagen kanonisch verteilt sind".

Untersuchung [1]) 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 Gauß'schen 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 Hasenöhrl wurde auch eine gewisse theoretische Begründung dieser Regel gegeben.

Nun habe ich aber bei näherer Überlegung 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 Brown'sche 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 Problemen [2]) eine Rolle spielen, mag nun die Sache etwas ausführlicher dargestellt werden, um so mehr als wir hierdurch auch in Stand gesetzt werden, eine interessante experimentelle Arbeit von Brillouin einer kritischen Analyse zu unterziehen.

Die Brown'sche Molekularbewegung läßt sich bekanntlich mit einem Glückspiel vergleichen, bei welchem in gleichen Zeitintervallen τ eine zufällige, positive oder negative, Verschiebung δ in der

[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 Brown'sche Bewegung bezüglichen Zahlenmaterial vorgenommen wurde. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich dagegen um Auffindung gewisser physikalischer Beziehungen.

[2]) Siehe die folgende Arbeit [mémoire XXVIII, p. 435 du présent Volume. *Ed.*].

Richtung der X-Achse stattfindet. Die X-Projektion der in gewisser Zeit erlangten Gesamtverschiebung ist dann gleich dem Überschuß der positiven über die negativen Einzelereignisse. 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 Würfen 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 Überschuß n zum ersten Male beim m-ten Wurf auftrete, d. h. daß er wohl beim m-ten Wurf, aber bei keinem der vorangegangenen $(m-1)$ Würfe aufgetreten sei. Durch sukzessive Berechnung der betreffenden a_{nm} für zunehmende m bei festgehaltenen $n = 1, 2, 3\ldots$ und durch Einordnung derselben in ein nach Art der Tafel der Binomialkoëffizienten aufgebautes Schema erhalten wir [1]) das nachstehende Bild:

$n=$	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	$\frac{14}{512}$		$\frac{28}{512}$		$\frac{20}{512}$		$\frac{7}{512}$		$\frac{1}{512}$

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 $\frac{n}{m2^m}$ Teil der letzteren sind.

[1]) [Voir les notes données par M. R. Fürth dans une réimpression de ce mémoire: Ostwald's Klassiker d. Exakten Wissenschaften, Nr. 207, pp. 61—72 et 134—139. Leipzig 1923. *Ed.*].

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

$$a_{nm} = \frac{n}{m\,2^m}\binom{m}{\frac{1}{2}(m-n)}. \tag{1}$$

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

$$a_{1m} = \frac{1.3.5.7\ldots(m-2)}{2.4.6.8\ldots(m-1)}\,\frac{1}{m+1}, \tag{2}$$

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

Weiter findet man hieraus: 2. Der durchschnittliche Betrag des beim m-ten Wurf zum ersten Mal erreichten Überschusses beträgt:

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

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

$$\left\{\begin{aligned} \sum_{n=1}^{n=m} a_{nm} &= \frac{1}{2}\,\frac{1.3.5.7\ldots(m-2)}{2.4.6.8\ldots(m-1)} \quad \text{für ungerade } m \\ \sum_{n=2}^{n=m} a_{nm} &= \frac{1}{2}\,\frac{1.3.5.7\ldots(m-1)}{2.4.6.8\ldots m} \quad \text{für geradzahlige } m. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Diese Ausdrücke sind also für ein gerades m und die darauffolgende 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 Überschuß n auftrete, mit der Wahrscheinlichkeit, daß derselbe bei den nachfolgenden $(m-k)$ Würfen nicht überschritten werde. Indem man letztere aus (2) berechnet, erhält man so den [für ungerade $(m-k)$ gültigen] Ausdruck:

$$b_{nmk} = a_{nk}\left[1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} - \frac{1}{16} - \frac{5}{128} \dots - \frac{1.3.5\dots(m-k-2)}{2.4.6\dots(m-k-1)}\,\frac{1}{m-k+1}\right]. \tag{5}$$

5. Nun wird die Wahrscheinlichkeit A_{nm}, daß bei m Würfen 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:

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

Dieselben Ausdrücke ergeben sich übrigens auch in anderer Weise, indem man berücksichtigt, daß

$$\sum_{k=n}^{k=m} a_{nk}$$

die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß innerhalb der ersten m Würfe ein vorher noch nicht erreichter Überschuß n erhalten werde. Falls nun der betreffende Überschuß bis zum m-ten Wurfe nicht noch weiter auf $n+1$ wächst, muß er wieder abnehmen (respektive 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 Würfen auftretenden positiven Maximalüberschusses $\overline{E_m}$ (wobei negative Überschüsse als Null angesehen werden):

$$\overline{E_m} = \sum_{n=1}^{n=m} n A_{nm}.$$

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

$$\overline{E_m} = \frac{1}{2^m}\left\{\binom{m}{0}[m+(m-1)] + \binom{m}{1}[(m-2)+(m-3)] + \binom{m}{2}[(m-4)+(m-5)] + \dots + \binom{m}{\frac{1}{2}m-1}[2+1]\right\}. \tag{7}$$

Vergleichen wir nun damit den Durchschnittswert des gewöhnlichen Überschusses, welcher beim m-ten Wurf zustande kommt. Bekanntlich ist die Wahrscheinlichkeit der Erlangung eines Überschusses n beim m-ten Wurfe gleich:

$$\frac{1}{2^m}\binom{m}{\frac{1}{2}(m-n)}.$$

Somit ist der durchschnittliche Absolutbetrag des beim m-ten Wurfe auftretenden Überschusses (im Falle geradzahliger m):

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

Die Differenz der beiden Ausdrücke wird also:

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

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

$$\overline{E_m} = \overline{|\Delta|} - \tfrac{1}{2}. \tag{9}$$

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 Überschusses:

$$\text{Lim}\ \overline{E_m} = \overline{|\Delta|}.$$

Somit wird auch bei Brown'scher 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. Sie steht also zur mittleren Elongation $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$ in dem Verhältnis:

$$\overline{E_m} = \overline{|\Delta|} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\overline{\Delta^2}}.$$

Den Unterschied zwischen Maximalelongation $\overline{E_m}$ und Endelongation kann man auch in folgender Weise charakterisieren. Von den die Brown'sche Bewegung ausführenden Teilchen besitzt am Schlusse der Zeit t die Hälfte eine durchschnittliche positive Elongation $+\overline{|\Delta|}$ und die Hälfte eine ebenso große negative Elongation $-\overline{|\Delta|}$. Handelt es sich uns, wie in der ganzen obigen Überlegung, bloß um positive Verschiebungen und werden negative Werte derselben nicht mitgezählt, so hat also der Durchschnitt der positiven Verschiebungen, bezogen auf die Gesamtzahl der Teilchen, den Wert $\frac{1}{2}\overline{|\Delta|}$, während die im Laufe der Zeit t irgend einmal eingetretene positive Maximalelongation den Durchschnittswert $\overline{|\Delta|}$ 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 ist[1]).

Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß unser Satz nur für die Brown'sche Bewegung und für analoge „astatische" Molekularsysteme gilt. Handelt es sich dagegen um ein molekulares System mit stabiler Gleichgewichtslage, so wird die Größe $\overline{|\Delta|}$ 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,

[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.

bei welchem der gewöhnliche Fall stabilen Gleichgewichtes herrscht, indem die behufs Verschiebung aus dem Normalzustand heraus geleistete Arbeit eine quadratische Funktion der Verschiebungskoordinate ist [z. B. Brown'sche Bewegung eines Teilchens, auf welches eine in die Ruhelage gerichtete elastische Kraft einwirkt [1])]. Nehmen wir weiter an, daß wir dasselbe in (äquidistanten) Zeitintervallen beobachten, welche so lang sind, daß man die Zustände in den aufeinanderfolgenden Zeitpunkten als voneinander annähernd unabhängig ansehen darf. In diesem Falle gilt für die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Elongation aus der Normal-Lage das Gaußische Fehlergesetz [2]) ohne Rücksicht auf den vorhergehenden Zustand:

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

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

$$\overline{|\Delta|} = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}},$$

während sich auf die Berechnung der durchschnittlichen Maximalelongation die früher erwähnten, ursprünglich in anderem Zusammenhang entstandenen Überlegungen von Przibram und Hasenöhrl 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 Überlegungen auch eine praktische Anwendung finden, und zwar im Hinblick auf gewisse, von L. Brillouin [3]) 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

[1]) Gött. Vortrag, p. 105; Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie, 1913, p. 418; in diesem Beispiele müßten die Zeitintervalle groß sein im Verhältnis zu $1/\beta$. Auch das in jenem Vortrag erwähnte Beispiel (p. 100) gehört hierher, falls die Teilchenzahl und die Zeitintervalle genügend groß gewählt werden [pp. 252 et 361 du présent Volume. *Ed.*].

[2]) Gött. Vortrag, Gleichung (14).

[3]) L. Brillouin, Ann. Chim. Phys., 27, 412 (1912).

ausgeglichen, so daß auf Grund der Zahl der in einer gewissen Zeit sich ansetzenden Teilchen der Wert des Diffusionskoeffizienten erschlossen werden kann.

Um die Versuchsresultate 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

$$A = \tfrac{1}{2} N \Delta \tag{10}$$

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

$$\Delta = \sqrt{\overline{\Delta_x^2}} = \sqrt{2Dt}. \tag{11}$$

Somit setzt Brillouin schließlich:

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

Demgegenüber bemerken Svedberg und Westgren[1]) ganz richtig, daß hier nicht die mittlere, sondern die durchschnittliche Verschiebung in Betracht komme, deren Absolutwert im Verhältnis $\sqrt{2/\pi}$ kleiner sei als jene. Somit sollte gelten:

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

Aber auch diese Überlegungsweise 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. 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,

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

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 Brown'schen Molekularbewegung, welche durch einen Diffusionskoeffizienten $D = \delta^2/2\tau$ charakterisiert ist. Nun werden bei der m-ten Wiederholung des Verschiebungsvorganges diejenigen Teilchen an die Wand stoßen, welche die entsprechende Gesamtverschiebung $n\delta$ zum ersten Mal beim m-ten „Wurf" erhalten haben. Die durchschnittliche Anzahl derselben beträgt bei Anwendung unserer früheren Bezeichnungsweise:

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

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:

$$\Sigma a_{nm} = \operatorname{Lim} \frac{1}{2} \frac{1.3.5\ldots(m-1)}{2.4.6\ldots m} = \tag{14}$$

$$= \operatorname{Lim} \frac{1}{2} \frac{m!}{2^m(\frac{1}{2}m!)^2} = \sqrt{\frac{1}{2m\pi}},$$

also beträgt die Anzahl der pro Zeiteinheit anklebenden Teilchen:

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

Bemerkt man nun, daß die Beziehungen gelten:

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

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

$$M = N\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \tag{15}$$

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

$$A = 2N\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \tag{16}$$

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 Brown'schen Molekularbewegungen der einzelnen Teilchen als Gesamtbild einen Diffusionsvorgang ergibt und daß auch mathematisch die Formel für Brown'sche 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. Somit nehmen wir an:

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

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 machen [1]). Verglei-

[1]) Siehe die nachfolgende Abhandlung [p. 435 du présent Volume. *Ed.*].

chen 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

$$A = N\overline{E}_m = N\,\overline{\varDelta}\,. \tag{18}$$

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 auch wieder zurückwandern würden. Da aber Brillouin auf Grund seiner ursprünglichen Formel für D das Verhältnis von chemischem und wahrem Molekulargewicht in naher Übereinstimmung mit Perrin zu $N = 69 . 10^{22}$ bestimmt hat, würde in Wirklichkeit hierfür ein ganz unmöglicher Wert $N = 176 . 10^{22}$ 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. Vor allem aber ist zu bedenken, daß die übliche Formel für Brown'sche Bewegung auf die unmittelbare Nachbarschaft einer festen Wand gar nicht angewendet werden kann, da der Zähigkeitswiderstand durch deren Gegenwart vermehrt wird [1]). 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 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

[1]) Vgl. H. A. Lorentz, Abhandlungen über theor. Physik, Teubner, 1907, p. 23; J. Stock, Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie, 1911, p. 18.

bei einer anderen, auch sehr hübschen Versuchsanordnung getan hat [1]); allerdings geht hierbei die Einfachheit der Methode verloren.

[1]) A. Westgren, Zeitschr. für phys. Chemie, 89, 63 (1914). Westgren's 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.

XXVIII. MOLEKULARTHEORETISCHE STUDIEN ÜBER UMKEHR THERMODYNAMISCH IRREVERSIBLER VORGÄNGE UND ÜBER WIEDERKEHR ABNORMALER ZUSTÄNDE.

Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien; Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung II a, 124. Band, 5. Heft, 1915; pp. 339—368.

Die beiden Haupteinwände, welche seitens der dogmatischen Thermodynamik gegen die Molekularkinetik vorgebracht wurden, sind bekanntlich der Loschmidt'sche Umkehreinwand und der Poincaré'sche Wiederkehreinwand, welche beide dahin zielen, daß thermodynamische Irreversibilität sich auf keinerlei Weise mittels der Mechanik konservativer Molekularsysteme erklären lasse [1]). Man hat oft versucht, diese Einwände in Anlehnung an Boltzmann's Gedanken durch mehr oder weniger klare Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen von allgemeiner Natur zu entkräften [2]). 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 Spezialuntersuchung [3]) in dieser Richtung wurde geliefert, als es gelang, ein fingiertes Beispiel aufzufinden (Brown'sche Bewegung eines unter Einfluß einer elastischen Kraft stehenden Teilchens), in welchem sich der allmähliche Über-

[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" (Statistische Mechanik, XII. Kap.).

[3]) Smoluchowski, Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie, 1913, p. 418; Göttinger Vorträge über kinet. Theorie, Teubner 1914, p. 89 [pp. 252 et 361 du présent Volume. *Ed.*].