

bei einer anderen, auch sehr hübschen Versuchsanordnung getan hat <sup>1)</sup>; allerdings geht hierbei die Einfachheit der Methode verloren.

<sup>1)</sup> 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 Loschmidtsche Umkehrinwand und der Poincaré'sche Wiederkehrinwand, welche beide dahin zielen, daß thermodynamische Irreversibilität sich auf keinerlei Weise mittels der Mechanik konservativer Molekularsysteme erklären lasse <sup>1)</sup>. Man hat oft versucht, diese Einwände in Anlehnung an Boltzmann's Gedanken durch mehr oder weniger klare Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen von allgemeiner Natur zu entkräften <sup>2)</sup>. 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 <sup>3)</sup> 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-

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

<sup>2)</sup> Z. B. Gibbs' „Umrührvorgang“ (Statistische Mechanik, XII. Kap.).

<sup>3)</sup> 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.].

gang vom thermodynamisch irreversiblen Verhalten (durch innere Reibung verzögerte Bewegung gegen die Ruhelage hin) zur ungeordneten Brown'schen Molekularbewegung mathematisch genau verfolgen läßt.

Nachdem ich nun kürzlich die Formeln <sup>1)</sup> abgeleitet habe, welche in analoger Weise für den Fall einer kolloidalen Lösung den Übergang 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., 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:

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

Hierbei bedeutet  $\nu$  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

<sup>1)</sup> Smoluchowski, diese Sitzungsber., 123, 2381 (1914) [p. 399 du présent Volume. Ed.].

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:

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

wo zur Abkürzung

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{D}t}$$

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  $P_+(+k)$  mit der Größe  $W(n)$  multipliziert, welche die Wahrscheinlichkeit ausdrückt, daß im Zustande statistischen Gleichgewichtes die Teilchenzahl  $n$  bestehe:

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

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

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

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 Zustand 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 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. 418 ante] symmetrisch zu beiden Seiten der Diagonale stehenden Häufigkeits-

zahlen 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 Loschmidt'sche 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 Boltzmann's Irreversibilitätserklärung den Poincaré'schen Wiederkehrrsatz ins Treffen führte, suchte Boltzmann<sup>1)</sup> diesen Einwand dadurch zu entkräften, daß er für einen gewissen Fall die Länge des Zeitraumes abschätzte, nach dessen Verlauf der ursprüngliche molekulare Zustand wiederkehrt. 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, erscheint es erwünscht, ein Kriterium aufzusuchen, nach welchem man beurteilen könnte, ob ein gegebener Vorgang in den Anwendungsbereich des Entropiesatzes fällt oder nicht.

Die Boltzmann'sche Berechnungsweise des Poincaré'schen 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 werden<sup>2)</sup>. Auch hängt die Länge jenes Zyklus von der willkürlichen Übereinkunft darüber ab, was man als Koinzidenz zweier Zustände ansieht, da die Molekularvorgänge

<sup>1)</sup> L. Boltzmann, Ann. d. Phys., 57, 773 (1896).

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

im allgemeinen nicht exakt, sondern nur quasi-periodisch 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 „statischen“ 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 Nachweis der Rolle, welche diese Größe spielt. 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 Svedberg's Zahlenreihe illustriert wird — als Anhaltspunkt benutze<sup>1)</sup>.

Der spezielle Charakter des molekularen Systems ist übrigens prinzipiell gleichgültig, nur nehmen wir vorderhand als wesentlich bestimmenden Umstand an, daß der beobachtete Parameter eine diskontinuierliche Veränderliche (Teilchenzahl) bilde, und daß die Beobachtung intermittierend, in äquidistanten Zeitintervallen erfolge, so wie dies in Svedberg's 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 Svedberg'schen Zahlenreihe illustrierenden Fig. 1, darstellen:

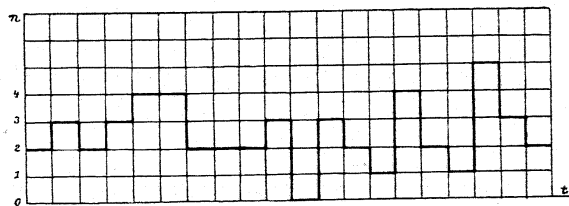


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Es eignet sich hierzu besser als das von mir früher benutzte Beispiel, in welchem der beobachtbare Parameter eine stetig Veränderliche war. Ein Teil

Hierbei ist die Abszissenlinie, welche die Zeit vorstellt, in gleich große Stücke  $\tau$ , 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 Zustand entsprechende relative Häufigkeit desselben bezeichnet, das ist das Verhältnis der Zeitstrecken, wo  $n=4$  ist, zu der Gesamtzeitstrecke. Nun möge die Anzahl der während einer gewissen, außerordentlich langen Zeitstrecke eintretenden Fälle, wo der  $n=4$ -Wert gerade nur während  $k$  Intervalle andauernd geherrscht hatte, mit  $N_k$  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:

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

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:

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

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:

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

der im folgenden entwickelten Überlegungen läßt sich allerdings auch auf das letztere übertragen.

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

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

die Wahrscheinlichkeit, daß ein vorhandener  $n$ -Zustand noch gerade durch  $k$  Intervalle fort dauere und im  $(k+1)$ -ten Intervall in einen anderen Zustand übergehe. Die analogen Ausdrücke für „Nicht- $n$ “-Zustände sollen mit  $\psi$  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:

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

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

$$(11) \quad \Theta_1 = \tau \frac{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} = \frac{\tau}{\psi(1\tau)}.$$

Diese Größe kann man ebenso gut auch als „durchschnittliche Wiederkehrzeit des  $n$ -Zustandes“ bezeichnen.

Dagegen wollen wir mit dem Namen „wahrscheinliche Erwar-

tungszeit<sup>4</sup> 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:

$$(12) \quad \Theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2)M_2 + (1+2+3)M_3 + \dots}{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots} = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\psi(k\tau).$$

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

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

Der Unterschied zwischen  $T_1$  und  $T_2$  beruht also darauf, daß die erstere Größe einem Durchschnitt in bezug auf sämtliche Übergangsstellen 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:

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

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 gäbe 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:

$$(15) \quad T_3 = \frac{1}{2}(T_2 + T_1).$$

Was nun die Berechnung der „durchschnittlichen Dauer“ anbelangt, so läßt sich diese auf ganz einfache Weise auch ohne Kenntnis der Funktionen  $\varphi, \psi$  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:

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

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

$$(17) \quad T_1 = \frac{\tau}{1 - P_n(0)}; \quad \Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - P_n(0)}.$$

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 diesem Falle angesichts des zu geringen Zahlenmaterials von vornherein eine genaue Übereinstimmung nicht zu erwarten ist<sup>1)</sup>. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht 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  $\Theta_1$  (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. | $\Theta_1$ ber. | $\Theta_1$ 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       | 8.03            | 7.13            |
| 4   | 0.111    | 0.051  | 1.12       | 1.23       | 20.9            | 16.0            |

Die Größenordnung und der allgemeine Verlauf der Größen  $\Theta_1$  und  $T_1$  wird also gewiß genügend bestätigt, wenn auch natürlich an eine ins Einzelne gehende Übereinstimmung nicht zu denken ist<sup>2)</sup>.

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 irreversiblen Diffusionspro-

<sup>1)</sup> [Voir à ce sujet les remarques de M. R. Fürth dans Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 207, pp. 81 et 139-140. Leipzig 1923. Ed.]

<sup>2)</sup> Bei längeren  $\Theta_1$ -Zeiten würde die Tatsache, daß nur eine begrenzte Beobachtungsreihe zur Verfügung steht, eine Quelle systematischer Fehler bilden.

zesses annimmt. In der Svedberg'schen, 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 Teilchenzahl 17 konstatieren zu können? 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 Zahl<sup>1)</sup> 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 Änderungen der Teilchenzahl voneinander ganz unabhängig wären<sup>2)</sup>. 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 werden. 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  $\varphi, \psi$  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:

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

Das erste der gebrochenen Polynome der rechten Seite ist zufolge

<sup>1)</sup> Die normale Anzahl Teilchen beträgt nämlich in jenem Versuche  $\nu = 1.55$ .

<sup>2)</sup> Siehe die Ausführungen betreffs Formel (20) und (36).

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

$$(19) \quad T_2 = \tau \{1 + W(nn)[1 + W(nnn)[1 + W'(nnnn)\dots]]\}.$$

Leider ist aber 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  $\Theta_2$ . Nur in einem Grenzfall ist die Rechnung ohne weiteres durchführbar, wenn nämlich die Zeitintervalle  $\tau$  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  $T_1, \Theta_1$ , da dann  $P_n(0) = W(n)$  ist. Also werden in diesem Grenzfall die beiden in Rede stehenden Begriffe identisch<sup>1)</sup>.

Die Bedeutung dieser Tatsache möge noch durch die Analogie mit einem Würfelspiel illustriert werden, bei welchem für irgend eine der Zahlen 1 bis 6 gleich große Wahrscheinlichkeit  $W = \frac{1}{6}$  besteht. Erfolgen die Würfe in Zeitintervallen  $\tau$ , so beträgt die durchschnittliche Länge des Intervalls, welches zwischen zwei aufeinanderfolgenden Einserwürfen verfließt (die „Wiederkehrzeit“ der Eins):  $\Theta_1 = 6\tau$ . Berechnet man aber die Zeit, welche von irgend einem Nicht-Einserwurf bis zum nächsten Einserwurf im Mittel verfließt (die Erwartungszeit der Eins), so findet man sie ebenso groß<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe diesbezüglich auch Gleichung (36) und Anmerkung.

<sup>2)</sup> [Voir un mémoire *Statistiek van getallenreeksen* présenté, le 22 février 1919, par MM. L. S. Ornstein et H. C. Burger à l'Académie des Sciences

## B. Kontinuierliche Beobachtung.

Insoweit haben wir vorausgesetzt, daß die Beobachtung intermittierend, in aquidistanten Zeitpunkten erfolgt. Nun überlegen wir noch, wie sich die Sache ändert, falls alles auf kontinuierliche Beobachtung bezogen wird. Die allgemeinen Formeln (10) bis (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 ersten Male 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:

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

Andrerseits hängt die Funktion  $f$  mit der Maximalabweichung zusammen, denn in ähnlicher Weise wie in der voranstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> zeigt man, daß die durchschnittliche einseitige Maximalabweichung aus der  $x$ -Lage sich ausdrücken läßt durch:

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

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

d'Amsterdam (Verslagen d. Wis. en Natuurkundige Afdeling, Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam 27, 1146, 1919. Ed.).

<sup>1)</sup> Siehe den auf Gleichung (6) derselben folgenden Absatz [p. 426. Ed.].

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

$$(24) \quad \text{Lim}_{\tau \rightarrow 0} P_n(0) = \text{Lim}_{\tau \rightarrow 0} [1 - (n+r)P + \dots] = 1 - \frac{2(n+r)}{h} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}$$

der Grenzwert  $\text{Lim } T_1 = 0$  zum Vorschein kommt. Dies wird verständlich, wenn man näher überlegt, in welcher Weise die Verän-

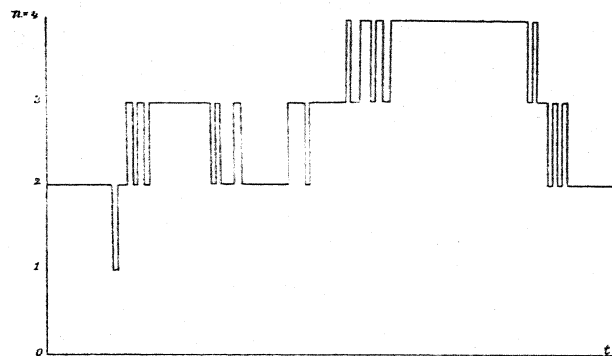


Fig. 2.

derungen der Anzahl der Emulsionsteilchen zustande kommen. Sobald sich ein Teilchen den Grenzflächen des beobachteten Volumens nähert, wird im allgemeinen zufolge der Brown'schen Bewegung desselben ein rasch alternierender Wechsel der Teilchenzahl stattfinden, indem bei jedesmaligen Hindurchtritt des Teilchens die Zahl  $n$  sich diskontinuierlich um eine Einheit ändert. Dieses Hin- und Herschwanke sollte sogar, den betreffenden Formeln gemäß, unendlich rasch vor sich gehen, da die Brown'sche Bewegungsbahn des Teilchens bekanntlich eine nicht differenzierbare

<sup>1)</sup> Aus Formel (1) für  $k=0$ , mit Rücksicht auf den Grenzwert von (2).

Kurve mit unendlich vielen Zacken bildet <sup>1)</sup>. Bei kontinuierlicher Beobachtung würde somit an Stelle der Fig. 1 eine graphische Darstellung von der Art der Fig. 2 treten. Da nun die Anzahl der Zacken unendlich groß gedacht werden muß, also  $\sum N_k = \infty$ , die gesamte Zeitstrecke aber endlich ist, wird der Durchschnittswert natürlich unendlich klein. Somit scheint es, als ob der Begriff der durchschnittlichen Dauer und Wiederkehrzeit  $T_1$ ,  $\Theta_1$  bei kontinuierlicher Beobachtung gegenstandslos würde. Anders stellt sich die Sache dar in bezug auf die wahrscheinliche Dauer und Erwartungszeit  $T_2$ ,  $\Theta_2$ ; 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 den Größen  $T_1$ ,  $\Theta_1$  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  $\tau$ . Tatsächlich erfolgt die wirkliche Momentanbewegung mit einer der Teilchenmasse entsprechenden Molekulargeschwindigkeit <sup>2)</sup> und diese Beziehung ist an Stelle der Brownschen Bewegungsformel für erheblich kürzere Zeiten als  $\tau$  zu setzen, was auch eine dementsprechende Änderung 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 diffusiven Molekularbewegungen während Ablauf der Zeit  $t$  aus den beiderseitigen Grenzflächen ausgetreten ist.

Da nun laut der bekannten Formel für die molekulare Stoßzahl die Anzahl der pro Flächen- und Zeiteinheit auftreffenden Teilchen  $NC/\sqrt{6\pi}$  beträgt, wo  $N$  die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit bedeutet, so wird  $P$ :

<sup>1)</sup> Die bekannte Formel  $\Delta x = \sqrt{2Dt}$  würde besagen, daß für unendlich kleine Zeitstrecken unendlich kleine Verschiebungen mit unendlich großer Geschwindigkeit durchlaufen werden.

<sup>2)</sup> Bei einer anderen Gelegenheit (Festschrift anl. d. 250-jähr. Jubil. d. Universität Lwów (Lemberg), Krakau 1911) [p. 209 du présent Volume. Ed.] 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.

$$(25) \quad \lim_{t \rightarrow 0} P = \frac{2 Ct}{h\sqrt{6\pi}}$$

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

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

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

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

In der Svedberg'schen Versuchsreihe bestimmt sich nun die wahre mittlere Teilchengeschwindigkeit  $C$  aus der Masse  $M$  der Teilchen nach der Formel

$$C = \sqrt{\frac{3H\Theta}{NM}}$$

zu  $C = 26$  cm/sec. 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  $T_1 = 9 \cdot 10^{-7}$  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 irreversiblen Verlauf des Vorganges bedingen.

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, indem 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

<sup>1)</sup> Diese Formel läßt sich, ebenso wie die nachstehende, im Sinne von (21) auch unmittelbar begreifen, denn die Teilchenzahl  $n$  ändert sich, so oft irgendeines der inneren (mit der Dichte  $n/h$  verteilten) oder der äußeren (mit der Dichte  $\nu/h$  verteilten) Teilchen eine der beiden Grenzflächen der Schichte durchschreitet. Die Anzahl der Wechsel beträgt also  $2(n + \nu)C/h\sqrt{6\pi}$  pro Sekunde.

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 Äquivalent der detaillierten Berechnungsweise erkannt hatten. Stellen wir uns nämlich vor, daß anfangs innerhalb einer Schichte von der Dicke  $H$  (welche als beliebig groß vorausgesetzt wird) ein einziges Teilchen sich befinde, 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. Da nun die übergetretene Substanzmenge beträgt <sup>1)</sup>

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

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 vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit  $W_1$ , daß keines derselben

<sup>1)</sup> Vgl. vorstehende Abhandlung, Formel (16) [p. 432. Ed.].

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

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

Nun ist eine analoge Überlegung betreffs der „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:

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

in welcher sich die Summation auf alle ungeraden Zahlen  $k$  von 1 bis  $\infty$  erstreckt.

Für unseren Zweck ist jedoch eine andere Entwicklung geeigneter, welche aus der partikulären Lösung (17), loc. cit., nach Analogie mit dem d'Alembert'schen Spiegelungsverfahren erhalten wird, nämlich:

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

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

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

Wie hieraus ersichtlich, kann, so lange der Wert  $4Dt/h^2$  klein ist, für die auf jeder Seite austretende Substanzmenge wieder die Formel (28) benutzt werden, so daß der prozentuelle Gesamtinhalt ausgedrückt wird durch

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

Sind also anfangs  $n$  Teilchen in jener Schichte vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß keines derselben bis zur Zeit  $t$  eine der beiderseitigen Grenzflächen passiere, bestimmt durch

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

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 ersten Male 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 Überlegungsweise findet, indem man nämlich die seinerzeit abgeleitete Formel <sup>1)</sup>

$$\bar{\Delta} = 2\nu P$$

zu Hilfe zieht, welche das durchschnittliche Quadrat der in einer gewissen Zeit vor sich gehenden Änderung der Teilchenzahl bestimmt. Für kurze Zeiten läßt sich  $P$  in der Art approximieren, wie bei Formel (24) erwähnt wurde, also findet man, daß eine Zeit  $t = \pi h^2 / 16 \nu^2 D$  ablaufen muß, damit sich die Teilchenzahl im Mittel um Eins ändere. Eine genaue Übereinstimmung mit dem obigen Resultat ist schon darum nicht zu erwarten, weil die Art der Mit-

telbildung verschieden ist, indem es sich dabei um die durchschnittliche, in gewisser Zeit eintretende Änderung, im obigen aber um die erstmalige Änderung handelt.

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 wesentlicher Unterschied auf, sowohl in bezug auf die Gestalt der Formel wie auf die Größenordnung des Resultates. Es würde sich nämlich für jenes Beispiel (für  $n = 17$ ,  $\nu = 1.55$ ,  $D = 10^{-8}$ ) ergeben:  $T_2 = 4.6 \cdot 10^{-8}$  Sek. Und wenn auch hier dasselbe Verhältnis zwischen  $\Theta_2$  und  $T_2$  herrschen würde wie zwischen  $\Theta_1$  und  $T_1$  <sup>1)</sup>, hätte man

$$(35) \quad \Theta_2 = \frac{h^2 \pi}{8(n+\nu)^2 D} \frac{1}{W(n)},$$

was ergeben würde, daß man im Mittel während 2000 Jahren fort-dauernd beobachten müßte, um unter Svedberg's 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 klareres Bild der Veränderlichkeit molekularer Vorgänge gewinnt.

Denken wir beispielsweise an die Entladungen einer mittels eines Induktors gespeisten Leydener 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 Funken. Das durchschnittliche Intervall zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Entladungen  $\Theta_1$  (bezogen auf die Gesamtzahl der Entladungen) ist

<sup>1)</sup> Diese Sitzungsberichte, 123, 2381 (1914), Gleichung (23) [p. 410 du présent Volume. Ed.].

<sup>1)</sup> Dies wird im allgemeinen nicht der Fall sein [siehe den auf Gleichung (42) folgenden Absatz], daher gebrauchen wir im obigen diese hypothetische Ausdrucksweise.

dann nur wenig größer als die Schwingungsdauer des Entladungskreises. Die wahrscheinliche Erwartungszeit  $\Theta_2$  (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  $\Theta_1$ . 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 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 derart unregelmäßig auf der Zeitlinie, daß  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  identisch werden. Bedeutet dann  $k dt$  die Wahrscheinlichkeit, daß ein solches Ereignis im Zeitraum  $t \dots t + dt$  erfolge, so ist die durchschnittliche Intervall-Länge, respektive die Erwartungszeit:

$$(36) \quad \Theta_1 = \Theta_2 = \frac{1}{k}$$

und es läßt sich leicht beweisen, daß dann <sup>1)</sup> die relative Wahrscheinlichkeit verschiedener Intervall-Längen 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 <sup>2)</sup>.

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

<sup>1)</sup> [Voir à ce sujet les remarques de M. R. Fürth, l. c., p. 143. Ed.]

<sup>2)</sup> Der naheliegende, aber fehlerhafte Schluß, das  $\Theta_1 = 2\Theta_2$  sein müsse, bildete die Grundlage eines gegen die Clausius'sche Berechnung der mittleren Weglänge gerichteten Einwandes von Korteweg (Clausius, Wärmetheorie. Bd. III, 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.

$\Theta_1 > \Theta_2$  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  $\Theta_2$  im Vergleich mit  $\Theta_1$ .

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 unserem 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 Gas 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 Austrittserwartungszeit  $T_2$ , von der momentanen Lage des Moleküls in der Kugel bis zum nächsten Austritt, wobei alle Anfangslagen 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  $4a^2\pi NC/\sqrt{6\pi}$  Stöße ausüben, folgt, daß ein einzelnes unter ihnen pro Zeiteinheit

$$\frac{C}{a} \sqrt{\frac{3}{2\pi}}$$

Male an die Wand stößt, also ist

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

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  $\lambda$ , ableiten, wenn man dabei das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz berücksichtigt. Einfache Überlegungen zeigen aber, daß dieses Resultat von der Größe der mittleren Weglänge gar nicht abhängen kann, daß also jene Formel allgemein gelten muß. 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  $\lambda$  abhängen. Die Berechnung stützt sich dabei auf die selbstverständliche Annahme, daß im Laufe der Zeit alle Volumenelemente im Inneren 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<sup>1)</sup>.

Ist aber die freie Weglänge sehr klein, so führen die Moleküle eine Art Brown'scher Bewegung aus, und zwar werden die tiefer im Inneren 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:

<sup>1)</sup> Es sei bemerkt, das hier  $T_2$  quantitativ von  $T_1$  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  $2a/C$ .

$$(39) \quad \varrho = \varrho_0 \frac{2a}{\pi r} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k} e^{-Dk^2\pi^2 t/a^2} \sin \frac{k\pi r}{a}.$$

Somit nimmt die relative mittlere Dichte innerhalb der Kugel — welche uns nun die Wahrscheinlichkeit repräsentiert, daß ein anfangs irgendwo im Inneren befindliches Molekül die Kugelfläche noch nicht überschritten habe — nach Maßgabe der Funktion ab:

$$(40) \quad \bar{\varrho} = \varrho_0 \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-Dk^2\pi^2 t/a^2}$$

und hieraus ergibt sich die durchschnittlich zum Austritt benötigte Zeit:

$$(41) \quad T_2 = \frac{6a^2}{D\pi^4} \left[ 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{4}\right)^4 + \dots \right].$$

Setzen wir den Diffusionskoeffizienten  $D = \frac{1}{3} C\lambda$ , so erhalten wir den Näherungswert:

$$T_2 = \frac{18a^2}{\pi^4 C\lambda},$$

welcher also im Verhältnis  $a/\lambda$  größer ist als  $T_1$ . Ganz analoge Resultate würden für den Aufenthalt von Emulsionsteilchen in bestimmten Räumen gelten.

Der Unterschied von  $T_1$  und  $T_2$  wird offenbar auch bei diesem Beispiel durch die charakteristische „Wahrscheinlichkeitsanwirkung“ bedingt: es dauert relativ lange, bis ein Teilchen unter Ausföhrung seiner Brown'schen 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  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  existieren in unserem Beispiele genaue Analoga. Die erstere ist die durch-

schnittliche Wiederkehrzeit für den Eintritt eines Teilchens, welche vom Verhältnis des Kugelinhaltes zum Volumen des ganzen Gefäßes  $V$  abhängt:

$$(42) \quad \theta_1 = T_1 \frac{4\pi a^3}{3V}.$$

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  $T_1$ .

#### IV. Kriterien der Irreversibilität molekularer Vorgänge.

Die in den vorhergehenden Abschnitten in präzisere Form gefaßten Begriffe der Wiederkehrzeit eines molekularen Zustandes bilden das eigentliche Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des Entropiesatzes. Ob uns ein (eiparametriger) 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  $\theta_1$  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  $\theta_2$ . Dabei dürfte in der Regel, wie in den bisher untersuchten Fällen, eine positive Wahrscheinlichkeitsnachwirkung des ursprünglichen Zustandes vorhanden sein, weshalb  $\theta_2$  größer, oft von ganz anderer Größenordnung ist, als  $\theta_1$ .

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  $\nu$  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  $T_2$  <sup>1)</sup> nur für Zeiten gültig ist, die eine gewisse 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:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} > N \sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Also ist die Berechnung mittels der gewöhnlichen Diffusionstheorie erst anwendbar nach Ablauf einer Zeit, die groß ist im Verhältnis zu

$$t = \frac{6D}{C^2}$$

und die Formel (34) ist nur dann gültig, falls die Teilchendichte die Bedingung erfüllt:

$$\frac{\nu}{h} < \frac{C}{8D}.$$

Übersteigt 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 Svedberg'schen, kommen diese Eventualitäten aus praktischen Gründen nicht in Betracht, wohl aber für einen nunmehr noch zu besprechenden Fall. Wir wollen nämlich beispielsweise unsere jetzigen Methoden noch auf ein Problem anwenden, das wir in provisorischer Weise

<sup>1)</sup> Ebenso wie überhaupt die Formeln unserer früher erwähnten Arbeit: diese Sitzungsberichte, 123, 2381 (1914) [p. 399 du présent Volume. Ed.]

schon a. a. O. behandelt haben <sup>1)</sup>: die Reversibilität der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff.

Denken wir uns in atmosphärischer Luft von normaler Dichte eine Kugeloberfläche 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 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:

$$(43) \quad T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{(n+v)C}$$

$$(44) \quad T_2 = \frac{a^2 \pi}{18(n+v)^2 D},$$

von denen jedoch die zweite aus dem oben erwähnten Grunde praktisch nicht anwendbar ist, und die Wiederkehrzeit  $\theta_1$  erhält infolge Näherungsentwicklung der Formel (3) die Gestalt:

$$(45) \quad \theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3}\nu} e^{\frac{\nu^2}{2}}.$$

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  $\theta_1$  von der Größenordnung  $10^{10^{14}}$  Sekunden,
- von  $3 \cdot 10^{-5}$  cm Radius eine Wiederkehrzeit  $\theta_1$  von der Größenordnung  $10^8$  Sekunden,
- von  $2.5 \cdot 10^{-5}$  cm Radius eine Wiederkehrzeit  $\theta_1$  von der Größenordnung 1 Sekunde,
- von  $1 \cdot 10^{-5}$  cm Radius eine Wiederkehrzeit  $\theta_1$  von der Größenordnung  $10^{-11}$  Sekunden.

Diese kolossalen Unterschiede in den Wiederkehrzeiten jenes teilweisen Entmischungszustandes erklären uns hinreichend, warum man die Diffusion von  $O_2$  und  $N_2$  für sichtbare Raumteile als ganz

<sup>1)</sup> Es ist schon oft besprochen worden, so namentlich von Boltzmann (Ann. d. Phys., 60, 392 [1897]), doch liegt außer dem oberwähnten kein Versuch einer quantitativen Lösung vor.

irreversibel betrachten darf, während sie im ultramikroskopischen und teilweise auch im mikroskopischen Gebiete eine durchaus reversible <sup>1)</sup> Erscheinung 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 Überlegung 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.

<sup>1)</sup> 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 Änderung der äußeren makroskopischen Parameter. Dieses indeterministische Moment ist ein der Thermodynamik ganz fremder Gedanke.