

XXXVI. DREI VORTRÄGE ÜBER DIFFUSION, BROWNSCHE MOLEKULARBEWEGUNG UND KOAGULATION VON KOLLOIDTEILCHEN.

Physikalische Zeitschrift, XVII. Jahrgang, pp. 557—571 und 587—599. 1916.

I. Diffusion im unbegrenzten Raum.

1. Einleitung.

In den nachstehenden drei Vorträgen ¹⁾ soll eine Übersicht über einige neuere theoretische Untersuchungen gegeben werden, in welchen ich versucht habe, den inneren Mechanismus der Diffusion und einiger damit zusammenhängender Molekularphänomene klarzustellen, indem ich einige Gedanken näher ausgeführt habe, welche in einem vor drei Jahren hier in Göttingen gehaltenen Vortrag ²⁾ kurz angedeutet waren. Einerseits besitzt dieses Thema eine besondere Bedeutung infolge seiner Anwendung auf die Physik der Kolloide, in welcher diese Erscheinungen eine grundlegende Rolle spielen — einen charakteristischen, hierher gehörigen Fall, den Koagulationsprozeß, werden wir später noch eingehender zu betrachten haben — andererseits sollte es meiner Ansicht nach in der theoretischen Physik die Stellung eines Schulbeispiels einnehmen, an welchem man die relative Berechtigung und Tragweite der thermodynamisch-makroskopischen Betrachtungsweise und der mikroskopisch-molekularen Analyse in allen Einzelheiten und in relativ einfacher Weise vergleichen kann, wobei sich überdies fast jeder Schritt durch direkte experimentelle Erfahrung illustrieren und kontrollieren läßt. Es liegt das daran, daß uns ein und dieselbe

Erscheinung, je nach dem von uns eingenommenen Standpunkt, in dreifach verschiedener Weise entgegentritt: makroskopisch betrachtet heißt sie „Diffusion“, mikroskopisch entweder „Brown'sche Molekularbewegung“, falls man nämlich die Lebensgeschichte eines individuellen materiellen Teilchens verfolgt, oder aber „Konzentrationschwankung“, falls man ein bestimmtes Volumenelement im Auge behält und die zeitliche Änderung der Anzahl der jeweilig darinnen befindlichen Teilchen notiert. Natürlich muß zwischen diesen verschiedenen Erscheinungsformen ein innerer Zusammenhang bestehen, und die theoretische Untersuchung dieses Zusammenhangs, sowie die nähere Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen der üblichen Diffusionstheorie soll unsere erste Aufgabe bilden, während wir später zu einigen darauf beruhenden Anwendungen übergehen wollen, welche einen mehr konkreten, dem experimentellen Gebiet näherstehenden Charakter besitzen.

2. Brown'sche Molekularbewegung.

Auf die Gefahr hin, genügend Bekanntes zu wiederholen, muß ich vorerst einige Worte über Brown'sche Molekularbewegung ¹⁾ vorausschicken. Der eigentliche innere Mechanismus derselben ist zweifellos äußerst kompliziert, viel komplizierter als unsere mathematische Formelsprache es ausdrücken kann, aber einem eigentümlichen und für diese Untersuchungen sehr vorteilhaften Umstand haben wir es zu verdanken, daß diese Komplikationen und überhaupt die Einzelheiten der Teilchenbewegung auf die Gestalt der praktisch wichtigen Endformel ohne irgendwelchen Einfluß sind. Diese Formel, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein von der Abszisse x_0 anfänglich ausgehendes Teilchen zur Zeit t in den Abszissenbereich $x \dots x + dx$ gelangt sei:

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

¹⁾ Zusammenfassende Bearbeitungen und Literatur betreffs dieser und verwandter Erscheinungen: G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung, Braunschweig 1913; The Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 10, 467, 1913; J. Perrins Bericht in den Rapports Solvay (La théorie du rayonnement etc., Paris 1912; Die Theorie d. Strahlung u. d. Quanten, herausgeg. v. A. Eucken, Leipzig, 1914); J. Perrin, Die Atome, Leipzig 1914; Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, 1069, 1912 [voir ci-dessus, p. 228. Ed.].

¹⁾ Veranstaltet durch die Wolfskehlstiftung zu Göttingen, 20 - 22. Juni 1916.

²⁾ Vgl. Vorträge üb. kinetische Theorie d. Materie u. Elektrizität, Leipzig 1914, p. 89 [p. 361 du présent Volume. Ed.].

gilt dabei nicht nur für Kolloid-Teilchen, welche in einer Flüssigkeit enthalten sind, sondern ebenso auch für irgendein Molekül eines gasförmigen oder flüssigen Mediums, vorausgesetzt, daß sie für Zeiten oberhalb einer gewissen unteren Grenze der Größenordnung angewendet wird (nämlich solche, die erheblich länger sind, als die durchschnittliche Zeitdauer der annähernd geradlinigen Bewegung des Moleküls, bzw. Teilchens). Man kann diese Formel beispielsweise aus der Annahme ableiten, daß die Bewegung des Teilchens fortwährend mit konstanter Geschwindigkeit C vor sich gehe, aber jedesmal nach Zurücklegung einer geradlinigen Wegstrecke λ eine plötzliche Richtungsänderung erleide, so daß das Teilchen in einem jeden solchen Punkte, unabhängig von der vorhergehenden Richtung, mit gleicher Wahrscheinlichkeit irgend eine Richtung des Raumes einschlage. Wie sich nämlich nachweisen läßt¹⁾, beträgt in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit für Erreichung einer Abszisse $x \dots x + dx$ nach Zurücklegung der n -ten Wegstrecke:

$$W_n(x) dx = \frac{dx}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda} \right)^n \cos q(x - \alpha) dq$$

was für große Zahlen n übergeht in:

$$W_n(x) dx = \sqrt{\frac{3}{2n\lambda^2\pi}} e^{-\frac{3}{2n\lambda^2}(x-x_0)^2} dx.$$

Berücksichtigt man, daß

$$n = \frac{Ct}{\lambda}$$

ist, so gibt dies die Formel (1), wenn der Koeffizient $\frac{1}{3} C\lambda$ mit D bezeichnet wird.

In der Gastheorie sind wir seit Clausius gewohnt, auch die Verschiedenheiten in der Länge der geradlinigen Wegstücke in Rechnung zu ziehen, indem wir für die Wahrscheinlichkeit einer geradlinigen freien Wegstrecke r das Verteilungsgesetz annehmen:

¹⁾ Lord Rayleigh, Phil. Mag. 10, 73, 1880; Smoluchowski, Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie 1906, p. 202 [Vol. I. p. 479. Ed.]. In ähnlicher Weise läßt sich das einst (Nature 1905) von K. Pearson aufgeworfene zweidimensionale Problem des Irrwanderns („random walk“) behandeln.

$$W(r) dr = \frac{e^{-r/\lambda}}{\lambda} dr,$$

wo λ die sog. mittlere freie Weglänge ist. Auch unter dieser Annahme berechnen wir für den Fall, daß die aus Zurücklegung sehr vieler freier Wegstücke resultierende Verschiebung des Moleküls betrachtet wird, dasselbe Wahrscheinlichkeitsgesetz (1), nur mit dem Unterschiede, daß nun der Koeffizient $\frac{1}{3} C\lambda = D$ zu setzen ist. Aber dieselbe Formel (1) läßt sich auch unter der Annahme ableiten, daß für die Verteilung der Länge der freien Wegstücke nicht obige Formel, sondern irgendeine andere, durch eine stetige Funktion von r ausdrückbare, gilt. Und zweifellos wird sie auch unter der weit allgemeineren Annahme gültig bleiben, daß eine gewisse „Wahrscheinlichkeits-Koppelung“ in bezug auf Richtung und Größe der aufeinanderfolgenden Wegstücke besteht¹⁾.

Nachdem nun alle diese speziellen Voraussetzungen zu demselben Resultate führen — abgesehen natürlich von dem Zusammenhang zwischen dem Wert des Koeffizienten D und den betreffenden molekularen Bestimmungsstücken — ist es für diesbezügliche Rechnungen, wo nur die resultierende Bewegung, ohne Rücksicht auf die Details des Mechanismus, in Frage kommt, am praktischsten, wenn man hierfür das einfachst mögliche Modell benützt. Dieses besteht darin, daß man sich für jede der drei Bewegungskomponenten vorstellt, das Teilchen erleide in gleichen Zeitintervallen τ gleich große Verschiebungen δ , welche jedesmal ebenso wahrscheinlich positives wie negatives Zeichen haben können. Die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß das Teilchen nach m Zeitintervallen eine resultierende Verschiebung von n Wegstücken, im positiven oder negativen Sinne, erlangt habe, lassen sich dann sukzessive ermitteln und in das nachfolgende Schema einordnen:

¹⁾ Es hat namentlich Jeans darauf hingewiesen, daß bei Zusammenstößen zwischen Gasmolekülen eine Tendenz zur Beibehaltung der ursprünglichen Bewegungsrichtung besteht. Diese „Persistenz“ der Bewegungsrichtung, welcher ich in meiner ersten Arbeit über Brown'sche Bewegung (Ann. d. Phys. 21, 756, 1906) [Vol. I. p. 515. Ed.] durch eine einfache geometrische Konstruktion näherungsweise Rechnung getragen habe, tritt bei der Bewegung eines Kolloidteilchens wegen dessen großer Masse in weit erhöhtem Grade auf.

$n =$	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
$m = 0$				1					
1			$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$				
2		$\frac{1}{4}$		$\frac{2}{4}$		$\frac{1}{4}$			
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{1}{8}$		
4		$\frac{1}{16}$		$\frac{6}{16}$		$\frac{4}{16}$		$\frac{1}{16}$	
5	$\frac{5}{32}$		$\frac{10}{32}$		$\frac{10}{32}$		$\frac{5}{32}$		$\frac{1}{32}$
6		$\frac{15}{64}$		$\frac{20}{64}$		$\frac{15}{64}$		$\frac{6}{64}$	

Es zeigt sich also, daß die Zähler mit den Binomialkoeffizienten, die Nenner mit den m -ten Potenzen von 2 identisch sind. Somit beträgt die Wahrscheinlichkeit eines positiven oder negativen Überschusses vom m Einheiten:

$$(2) \quad W(m) = \left(\frac{1}{2}\right)^m \binom{m}{\frac{1}{2}(m-n)}$$

woraus sich mit Benutzung der Stirling'schen Näherungsformel für große Zahlen n, m und für einen kleinen Wert des Verhältnisses n/m wiederum die Formel (1) ergibt, wenn die Beziehungen $m = t/\tau$ und $n = x/\delta$ eingeführt und der Wert $\delta^2/2\tau = D$ gesetzt wird.

Auf dieses einfache mathematische Modell der Brown'schen Bewegung werden wir uns noch später, anlässlich einer etwas schwierigeren Frage berufen. Nur das eine möchte ich bei dieser Gelegenheit bemerken, daß man auch ein dementsprechendes, überaus einfaches mechanisches Modell der Brown'schen Bewegung konstruieren kann, nämlich das sogen. Galton'sche Brett, welches seinerzeit von Galton zur Veranschaulichung des Gauß'schen Fehlergesetzes verwendet wurde. Es besteht einfach aus einem genügend großen, schwach geneigten Brett, in welches eine große Anzahl regelmäßiger horizontaler Nägelreihen in Wechselstellung eingeschlagen ist:

.

Wird nun von einem Punkte des oberen Randes eine Kugel über das Brett rollen gelassen (und zwar am besten von solcher

Größe, daß sie zwischen den Nägeln eben noch durchschlüpfen kann), so stößt sie auf die Nägel, erleidet infolgedessen beim Durchtritt durch die Reihen derselben unregelmäßig zufällige Ablenkungen nach rechts oder links und führt in bezug auf die Falllinie eine Bewegung aus, welche genau mit der soeben besprochenen Brown'schen Bewegung (der X -Komponente) übereinstimmt.

3. Diffusion.

Würde man nun im Galton'schen Apparat eine Schar von Kugeln von demselben Punkte ausgehen lassen, so würden sie sich in passenden Behältern am unteren Rande des Brettes in Quantitäten ansammeln, welche gerade der Laplace'schen Glockenkurve (1) entsprechen. Was geschieht aber, wenn man die Kugeln (eventuell von verschiedener Farbe), nach einem gewissen Dichtigkeitsgesetz $n = \varphi(x)$ verteilt, von verschiedenen Punkten des oberen Randes ausgehen läßt? Das gibt genau jene Erscheinung, die man kurz Diffusion nennt, und zwar illustriert uns das die Diffusion in einer Flüssigkeitssäule, deren Konzentration zu Anfang der Zeit gemäß jenem Gesetze verteilt war. Nehmen wir nämlich an, die Anfangsverteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen sei durch jene Verteilungsfunktion: Anzahl pro Volumeinheit $n = \varphi(x)$, gegeben, so resultiert aus (1) — selbstverständlich unter Voraussetzung der Unabhängigkeit der Teilchen voneinander — für die Verteilung zur Zeit t :

$$(3) \quad n_t = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi,$$

indem sich die von den verschiedenen Ausgangspunkten stammenden Teilwirkungen einfach überlagern. Dies ist bekanntlich die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung

$$(4) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

für den Fall, daß die Anfangsverteilung $\varphi(x)$ in der ganzen Ausdehnung von $-\infty$ bis $+\infty$ gegeben ist, was man auch ohne weiteres durch Ausführung der Differentiation a posteriori verifizieren kann, und der Koeffizient D der Formel (1) erweist sich als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten der Formel (3). Also

geht die Diffusion einfach als Resultat der ungestörten Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen hervor¹⁾, und es ist ganz falsch, wenn manche Forscher²⁾ meinen, daß dabei noch ein spezieller, der Brown'schen Bewegung eine Richtung gebender Einfluß — etwa das osmotische Druckgefälle — tätig sei. Der fiktive, der makroskopischen Auffassungsweise der Diffusion entsprechende Begriff des osmotischen Druckes vertritt die Betrachtung der „verborgenen“ Molekularbewegungen und ist mit derselben — soweit die klassischen Diffusionserscheinungen in Betracht kommen — vollkommen äquivalent, darf aber mit ihr nicht verquickt werden. Entweder denke man sich die Substanzteilchen als passiv durch den osmotischen Druck getrieben, ohne die Brown'schen Bewegungen zu berücksichtigen, oder aber man ziehe die letzteren in Rechnung, ohne den fiktiven osmotischen Druck einzuführen.

Bemerken wir übrigens noch, daß die charakteristische Eigentümlichkeit der Brown'schen Bewegung, welche aus (1) durch einfache Rechnung folgt, — daß nicht die Elongation aus der Anfangslage, sondern das Quadrat derselben proportional mit der Zeit wächst

$$(5) \quad (x - x_0)^2 = 2Dt$$

— in dem allgemeinen Ähnlichkeitsgesetz der Diffusion zum Vorschein kommt, wonach Diffusionsprozesse sich bei n -maliger Vergrößerung der räumlichen Lineardimensionen so abspielen, daß die Zeiten im Verhältnis n^2 vergrößert erscheinen.

Gegen unsere ganze Argumentation ist nun aber ein gewichtiger Einwand zu erheben. Mathematisch stimmt die Formel (1) allerdings mit der sog. Hauptlösung der Diffusionsgleichung (4) überein, welche angibt, in welcher Weise sich eine Substanz zur Zeit t verteilt, die zur Zeit Null im Punkte x_0 angesammelt war, und wenn sie wirklich diese Bedeutung hätte, wäre die vollständige Äquivalenz der üblichen Diffusionstheorie mit dem Resultat der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen erwiesen. In Wirklichkeit ist aber das von x_0 ausgehende Teilchen unteilbar und (1) stellt nur ein Wahrscheinlichkeitsgesetz für seine spätere Lage dar. In-

¹⁾ In Einsteins Arbeiten gründete sich eben darauf die Ableitung des Gesetzes für die Brown'sche Bewegung.

²⁾ Vgl. L. Cassuto, Der kolloide Zustand der Materie, Leipzig 1913, p. 74.

folgedessen entspricht das Resultat der mathematischen Diffusionstheorie nicht dem Zustand, welcher tatsächlich zur Zeit t herrschen wird, sondern es stellt den Durchschnittswert¹⁾ der Zustände dar, welche verschiedene, von scheinbar identischen Anfangszuständen ausgehende Systeme in der Zeit t aufweisen würden. Mit anderen Worten: ein jedes individuelle molekulare System wird im Vergleich mit der theoretischen Diffusionsformel gewisse, entweder positive oder negative Divergenzen aufweisen, und die Häufigkeit derselben wird durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelt sein.

4. Konzentrations-Schwankungen, Größe derselben in verdünnten Lösungen.

Näheren Aufschluß über die Art und Größe dieser zufälligen Abweichungen gibt die Theorie der molekularen Konzentrationschwankungen, welche man auch als „mikrostatistische Analyse“ des Diffusionsvorganges in festgelegten Volumelementen definieren könnte. In voller Allgemeinheit ist diese Art der Analyse noch nicht durchgeführt worden, aber ich glaube, auch das, was man heute darüber aussagen kann, beleuchtet den Mechanismus der Diffusion in sehr charakteristischer Weise, so daß es von Interesse sein dürfte, diese theoretischen Untersuchungen etwas eingehender zu behandeln.

In der Theorie der Konzentrationsschwankungen handelt es sich um zweierlei Probleme, einerseits um die wahrscheinliche Größe der momentanen Abweichung der Konzentration in einem gewissen Volumelement vom durchschnittlichen Zustand, andererseits um die zeitliche Veränderlichkeit jener Abweichungen oder, wie man kurz sagen kann, um die Schwankungsgröße und die Schwankungsgeschwindigkeit.

Was die Größe der Konzentrations-Schwankungen anbelangt, so lassen sich die betreffenden Formeln in sehr einfacher Weise mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen für den Fall entwickeln, wo es sich um den normalen, im Laufe langer Zeit sich einstellenden Gleichgewichtszustand eines idealen Gases oder einer verdünnten Lösung handelt, deren Teilchen aufeinander keine

¹⁾ Welcher auch mit dem wahrscheinlichsten Zustand identisch sein dürfte.

merklichen Kräfte ausüben¹⁾. Meine diesbezügliche, recht kurz gefaßte Ableitung ist später von Lorenz und Eitel in sehr ausführlicher und verständlicher Form wiedergegeben worden; derselbe Gedankengang hat anlässlich der Entdeckung der radioaktiven Schwankungen (Schweidler, Bateman, Rutherford u. Geiger, Marsden u. Barratt u. a.) aufs neue Anwendung gefunden, analoge Entwicklungen lassen sich aber schon weit früher in wahrscheinlichkeitstheoretischen Untersuchungen auffinden, so daß ich heute auf Einzelheiten dieser bereits genügend bekannten Erwägungen nicht einzugehen brauche, und mich darauf beschränken kann, die Endresultate anzuführen.

Nehmen wir an, das in Betracht gezogene Volum v bilde einen Teil eines weit größeren Volums, in welchem sich das Diffusionsgleichgewicht hergestellt hat, und bezeichnen wir mit ν die Anzahl der Substantzteilehen, welche bei gleichmäßiger Verteilung auf das betrachtete Volum v entfallen würde. Wird nun die Anzahl der augenblicklich in v befindlichen Teilchen systematisch — beispielsweise in gleichen Zeitintervallen — notiert, so muß sich zeigen, daß die relative Häufigkeit jeder Zahl n innerhalb langer Zeiträume gegeben ist durch die Formel:

$$(6) \quad W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}.$$

So führte beispielsweise Svedberg²⁾ mittels ultramikroskopischer Beobachtung der Teilchen einer kolloiden Goldlösung eine Reihe von 518 Zählungen, und zwar in Intervallen von $\frac{1}{30}$ Minute aus, deren Resultate eine Zahlenreihe angibt, auf welche wir uns weiterhin noch werden berufen müssen:

12000 2001 324 123 102 1111 3 1125 111023313

usw. In dem betrachteten, optisch abgegrenzten Volumteil der Lösung befanden sich also, unregelmäßig abwechselnd, $n = 0, 1, 2, \dots$ Teilchen, und zwar ist die empirische Häufigkeit dieser Zahlen durch die Werte k der nebenstehenden Tabelle gegeben, während

¹⁾ Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift 1904, p. 626; Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie 1907, p. 1057; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908 [Vol. I. pp. 421, 570 et 589. Ed.]; R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 293, 434, 1914. Vgl. L. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung, Berlin 1913.

²⁾ Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 147, 1911.

die Formel (6) die Werte k_{ber} erfordern würde — was jedenfalls als eine für ein Wahrscheinlichkeitsgesetz ausreichende Bestätigung angesehen werden darf:

n	0	1	2	3	4	5	6	7
k	112	168	130	69	32	5	1	1
k_{ber}	109.9	170.4	132.0	68.2	26.4	8.2	2.1	0.5

Analoge Messungsreihen¹⁾ mit demselben Resultate sind übrigens auch von B. Iljin, R. Costantin, R. Lorenz u. W. Eitel und neuerdings von A. Westgren erhalten worden.

Treten Abweichungen von dem Wahrscheinlichkeitsgesetz (6) auf, so beweisen sie die Existenz von Anziehungs- oder Abstoßungskräften zwischen den Teilchen, und eine dementsprechend modifizierte Theorie ermöglicht es, auf dieser Grundlage die entsprechenden Änderungen der Gesetze des osmotischen Druckes zu bestimmen, welche bei derartigen Lösungen natürlich keinerlei direkter Messung zugänglich sind. Tatsächlich haben sich solche Abweichungen bei äußerst konzentrierten Gummigutt-Lösungen herausgestellt, in denen die Volumkonzentration mehr als 0.01 beträgt, aber außer in solchen Ausnahmefällen ist heute Gleichung (6) für Kolloidteilchen als genau gültig anzusehen, und sind jetzt auch gewisse, früher von Svedberg und Westgren vermutete Divergenzen, insbesondere durch eine von Westgren unlängst hier bei Professor Zsigmondy ausgeführte Arbeit, vollständig aufgeklärt worden. Auf diesen, für die Kolloidforschung äußerst wichtigen Gegenstand werden wir später noch zurückkommen, einstweilen wollen wir voraussetzen, daß wir uns auf solche Fälle der Diffusion beschränken, wo die gegenseitige Einwirkung der Teilchen infolge wechselseitiger Kräfte überhaupt zu vernachlässigen ist, mit anderen Worten: wir nehmen an, es handle sich um relativ verdünnte Lösungen.

Als Maß der Größe der Konzentrationsschwankungen hatte ich anfangs den durchschnittlichen Absolutwert der Schwankungen verwendet. Bezeichnen wir mit δ die Verdichtung

¹⁾ B. Iljin, Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 592, 1913; R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 87, 357, 1914; R. Costantin, C. R. 158, 1341, 1914; A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Vet. Akad. 11, Nr. 8, 1916.

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

so erhält man aus (6) für den durchschnittlichen Absolutwert derselben:

$$(7) \quad |\delta| = \frac{2 \nu^k e^{-\nu}}{k!}$$

wobei k die größte ganze Zahl bedeutet, welche gleich oder kleiner als die Normalzahl ν ist. Rechnerisch einfacher ist es, anstatt dessen den Betrag der „mittleren“ Schwankung zu nehmen, für welche man aus Formel (6) findet:

$$(8) \quad \sqrt{\delta^2} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$$

So resultiert im obigen Beispiele aus der Beobachtungsreihe: $\sqrt{\delta^2} = 0.798$, während andererseits $1/\sqrt{\nu} = 0.803$ ist. Der algebraische Durchschnittsbetrag der Schwankung ist dagegen selbstverständlich gleich Null.

Von Wichtigkeit ist nun folgender Umstand: die Größe der Schwankungen hängt laut (6) ausschließlich von der durchschnittlichen Teilchenzahl ν ab; die Gestalt und Größe des betreffenden Volums, die Art der in Betracht kommenden Teilchen, die Natur des flüssigen Mediums, welches als Suspensionsmittel dient, die Temperatur usw. — all dies ist für die Größe der Schwankungen, natürlich unter Voraussetzung genügend langer Beobachtungszeit, vollständig gleichgültig, und zwar hängt dies damit zusammen, daß die in Rede stehende Erscheinung sich als spezieller Fall der allgemeinen Molekularschwankungen auffassen läßt, für welche gemäß der statistischen Mechanik ein ganz allgemeines, vom speziellen Mechanismus des Systems unabhängiges Verteilungsgesetz existiert.

5. Geschwindigkeit der Konzentrationsschwankungen.

Dagegen sind alle oben erwähnten Umstände ganz wesentlich bestimmend für die zeitliche Veränderlichkeit der Schwankungen. Die Berechnung dieser Größe oder, wie man auch sagen kann, der Schwankungsgeschwindigkeit, ist bei jeder Art Schwankungen ein wesentlich schwierigeres Problem als jene der Schwan-

kungsgröße, und bis jetzt war überhaupt nur ein einziger Fall bekannt, welcher — allerdings als Fall „astatischen“ Gleichgewichts in denkbar vereinfachter Form — sich hier einreihen läßt: die schon besprochene Brown'sche Bewegungsformel (1), nebst einer gewissen Verallgemeinerung derselben, von welcher später ¹⁾ die Rede sein wird; die Konzentrationsschwankungen sind das zweite Beispiel, wo sich die Berechnung ausführen ließ ²⁾.

Wenn wir uns den Mechanismus dieser Erscheinung vor Augen halten, so ist klar, daß die eigentliche Ursache der Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen auf der Brown'schen Bewegung beruht, und daß alle Umstände, welche dieselbe verlangsamten, wie Zähigkeitszunahme, Temperaturabnahme, auch jene Schwankungsgeschwindigkeit herabsetzen müssen, wie dies tatsächlich von Svedberg bemerkt wurde.

Um nun zu quantitativen Berechnungen zu gelangen, wollen wir uns folgende Aufgabe stellen: das betrachtete Volum v bilde einen Teil des relativ äußerst großen Volums V , so daß bei gleichförmiger Verteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen (Moleküle oder Kolloidteilchen) die Anzahl ν auf v entfallen würde. Falls sich nun tatsächlich n Teilchen zur Zeit $t = 0$ in v aufhalten, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$, daß eine Zunahme um k stattfindet, daß also im Zeitpunkte t die Teilchenzahl $(n+k)$ betrage? Die Beantwortung dieser Frage stützt sich auf zwei Tatsachen: 1. daß die Bewegungen der einzelnen Teilchen voneinander unabhängig erfolgen 2. daß für jedes derselben alle Lagen im Raume v gleich wahrscheinlich sind. Man hat dann zuerst die Wahrscheinlichkeit P zu bestimmen, daß ein einziges, ursprünglich irgendwo in v befindliches Teilchen nach Ablauf der Zeit t sich außerhalb jenes Raumes befinde. Ist diese bekannt, so gehen wir weiter: Wenn sich nicht nur ein einziges, sondern n Teilchen anfangs in v befinden, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß irgendwelche i darunter ausgetreten, die übrigen $(n-i)$ aber in v verblieben seien:

$$(9) \quad A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i}.$$

¹⁾ Vgl. II. Vortrag, 5. Abschnitt.

²⁾ Smoluchowski, Wien. Ber. 123, 2281, 1915; Phys. Zeitschr. 16, 318, 1915 [pp. 399 et 477 de ce Volume. Ed.].

Falls man aber die anfängliche Zahl n unbestimmt läßt und die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ der verschiedenen Zahlen n gemäß der Formel (6) berücksichtigt, erhält man als allgemeine Wahrscheinlichkeit des Austrittes von m Teilchen:

$$(10) \quad \bar{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n) A_m = e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^m}{m!} = E_m.$$

Dieselbe Größe muß nämlich auch die allgemeine Wahrscheinlichkeit E_m des Eintrittes von m Teilchen bestimmen, da im stationären Zustand der Austritt und Eintritt gleichberechtigte Ereignisse sind. Damit sind die Faktoren gegeben, aus denen sich die gesuchte Größe $W_n(+k)$ zusammensetzt. Denn eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n auf $(n+k)$ kann entweder dadurch zustandekommen, daß gar kein Teilchen austritt und gleichzeitig k neu eintreten, oder daß 1 Teilchen austritt und gleichzeitig $k+1$ neu eintreten, oder daß 2 Teilchen austreten und gleichzeitig $k+2$ neu eintreten usw. Somit ist mit Berücksichtigung aller Kombinationen:

$$(11) \quad W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k} = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}$$

und in analoger Weise ist die Wahrscheinlichkeit für eine Verminderung der ursprünglichen Anzahl n um k Einheiten:

$$(12) \quad W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}.$$

Aus diesen komplizierten Formeln lassen sich mittels verwickelter Summationen merkwürdigerweise recht einfache Resultate für die durchschnittliche Änderung der Teilchenzahl ableiten, welche in der Zeit t eintritt, wenn die Anfangszahl n beträgt:

$$(13) \quad \bar{A}_n = \bar{k} = (\nu - n)P$$

sowie für das allgemeine Änderungsquadrat bei unbestimmter Anfangszahl:

$$(14) \quad \bar{A}^2 = \bar{k}^2 = 2\nu P.$$

Um die Bedeutung dieser Formeln zu würdigen, müssen wir noch zur Berechnung des Ausdruckes P zurückkehren, welcher dem vorher Gesagten zufolge die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein anfangs irgendwo innerhalb des Volums v befindliches Teilchen sich nach Ablauf des Intervalles t außerhalb v befinde. Man erhält somit P durch einfache Anwendung der Formel (1) für die voneinander unabhängigen Verschiebungen in X, Y, Z , welche infolge der Brown'schen Bewegung eintreten:

$$(15) \quad P = \frac{1}{v[2\sqrt{\pi Dt}]^3} \int dv \int e^{-\frac{(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2}{4Dt}} dV \\ = \frac{1}{v[2\sqrt{\pi Dt}]^3} \int \int e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dv dV,$$

worin r den Abstand eines Punktes innerhalb v von einem Punkte des äußeren Raumes ($V-v$) bedeutet, und die erste Integration über den inneren, die zweite über den äußeren Raum ($V-v$) zu erstrecken ist.

Ich habe die Rechnung für zwei Spezialfälle ausgeführt, nämlich den von Svedberg verwirklichten Fall, wo es sich um eine von kräftigem Licht durchstrahlte, dünne, planparallele Schicht innerhalb eines größeren Flüssigkeitsvolums handelte¹⁾, sowie eine später von Westgren verwendete Anordnung, wo die Verhältnisse in einer zylindrischen Scheibe innerhalb zweier fester Deckgläser beobachtet wurden. Im ersten Fall gilt die Formel:

$$(16) \quad P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\beta}^{\infty} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \left[1 - e^{-\beta^2} \right],$$

wo β ein mit der Dicke der Schicht h zusammenhängender Ausdruck ist: $\beta = h/2\sqrt{Dt}$. Für den Fall eines zylindrischen Volums läßt sich P durch die Zylinderfunktionen mit imaginärem Argument:

$$I_n(t) = i^{-n} J_n(it)$$

ausdrücken, und zwar gilt:

¹⁾ Dieselbe Formel gilt für eine experimentell geeignetere Anordnung, welche Westgren (Arkiv f. Mat. Svensk. Vet. Ak. 11, Nr. 14, 1916) benützt hat, wo ein Streifen eines zwischen Deckgläsern eingeschlossenen Präparates beobachtet wird. Eine Reihenentwicklung der betreffenden Formeln: Koll.-Zeitschr. 18, 48, 1916 [p. 506 de ce Volume. Ed.].

(17)

$$P = e^{-2a} [I_0(2a) + I_1(2a)],$$

wenn a eine vom Zylinderradius a abhängige Größe $a = a^2/4Dt$ bedeutet.

Mehr als die Ausrechnung von P interessiert uns aber jetzt dessen eigentliche Bedeutung. Wenn man sich nämlich die Definitionsformel (15) vergegenwärtigt, sieht man, daß sich P auffassen läßt¹⁾ als derjenige Bruchteil einer anfänglich den Raum v gleichmäßig erfüllenden Substanz, welcher in der Zeit t über dessen Grenzflächen hinausdiffundieren würde, falls der äußere Raum anfangs von jener Substanz völlig leer wäre.

Nun zur Formel (13) zurückkehrend, überzeugen wir uns, daß somit die durchschnittliche Änderung der Teilchenzahl im Raume v in vollständiger Übereinstimmung mit der üblichen makroskopischen Diffusionstheorie erfolgt, welche eben jene Formeln (13), (15) hierfür ergeben müßte. Das ist ein Resultat, auf welches wir uns später noch berufen werden.

Dagegen stellt die in gewissem Sinne zur Formel (5) analoge Formel (14) gerade die Divergenz zwischen dem wirklichen molekularen Verhalten und der makroskopischen, mit Durchschnittswerten operierenden Betrachtungsweise in klares Licht. Ihr zufolge hängt also das durchschnittliche Quadrat der im Zeitraume t eintretenden Änderung der Teilchenzahl, welches man als allgemeines Maß der Veränderlichkeit derselben betrachten kann, von zwei Faktoren ab, der normalmäßig auf das betreffende Volum entfallenden Teilchenzahl ν und dem Diffusionsfaktor P , welcher außer von der Gestalt und Größe des Raumes v vom Diffusionskoeffizienten D und insbesondere auch von der Länge des Zeitintervalles τ zwischen zwei sukzessiven Beobachtungen abhängt. Im Grenzfall äußerst langer Zeitintervalle wird P gleich Eins, also

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \bar{A}^2 = 2\nu$$

was auch von vornherein zu erwarten ist, da die Zustände innerhalb langer Zeiträume voneinander unabhängig werden, also einzeln nach Maßgabe des Zufallsgesetzes (6) berechnet werden können; für die Differenz je zweier aufeinanderfolgender Zahlen n_1, n_2 gilt

¹⁾ Vgl. z. B. Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen, II § 50 (10).

nämlich infolgedessen:

$$(n_1 - n_2)^2 = (n_1 - \nu)^2 + (n_2 - \nu)^2 - 2(n_1 - \nu)(n_2 - \nu)$$

und durch Mittelbildung ergibt sich gemäß (8) jenes Resultat:

$$\bar{A}^2 = \overline{(n_1 - n_2)^2} = \overline{(n_1 - \nu)^2} + \overline{(n_2 - \nu)^2} = 2\nu.$$

Im allgemeinen besteht jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeitsnachwirkung des vorhergegangenen Zustandes, d. h. es ist wahrscheinlich, daß die nachfolgende Zahl von der vorhergehenden weniger verschieden sein wird als der Mittelwert ν , und zwar wird der Unterschied desto geringer, je kürzer das betreffende Zeitintervall ist. Im Grenzfall unendlich kurzer Zeitintervalle τ wird natürlich auch das Veränderlichkeitsmaß $\bar{A}^2$ gleich Null.

Um nun unsere Gleichungen (13), (14) an der von Svedberg angegebenen Zahlenreihe zu prüfen, kann man aus derselben den durchschnittlichen Quadratwert $\bar{A}^2$ der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen ermitteln: $\bar{A}^2 = 2.25$, was laut Gleichung (14) mit Rücksicht auf die Normalzahl $\nu = 1.55$ einen Wert $P = 0.726$ ergibt. Untersucht man nun, von was für Zahlen m jedesmal eine gewisse Zahl n gefolgt wird, so kann man die durchschnittliche Änderung

$$\overline{m - n} = \bar{A}_n,$$

welche nach einer vorgegebenen Zahl n eintritt, empirisch ermitteln. Verglichen mit den theoretischen Werten der Formel (13), welche sich mit Hilfe jenes P -Wertes berechnen lassen, gibt dies folgendes Bild:

n	0	1	2	3	4	5
$\bar{A}_n$ gef.	+1.03	+0.45	-0.26	-1.18	-1.69	-2.80
$\bar{A}_n$ ber.	+1.12	+0.40	-0.33	-1.05	-1.78	-2.50

Wir sehen also, wie die scheinbar ganz regellose Svedberg'sche Zahlenreihe doch bei entsprechender Mittelbildung das ausgleichende Walten der Diffusion klar zum Ausdrucke bringt und zeigt, daß die durchschnittlichen Konzentrationsänderungen ganz in Übereinstimmung mit der klassischen Diffusionstheorie vor sich gehen, selbst wenn sich die unregelmäßigen molekularen Schwankungen darüber in weit überragender Weise superponieren.

Auch läßt sich der experimentelle P -Wert mit dem theoretischen (16) vergleichen, wenn die Dimensionen des beobachteten Raumes und der Teilchen genau bekannt sind, da sich dann D mit Hilfe der später zu besprechenden Formel:

$$D = \frac{HT}{N} \frac{1}{6\pi\mu a}$$

berechnen läßt. Im obigen Falle ergab dies den theoretischen Wert $P=0.86$, doch ist die weniger gute Übereinstimmung zweifellos auf die Ungenauigkeit jener Bestimmungstücke (insbesondere der Schichtdicke h) zurückzuführen, deren Messung in jenen Versuchen keine spezielle Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Dagegen hat Westgren unlängst mittels einer ganzen Reihe sehr präziser, speziell ad hoc ausgeführter Messungen¹⁾ eine weitgehende Bestätigung der Formeln (14, 16) erbracht (und zwar unter Variation von h , ν und τ). Die betreffenden P -Werte stimmten in 30 Messungsreihen mit den theoretischen durchschnittlich bis auf ± 4 Prozent überein.

Übrigens habe ich die experimentelle Kontrolle dieser ganzen Theorie noch in weiteren Einzelheiten durchgeführt, indem ich eine Statistik der Gruppen (nm) je zweier aufeinanderfolgenden Zahlen entwarf, in welche sich die Svedberg'sche Zahlenreihe zerlegen läßt, und dieselbe mit den theoretischen Häufigkeitswerten $H(n, m)$ verglich, welche sich mit Hilfe des oben bestimmten P aus (6) und (11, 12) berechnen lassen:

$$(18) \quad H(n, m) = W(n) W_n(m - n).$$

Es ergab dies eine recht befriedigende Übereinstimmung; dasselbe gilt von einer analogen, aus Westgrens Messungen stammenden Statistik, welche die betreffenden Gesetzmäßigkeiten vielleicht noch besser zum Ausdruck bringt und daher angeführt werden möge; dabei gibt die Tabelle I die gefundenen, Tabelle II die berechneten Häufigkeitszahlen an.

¹⁾ A. Westgren, Arkiv f. Mat. Sv. Vet. Akad. 11, Nr. 14 (1916). Diese Bemerkung sowie die nachstehenden zwei Tabellen sind bei der Niederschrift des Vortrages eingeschaltet worden, während in letzterem die von mir aus Svedberg's Messungen berechneten Tabellen vorgeführt wurden.

Tabelle I.

m	0	1	2	3	4	5	6	7
$n=0$	210	126	35	7	0	1		
1	134	281	117	29	1	1		
2	27	138	108	63	16	3		
3	10	20	76	38	24	6	0	
4	2	2	14	22	13	11	3	
5		0	2	10	10	1	2	2
6				1	1	3		
7						2		

Tabelle II.

m	0	1	2	3	4	5	6	7
$n=0$	221	119	32	6	1			
1	119	262	122	31	5	1		
2	32	122	149	63	15	3		
3	6	31	63	56	22	5	1	
4	1	5	15	22	15	6	2	
5		1	3	5	6	3	1	0
6				1	2	1		
7						0		

Die Bedeutung dieser Rechnungen liegt nun einerseits darin, daß sie den Zusammenhang zwischen Brown'scher Bewegung, Diffusion und den Konzentrationsschwankungen klarlegen. Man kann demzufolge aus einer nach der Svedberg'schen Methode gewonnenen Statistik der Teilchenzahlen den Diffusionsfaktor P und daraus den Diffusionskoeffizienten D bestimmen, welcher gleichzeitig für die Brown'sche Bewegung maßgebend ist, und das ist wohl eine weit einfachere Methode als die unmittelbare Beobachtung der Brown'schen Bewegung der einzelnen Teilchen.

Wichtiger scheint mir aber der Umstand, daß dies das erste Beispiel einer Erscheinung ist, an welcher sich der Übergang zwischen dem makroskopisch irreversiblen Stadium und den mikroskopischen Schwankungserscheinungen sowohl theoretisch wie ex-

perimentell in allen Details verfolgen läßt. Ich hatte zwar vor drei Jahren ein anderes Beispiel dieser Art angegeben, nämlich die Brown'sche Bewegung eines Teilchens, das von einer elastischen Kraft beeinflußt wird, aber jenes hatte einstweilen nur eine ideelle Bedeutung, da diesbezügliche Versuche noch nicht vorliegen, während es sich hier gerade um die als Typus eines irreversibeln Vorgangs geltende Diffusion und um direkt ausführbare und ausgeführte Beobachtungen handelt.

6. Umkehrbarkeit der Diffusion, intermittierende Beobachtung.

Unsere Untersuchung gibt uns somit auch die Mittel an die Hand, die Frage nach der Umkehrbarkeit „irreversibler“ Prozesse oder, was dasselbe ist, nach den Gültigkeitsgrenzen des II. Hauptsatzes, welche damals in allgemeinerer Form behandelt wurde, wenigstens in diesem Spezialfalle ganz exakt zu lösen und teilweise auch experimentell zu kontrollieren.

Das Boltzmann'sche Grundprinzip der Erklärung der Irreversibilität, welches seinerzeit so heftig bekämpft, von Zermelo u. a. geradezu als widersinnig verworfen wurde, wird uns schon durch die Tabelle I. oder noch besser II, klar demonstriert. Wir sehen, daß im Laufe genügend langer Zeiten jeder Zahlenwechsel (nm) ebenso häufig vorkommt, wie der umgekehrte Zahlenwechsel (mn) — was auch aus den betreffenden Formeln nachzuweisen ist — in Übereinstimmung mit der seinerzeit von Loschmidt erhobenen Forderung der prinzipiellen Umkehrbarkeit aller molekularen Vorgänge. Andererseits ist aber auch ersichtlich, daß nach einer relativ großen Anfangszahl, z. B. 5, 6 oder 7, im nächsten Zeitintervall äußerst wahrscheinlich eine erheblich kleinere Zahl auftritt, daß also bei hoher Anfangskonzentration zuversichtlich ein Ausgleich durch Diffusion zu erwarten ist. Es entspricht das ganz der Boltzmann'schen Behauptung, daß die negative Entropiekurve von jedem höheren Wert fast immer sofort nach abwärts gehe¹⁾. Aller-

¹⁾ Wogegen Zermelo, scheinbar überzeugend, antwortete, daß eine Kurve nicht in jedem ihrer Punkte ein Maximum haben könne, außer sie ist eine Konstante. Wir kommen auf diesen Gegenstand noch anlässlich eines anderen Beispiels zurück (II. Vortrag, 6. Abschn.). Literatur: Siehe P. u. T. Ehrenfest, Enzyklop. d. math. W. IV, 32.

dings wird der abnormale Anfangszustand im Laufe der Zeit infolge der zufälligen Schwankungen wieder einmal erreicht werden, aber bei größerer Abnormalität des Anfangszustandes mag die Wiederkehrzeit so lang sein, daß die Wiederkehr praktisch nicht zu beobachten sein dürfte, so daß der Vorgang irreversibel zu sein scheint.

Um die Sache quantitativ näher zu untersuchen, wollen wir den Begriff der durchschnittlichen Wiederkehrzeit¹⁾ näher präzisieren. Fassen wir nämlich einen bestimmten Wert n der Teilchenzahl ins Auge, so kann es vorkommen, daß dieser Wert einmal auftritt und sofort von einem anderen Wert m gefolgt wird, oder die Zahl n kann zweimal, dreimal hintereinander auftreten, dann einem m Platz machen usw., wie dies die gebrochene Kurve (a) der Fig. (1) für $n = 2$ verdeutlicht.

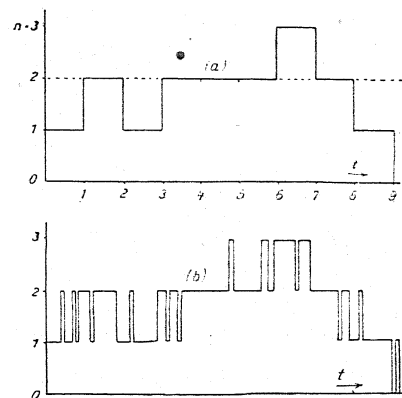


Fig. 1.

Bezeichnen wir mit N_k die Anzahl der Fälle des Auftretens der Zahl n , wo dieselbe gerade k mal hintereinander erscheint und andererseits mit M_k die Anzahl der Fälle, welche durch Nichterscheinen der Zahl n in k hintereinander folgenden Intervallen τ charakterisiert sind. Dann lassen sich die Wahrscheinlichkeitswerte

¹⁾ Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 339, 1915 [p. 435 du présent Volume. Ed.].

$W(n)$, $W_n(0)$ [vgl. Gleichung (11, 12)], zufolge ihrer Bedeutung als relative Häufigkeitswerte, ausdrücken als:

$$(19) \quad W(n) = \frac{\sum k N_k}{\sum k (N_k + M_k)}$$

$$(20) \quad W_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} = 1 - \frac{\sum k N_k}{\sum k N_k}.$$

Nun wollen wir als durchschnittliche Dauer T_n des n -Zustandes den Durchschnittswert der Zeiten bezeichnen, während welcher der n -Zustand andauert:

$$(21) \quad T_n = \tau \frac{\sum k N_k}{\sum N_k}$$

und als durchschnittliche Wiederkehrzeit die Zeitdauer, welche durchschnittlich vom Aufhören des n -Zustandes bis zu dessen nächstem Wiedereintritt verfließt:

$$(22) \quad \Theta_n = \tau \frac{\sum k M_k}{\sum M_k},$$

wobei τ die Dauer eines Intervalles bedeutet. Da nun in langen Zeiträumen, welche hier vorausgesetzt werden, jede Zahl ebenso häufig erscheinen wie verschwinden muß, gilt offenbar: $\sum N_k = \sum M_k$, und hiermit erhält man aus (20) für die durchschnittliche Dauer des n -Zustandes:

$$(23) \quad T_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)}$$

und mit Hilfe von (19) für die durchschnittliche Wiederkehrzeit:

$$(24) \quad \Theta_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \frac{1 - W(n)}{W(n)}.$$

Eine Prüfung dieser Beziehungen an der Svedberg'schen Zahlenreihe gibt folgende Resultate (Zeitdauern als Bruchteile von Intervall-Längen τ ausgedrückt):

n	T_n gef.	T_n ber.	Θ_n gef.	Θ_n ber.
0	1.67	1.47	6.08	5.54
1	1.50	1.55	3.13	3.16
2	1.37	1.33	4.11	4.05
3	1.25	1.23	7.85	8.07
4	1.23	1.12	18.6	20.9

Die Übereinstimmung ist im allgemeinen befriedigend, insbesondere da zufällige Fehler hier bei den größeren Zahlen einen erheblichen Einfluß ausüben, und da auch die Tatsache, daß nur eine begrenzte Zahlenreihe zur Verfügung steht, eine systematische, die gefundene Θ vermindernde Fehlerquelle bildet.

An die Formel (24) lassen sich nun weitere interessante Folgerungen knüpfen. Handelt es sich um größere Zahlen n , so ist sowohl $W(n)$ wie auch $W_n(0)$ sehr klein, und es gilt angenähert:

$$(25) \quad \Theta_n = \frac{\tau}{W(n)} = \tau \frac{e^n n!}{n^n}.$$

Ein Zahlenbeispiel möge zeigen, wie außerordentlich rasch diese Größe anwächst, falls n zunimmt. Für die größte von Svedberg einmal beobachtete Zahl 7 würde eine Wiederkehrzeit von 1105 Intervall-Längen = 27 Minuten folgen, während beispielsweise für die Zahl $n = 17$ die Zeit $\Theta = 10^{13} \tau = 500000$ Jahre beträgt. Wäre also Svedberg von einem solchen — auf irgendeine Weise künstlich hergestellten — Konzentrationsverhältnis als Anfangszustand ausgegangen, so hätte er gewiß nie die automatische Wiederkehr desselben beobachten können.

7. Umkehr der Diffusion bei kontinuierlicher Beobachtung.

Nun erfordert ein Umstand noch eine weitere Untersuchung. Unsere Formeln gelten nämlich nur unter Voraussetzung einer intermittierenden Beobachtung in gleich langen Zeitintervallen. Wie wäre die ganze Schlußweise abzuändern, wenn es sich um eine kontinuierliche Beobachtung handeln würde?

Der nahe liegende Gedanke, in unseren Formeln (23, 24) zur Grenze $\lim \tau = 0$ überzugehen, scheint auf den ersten Blick sowohl für die Dauer wie für die Wiederkehrzeit den Wert

$$\lim \Theta = \lim T = 0$$

zu geben, da für genügend kurze Zeiten

$$(26) \quad \lim W_n(0) = 1 - (n + \nu)P$$

gilt, und P gemäß (16) die Form annimmt:

$$(27) \quad \lim P = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}.$$

Offenbar hängt dies damit zusammen, daß die Brown'sche Bewegung, im Sinne unserer Formel (5), in einer solchen Weise erfolgt, als ob ein unendlich verwickelter Zickzackweg mit unendlich großer Geschwindigkeit zurückgelegt würde. Der Grenzwert der mittleren Verschiebungsgeschwindigkeit

$$\frac{\sqrt{(x-x_0)^2}}{t} = \sqrt{\frac{2D}{t}}$$

konvergiert ja offenbar für $t=0$ gegen ∞ . Also würde jedesmal, wenn ein Teilchen die Grenzflächen des beobachteten Raumes durchstößt, eigentlich ein unendlich häufiges Hin- und Herschwanken der Teilchenzahl erfolgen, und die Kurve (a) Fig. (1) wäre eigentlich zu ersetzen durch eine Zickzacklinie von der Art, wie dies die Kurve (b) andeutet. Da die Anzahl der Zahlenwechsel unendlich groß wäre, dagegen die Zeitstrecke endlich, würde natürlich für Θ ein Durchschnittswert Null resultieren. Hiermit stoßen wir aber gerade auf eine Lücke aller unserer bisherigen Betrachtungen. Die Brown'sche Bewegungsformel (1) ist nämlich, ihrer Ableitung gemäß, nur für Zeiten gültig, welche erheblich länger sind als die mittlere Dauer der annähernd geradlinigen Bewegung der Teilchen. Diese Bedingung läßt sich dadurch präzisieren, daß der soeben berechnete Wert der Verschiebungsgeschwindigkeit endlich bleiben, und zwar der Größe der Molekulargeschwindigkeit C des Teilchens entsprechen muß¹⁾, also sind Zeiten vorausgesetzt:

$$(28) \quad t \gg \frac{6D}{C^2}.$$

Ebenso verliert natürlich die übliche Diffusionstheorie ihre Geltung, falls es sich um Vorgänge handelt, welche in Zeiträumen von jener Größenordnung merklich variabel sind. Für wesentlich kürzere Zeiten sind im Gegenteil alle Teilchenbewegungen als ungefähr geradlinig und mit der Geschwindigkeit C erfolgend zu betrachten, welche sich aus der Masse des Teilchens M mittels der bekannten Relation berechnen läßt:

$$(29) \quad C = \sqrt{\frac{3HT}{NM}}.$$

¹⁾ Der Faktor $\sqrt{3}$ in der nachstehenden Formel rührt von der Zusammensetzung der drei Komponenten in X, Y, Z her.

Dementsprechend ist die Größe P für sehr kurze Zeiten zu bestimmen, indem man den bekannten Ausdruck der Gastheorie heranzieht, welcher die Anzahl von Stößen angibt, die in der Zeit t von einem Gase, welches N Moleküle pro Volumeinheit enthält, gegen die Flächeneinheit einer Wand ausgeübt werden:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} t.$$

Da nun P die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein anfangs irgendwo in v befindliches Teilchen in der Zeit t über die Grenzfläche trete, ist es offenbar zahlenmäßig gleich der Anzahl Stöße, welche jenes durchschnittlich in der sehr kurzen Zeit t ausüben würde, also gilt, da $N=1/v$ ist, mit Rücksicht auf die Größe der Grenzfläche F :

$$\lim_{t \rightarrow 0} P = \frac{F}{v} \frac{Ct}{\sqrt{6\pi}}.$$

Wird nun dieser Ausdruck in unsere Formel (24, 26) eingesetzt, so erhält man sowohl für die durchschnittliche Dauer, wie auch für die Wiederkehrzeit, auch bei kontinuierlicher Beobachtung endliche Grenzwerte:

$$(30) \quad T = \frac{v\sqrt{6\pi}}{FC(n+v)}; \quad \Theta = T \frac{1-W(n)}{W(n)}.$$

Darnach berechnet man die Wiederkehrzeit der Zahl 17 bei kontinuierlicher Beobachtung zu $\Theta=161$ Tagen; dabei wäre aber die durchschnittliche Dauer einer solchen Wiederkehr nur $T=9 \cdot 10^{-7}$ Sek., also hätte ein experimentierender Physiker gewiß keine Gelegenheit, sich von der Reversibilität solcher Zustände zu überzeugen.

Noch viel auffälliger tritt die Grenze, welche die molekularen Schwankungserscheinungen von dem Bereich der scheinbaren Irreversibilität trennt, in dem Falle hervor, wenn die Teilchenzahlen n, v genügend groß sind. Dann läßt sich die Größe $n!$ im Ausdrucke für $W(n)$ in der bekannten Weise approximieren, und man erhält für die Wiederkehrzeit einer gewissen Verdichtung $\delta=(n-v)/v$:

$$(31) \quad \Theta = \frac{v\pi}{FC} \sqrt{\frac{3}{v}} e^{\frac{\delta^2}{2}}.$$

Auf Grund dieser Formeln habe ich eine exakte Lösung eines schon

öfters, u. a. auch von Boltzmann aufgeworfenen Problems zu geben versucht, welches ich bereits früher in etwas anderer, mehr approximativer Weise behandelt hatte, betreffend die Möglichkeit einer automatischen Entmischung der Luft in ihre Bestandteile. Wenn man die in einer Kugelfläche vom Radius a enthaltene Luftmenge in Betracht zieht und die Zeit θ berechnet, wann der Sauerstoff derselben eine um 1 Proz. höhere Konzentration annimmt, als die normale, so erhält man folgendes Bild:

$a =$	1	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ Sek.
$\theta =$	10^{10} s	10^{18}	10^6	1	10^{-11} Sek.

Für Volumina, welche mit bloßem Auge beobachtbar sind, resultieren also für eine Konzentrations-Schwankung $\delta = 1/100$ derart kolossale Wiederkehrzeiten, daß man die Diffusion für praktisch irreversibel halten muß, während andererseits in den an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit stehenden Räumen die Konzentrations-schwankungen so groß sind und so rasch erfolgen, daß da von einer Irreversibilität keine Rede sein kann. Der Begriff der Diffusion in der üblichen Bedeutung des Wortes verliert da seine Anwendbarkeit, da doch niemand in der Svedberg'schen Zahlenreihe eine Illustration der Diffusion erkennen würde, obwohl auch hier der durchschnittliche Betrag der Konzentrationsänderung von einem gegebenen Zustand aus vollständig in Übereinstimmung mit den Regeln derselben erfolgt.

Hiermit sind wir, wenigstens im Bereich dieser Erscheinungen, zu einer vollständigen Aufklärung der ehemals für unüberbrückbar angesehenen Widersprüche zwischen der auf den Irreversibilitätsbegriff gestützten Thermodynamik und der Molekularkinetik gelangt. Wir sehen, in welchen Punkten die klassische Diffusionstheorie durch die Theorie der Brown'schen Bewegungen und der Konzentrations-Schwankungen zu ergänzen ist, und wie durch letztere die in der mikroskopischen Physik so auffallend hervortretenden Divergenzen zwischen dem — teilweise indeterministischen — Verhalten eines individuellen Systems und dem durchschnittlichen Verhalten einer Schar gleichartiger Systeme ins rechte Licht gesetzt werden.

8. Verallgemeinerungen.

Es wäre recht verlockend, diese Betrachtungen auch auf andere, als irreversibel geltende Erscheinungen zu verallgemeinern. Beispielsweise läßt sich die Formel für das Veränderlichkeitsquadrat (14) auch in der Form schreiben:

$$(32) \quad \overline{\Delta^2} = 2 \varepsilon^2 P,$$

wenn man berücksichtigt, daß $\nu = \varepsilon^2$ laut (8) gleich dem durchschnittlichen Schwankungsquadrate der Größe $(n - \nu)$ ist. Nun aber liegt es nahe, diese Überlegung auf die Wärmeleitung zu übertragen. Aus einem allgemeinen Theorem der statistischen Mechanik kann man (nach Gibbs, Einstein, De Haas-Lorentz u. a.) schließen, daß ein Körper von der Wärmekapazität c , der sich im Wärme Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, Energieschwankungen im durchschnittlichen Betrage von

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{c H T^2}{N}$$

erfährt. Für die Schwankungsgeschwindigkeit derselben dürfte somit obige Gleichung (32) gelten, wenn man einfach letzteren Ausdruck einführt und in (15) den Diffusionskoeffizienten D durch den Wärmeleitungskoeffizienten κ ersetzt¹⁾. Ebenso könnte man ganz allgemein den Begriff der Wiederkehrzeit zur Definition der Gültigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffs

¹⁾ Jene Beziehung (32) gilt auch in dem später zu besprechenden Spezialfalle eines Systems, welches Molekularschwankungen unter Einfluß einer elastischen Kraft ausführt (daher vermutlich auch in andern dissipativen Systemen, soweit Zustände in der Nähe des Gleichgewichtszustandes betrachtet werden, falls P sinngemäß mit Hilfe der zu (13) analogen Gleichung definiert wird. Bezeichnen wir mit x den in Betracht kommenden Parameter, von der Gleichgewichtslage aus gerechnet, mit Δx den Bruchteil, um welchen er sich infolge der dissipativen Kräfte (unter Vernachlässigung der Schwankungen) im Zeitraum t gegen die Gleichgewichtslage hinhöhern würde, so drückt somit die Formel

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\varepsilon^2} = 2 \frac{\Delta x}{x}$$

einen sehr allgemeinen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Größe der Schwankungen und thermodynamischen Größen aus.

benutzen, indem man sagt: $\left. \begin{array}{l} \text{Irreversibel} \\ \text{Reversibel} \end{array} \right\}$ erscheint ein Vorgang, wenn

der Anfangszustand eine im Vergleich zur Beobachtungsdauer $\left\{ \begin{array}{l} \text{lange} \\ \text{kurze} \end{array} \right\}$

Wiederkehrzeit besitzt. Für praktische Rechnungen bringt dies natürlich keinen besonderen Nutzen, da man die Wiederkehrzeit nicht allgemein und einfach zu berechnen versteht, aber vielleicht ist auch die rein begriffliche Klarstellung dieser Verhältnisse von gewissem Wert.

II. Einfluß fester Wände, äußerer oder innerer Kräfte auf die Diffusion.

1. Langsamkeit der Diffusion in Kolloiden.

Nun wollen wir zur Besprechung ganz konkreter Probleme übergehen, nämlich der von verschiedenen Seiten unternommenen Versuche zur experimentellen Erforschung der Diffusion in kolloiden Lösungen, was uns auch Gelegenheit bieten wird, unsere Ausführungen über Äquivalenz der Brown'schen Bewegungen und der Diffusionstheorie in einem wichtigen Punkte zu ergänzen, d. h. bezüglich der Grenzbedingungen an festen Wänden, sowie betreffs des Einflusses eines äußeren Kraftfeldes, nach Art des Schwerfeldes, oder innerer Molekularkräfte.

Von unserem Standpunkt aus sehen wir es als selbstverständlich an, daß Kolloide diffundieren, da ja ihre Teilchen Brown'sche Bewegungen ausführen, aber wenn von Diffusion derselben geredet wird, meint man solche Erscheinungen, bei welchen nicht die einzelnen Teilchen verfolgt werden, sondern wo sich die diffusiven Konzentrationsänderungen im großen beobachten lassen. Nun wurde bekanntlich der Mangel einer ausgesprochenen Diffusionstendenz oder vielmehr die außerordentliche Langsamkeit der betreffenden Erscheinungen seit jeher als charakteristisches Merkmal der Kolloide angesehen, und es ist tatsächlich nicht leicht, an denselben diesbezüglich exakte Messungen auszuführen. Die ersten Messungen an lyophoben Kolloiden sind wohl jene, welche Svedberg an sehr feinkörnigen Goldlösungen ausgeführt hat¹⁾. Dabei wurde

¹⁾ Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912, pp. 78 - 83.

eine durch einen (1 Proz.) Zusatz von Harnstoff beschwerte Schicht der Goldlösung mit reinem Wasser überschichtet; dann wurde die allmähliche Ausgleichung der Konzentration mittels Messung des optischen Extinktionskoeffizienten in verschiedenen Schichten verfolgt; es ergab sich für einen Kornradius $a = 1.33 \cdot 10^{-7}$ cm ein Diffusionskoeffizient $D = 1.35 \cdot 10^{-6}$, was mit der theoretischen Formel, welche $D = 1.31 \cdot 10^{-6}$ erfordert, ganz überraschend gut stimmt. Die Präzision derartiger Messungen dürfte aber nicht groß sein, da die Versuche gegen 5 Tage dauerten und unterdessen die Goldlösung bereits infolge Koagulation gewisse Veränderungen erlitt. Bei den 100 - 1000 mal langsamer diffundierenden submikroskopischen oder mikroskopischen Kolloidteilchen dürfte diese Methode kaum anwendbar sein; da müssen spezielle Methoden erdacht werden, und zwar gelingt dies dank dem Verhalten fester Wände gegenüber der Diffusion.

2. Versuche über adsorbierende Wände. Berechnung auf Grund der Brown'schen Bewegung.

Die ersten Versuche, an grobkörnigen Kolloiden derartige Diffusion nachzuweisen, sind von L. Brillouin (1912) auf Anregung Perrins unternommen worden¹⁾, und dieselben scheinen mir, obwohl das Schlußresultat problematisch ist, umso interessanter, als sie eine gewisse Verwandtschaft mit unserer später darzulegenden Koagulationstheorie aufweisen. Der Grundgedanke ist sehr einfach und sinnreich. In rein wässriger Gummiguttlösung haben die Gummigutt-Teilchen die Eigenschaft, von gläsernen Gefäßwänden beim Anstoßen abzuwallen, wogegen Perrin bemerkte, daß sie in angesäuerter oder stark (über 95 Proz.) glyzerinhaltiger Lösung an den Wänden kleben bleiben, sobald sie mit denselben in Berührung kommen²⁾. Wenn somit in glyzerinhaltiger Lösung eine Glasplatte

¹⁾ J. Perrin, La théorie du rayonnement etc., p. 212; L. Brillouin, Ann. Chim. Phys. 27, 412, 1912.

²⁾ Solche Erscheinungen kommen bei Kolloiden wohl häufig vor; vermutlich werden Rauchtellchen (R. Lorenz u. W. Eitel, loc. cit.) immer nur adsorbiert, was die Instabilität gasförmiger Kolloide erklären würde. Derartige Adsorptionsvorgänge, ebenso wie die im dritten Vortrag zu behandelnde Koagulation, tragen natürlich einen (scheinbar) irreversiblen Charakter zur Schau, in dem Sinne, wie dies vorher erörtert wurde.

eingetaucht wird, so muß sich dieselbe im Laufe der Zeit mit einer wachsenden Anzahl Gummigutt-Körnchen bedecken, während die Verarmung der angrenzenden Flüssigkeitsschichten durch Diffusion ausgeglichen wird. Die Anzahl der in gewisser Zeit angeklebten Teilchen, welche sich dann durch Abzählen der mikrophotographischen Aufnahme unter dem Mikroskop bestimmen läßt, ermöglicht somit eine Ermittlung des Diffusionskoeffizienten, und zwar meint Brillouin, daß sich hierzu die Formel für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat (5) benützen lasse, indem die eine Hälfte der Teilchen eine positive, die andere Hälfte eine negative Verschiebung erleide, somit in der Zeit t die Anzahl

$$(53) \quad M = \nu \sqrt{\frac{1}{2} D t}$$

Teilchen an der Gefäßwand kleben bleiben müßte (wenn ν die Anzahl der Teilchen pro cm^3 bedeutet). Auf diese Weise erhielt Brillouin durch Auszählen von M und ν den Wert des Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{2 M^2}{\nu^2 t},$$

was ihm durch Vergleich mit der Sutherland-Einstein'schen Formel

$$(34) \quad D = \frac{H T}{N} \frac{1}{6 \pi \mu a}$$

die Bestimmung der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl zu $N = 69 \cdot 10^{23}$ ermöglichte.

Nun ist aber jene Berechnungsmethode offenbar mangelhaft¹⁾. Man hätte nicht $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$, sondern den Durchschnittswert der absoluten Verschiebung $|\overline{\Delta x}|$ zu benützen, und überdies, was das Wichtigste ist, kommt es ja gar nicht auf die Größe der im Zeitpunkt t erreichten Verschiebung an, sondern auch auf alle Verschiebungen in der Zwischenzeit. Es kommen auch solche Teilchen vor, welche zwar zu der Zeit t sich in der Anfangslage befinden, aber in der Zwischenzeit eine so große Elongation durchgemacht haben, daß sie mit der Wand in Berührung gekommen sind. Befinden sich

¹⁾ Vgl. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263, 1915 [p. 422 de ce Volume. Ed.].

also anfänglich νdx Teilchen in der Entfernung $x \dots x + dx$ von der Wand, so werden hiervon im Zeitraum t diejenigen an derselben haften bleiben, welche im freien Medium in jenem Zeitraum irgend einmal eine größere maximale Elongation als x erreicht hätten. Oder anders ausgedrückt: Bezeichnen wir mit $W(x)dt$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein anfangs im Nullpunkt befindliches Teilchen die positive Verschiebung x zum ersten Male im Zeitraum $t \dots t + dt$ erleide, so wird die durchschnittliche Gesamtzahl der Teilchen, welche aus einer in X unendlich ausgedehnten, anfänglich gleichmäßig konzentrierten Flüssigkeitssäule in jenem Zeitraum an die Flächeneinheit der Wand $x = 0$ stoßen, betragen:

$$(35) \quad N dt = \nu dt \int_0^{\infty} W(x) dx.$$

Es handelt sich also darum, die Wahrscheinlichkeit $W(x)$ zu ermitteln, daß ein Teilchen bis zu der Zeit t immer nur kleinere Elongationen als x aufweise und erst im darauffolgenden Intervalle dt die Verschiebung x (oder eine größere) erleide. Um den mikroskopischen Vorgängen Rechnung zu tragen, können wir gemäß dem, was früher über die Entstehung der Brown'schen Bewegung gesagt war, uns jedes Teilchen in Zeitintervallen τ mit gleicher Wahrscheinlichkeit eine positive oder negative Verschiebung δ ausführend denken. So lassen sich nun die Wahrscheinlichkeiten a_{nm} , daß die positive Verschiebung um n Einheiten zum ersten Male beim m -ten „Wurf“ auftrete, durch sukzessive Berechnung ermitteln, indem man z. B. für $n = 2$ das leicht verständliche Schema ansetzt:

$n =$	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2
$m = 0$						1		
1					$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	
2			$\frac{1}{4}$		$\frac{2}{4}$		$\frac{1}{4}$	
3			$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$		$\frac{1}{8}$	
4		$\frac{1}{16}$	$\frac{4}{16}$	$\frac{6}{16}$	$\frac{6}{16}$		$\frac{4}{16}$	$\frac{1}{16}$
5		$\frac{1}{32}$	$\frac{5}{32}$	$\frac{9}{32}$	$\frac{6}{32}$		$\frac{5}{32}$	$\frac{1}{32}$
6	$\frac{1}{64}$	$\frac{6}{64}$	$\frac{15}{64}$	$\frac{20}{64}$	$\frac{15}{64}$	$\frac{6}{64}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{5}{64}$
					usw.			

Berechnet man nun die fettgedruckten Brüche für sukzessive m - und n Werte, so erhält man für die in Rede stehenden Wahrscheinlichkeiten a_{nm} das Schema:

n	1	2	3	4	5	6	7
$m=1$	$\frac{1}{2}$						
2		$\frac{1}{4}$					
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{1}{8}$				
4		$\frac{9}{16}$		$\frac{1}{16}$			
5	$\frac{9}{32}$		$\frac{8}{32}$		$\frac{1}{32}$		
6		$\frac{6}{16}$		$\frac{4}{16}$		$\frac{1}{16}$	
7	$\frac{5}{128}$		$\frac{9}{128}$		$\frac{5}{128}$		$\frac{1}{128}$

Das allgemeine Bildungsgesetz dieser Koeffizienten a_{nm} ergibt sich leicht, wenn man bemerkt, daß sie zu den betreffenden Binomialkoeffizienten in einfacher Beziehung stehen. Es gilt nämlich:

$$(36) \quad a_{nm} = \frac{n}{2^m m} \binom{m}{\frac{1}{2}(m-n)}$$

und dieser Ausdruck läßt sich für große n, m in derselben Art approximieren, wie das bei Ableitung der Brown'schen Bewegung geschah; es ist a_{nm} gleich Null, falls $(m-n)$ ungeradzahlig ist, und gleich

$$\lim a_{nm} = \sqrt{\frac{2}{\pi m}} \frac{n}{m} e^{-\frac{n^2}{2m}},$$

falls $(m-n)$ gerade ist; wird also

$$n = \frac{x}{\delta}, \quad m = \frac{t}{\tau}, \quad D = \frac{\delta^2}{2\tau}$$

gesetzt, so erhält man durch den Grenzübergang für die gesuchte Wahrscheinlichkeit:

$$(37) \quad W(x)dt = \lim a_{nm} \frac{dt}{2\tau} = \frac{x e^{-\frac{x^2}{4D\tau}}}{2\sqrt{\pi D\tau}} dt.$$

Nach dieser Formel hätte man also die Wahrscheinlichkeit zu be-

rechnen, daß ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen infolge seiner Molekularbewegung zum erstenmal im Zeitraum $t \dots t+dt$ die Abszisse x überschreite, und eine ähnliche, nur durch Berücksichtigung der superponierten Schwerkraftbewegung verallgemeinerte Formel ist bei der exakten Berechnung der bekannten Ehrenhaft-Millikan'schen Versuche über Elektronenladung anzuwenden ¹⁾.

Zu unserer Aufgabe zurückkehrend, sehen wir also, daß die Anzahl der im Zeitraum $t \dots t+dt$ an der Wand anklebenden Teilchen gegeben ist durch:

$$(38) \quad N dt = \frac{v dt}{2\sqrt{\pi D t^3}} \int_0^\infty x e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = v \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt$$

und die Gesamtzahl der bis zum Zeitpunkt t daran haften gebliebenen ist:

$$(39) \quad M = v \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = \frac{2v\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}$$

was also ein im Verhältnis $2\sqrt{2/\pi}$ größeres Resultat gibt als Brillouins Berechnung (33). Aus den Versuchen dieses Forschers würde also für D ein im Verhältnis $\frac{1}{4}\pi$ zu kleiner Wert von D folgen und dementsprechend ein vollständig falscher Wert für die Loschmidt'sche Zahl ($N=176 \cdot 10^{22}$). Das zeigt, daß jene Methode noch an einem prinzipiellen Fehler leiden muß.

Die Aufklärung dieses Widerspruchs scheint mir recht einfach. Es zeigt sich eben, daß die Voraussetzung, daß ein jedes an die Wand stoßende Teilchen an derselben sofort haften bleibe, bei jenen Versuchen nicht zutreffend war. Experimentell läßt sie sich ja direkt nicht beweisen, da es nicht möglich ist zu konstatieren, ob die Teilchen wirklich schon beim ersten Anstoß an der Wand haften bleiben, oder ob sie durchschnittlich mehrere Male anstoßen müssen, bevor ein Festhaften erfolgt. Falls letzteres der Fall ist, erklärt sich die Verminderung der beobachteten Zahl der anhaftenden Teilchen ohne weiteres. Der physikalische Grund des Haftens dürfte, aus elektroosmotischen Erscheinungen zu schließen, darin liegen, daß die elektrische Doppelschicht, an der Oberfläche

¹⁾ H. Fletcher, Phys. Rev. 33, 81, 1911; E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. 16, 289, 1915; Smoluchowski, ibidem, p. 318, 1915 [v. ci-dessus, p. 477. Ed.].

der Wand und der Teilchen, welche sonst sozusagen wie ein elastisches Polster wirkt, infolge des Glycerin- oder Elektrolytzusatzes verschwindet, so daß die kapillaren Anziehungskräfte zur Wirkung kommen (oder vielleicht sogar spezielle Anziehungskräfte entstehen). Es wäre also wohl zu erwarten, daß ein sofortiges Haftenbleiben erfolgt, falls die Wand vollständig entladen ist, wie dies bei starkem Elektrolytzusatz stattfindet; ob dies aber bei jenen Versuchen der Fall war, ist ganz unbekannt¹⁾. So sinnreich also auch jene Methode ist, scheint sie praktisch zur Gewinnung zuverlässiger Resultate nicht geeignet zu sein.

3. Berechnung mit Hilfe der Diffusionstheorie.

Jetzt wollen wir aber noch der mathematischen Seite der Untersuchung unser Augenmerk zuwenden. Kann man nicht auch hier in irgendeiner Form die makroskopische Diffusionstheorie anwenden, anstatt auf den mikroskopischen Mechanismus der Brown'schen Verschiebungen zurückzugehen? Offenbar erfordert dies nur, daß man die Eigenschaft der die Teilchen adsorbierenden Wand mathematisch ausdrücke, und zwar genügt hierzu die Grenzbedingung, daß die Teilchenkonzentration an der Wand fortwährend gleich Null erhalten werde²⁾.

Tatsächlich lassen sich unsere früheren Formeln in einfacher Weise wiederfinden, wenn man die Lösung der Aufgabe kennt, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche zur Zeit $t = 0$ von $x = 0$ bis $x = \infty$ die gleichförmige Konzentration $u = v$ besaß und welche, außer der Differentialgleichung für Diffusion:

$$(40) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

¹⁾ Auch kann unsere Rechnung nur dann Gültigkeit beanspruchen, falls die Anzahl der anklebenden Teilchen so gering ist, daß sie sich gegenseitig nicht behindern. Übrigens wäre, genau genommen, auch die scheinbare Vermehrung des Zähigkeitswiderstandes in unmittelbarer Nähe der Wand als Korrektur bei der Rechnung einzuführen.

²⁾ Da die „Geschwindigkeit“ der Brown'schen Bewegung für unendlich kleine Distanzen unendlich groß ist, muß jene Eigenschaft der Wand eine vollständige Entfernung aller Teilchen aus einer unendlich dünnen Schicht bewirken.

die Grenzbedingung $u = 0$ für $x = 0$ zu allen Zeiten $t > 0$ erfüllt. Diese Lösung lautet bekanntlich:

$$(41) \quad u = \frac{2v}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}} e^{-y^2} dy$$

und daraus folgt für die im Zeitraum $t \dots t + dt$ an der Wand $x = 0$ ausgeschiedene Substanzmenge:

$$N dt = D \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0} dt = v \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt$$

also dieselbe Formel (38), wie nach der früheren Rechnungsmethode.

In analoger Weise ließe sich auch unsere Formel (37) wiederfinden, wenn man berücksichtigt, daß

$$(42) \quad u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right]$$

die sogen. Hauptlösung der Diffusionsgleichung unter der Nebenbedingung $u = 0$ für $x = 0$ ist, welche das allmähliche Diffundieren einer anfangs im Punkte x_0 angehäuften Substanz vorstellt, vorausgesetzt, daß die Wand $x = 0$ die Eigenschaft habe, jene Substanz vollkommen zu adsorbieren. Die an der Wand ausgeschiedene Substanzmenge

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

ergibt sich dann ganz in Übereinstimmung mit (37). Also läßt sich auch hier die durchschnittliche Wirkung, welche aus den Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen, vereint mit der adsorbierenden Wirkung der festen Wand, resultiert, nach der Diffusionstheorie berechnen, und zwar indem man die Grenzbedingung einführt, daß die Teilchenkonzentration an der festen Wand fortwährend Null sei. Das scheint ja sehr plausibel zu sein, wenn man sich den Mechanismus der Diffusion vor Augen hält, und wir werden wohl berechtigt sein, dieselbe Berechnungsmethode bei beliebiger Gestalt der Wandfläche anzuwenden.

Daran wollen wir gleich eine gewisse Anwendung dieser Überlegungen knüpfen, welche uns später, bei Entwicklung der Koa-

gulationstheorie nützlich sein wird. Stellen wir uns nämlich die Aufgabe, in ganz analoger Weise die Anzahl Teilchen zu berechnen, welche bis zur Zeit t an einer vollkommen adsorbierenden Kugelfläche vom Radius R haften bleiben würden. Da handelt es sich offenbar nur darum, die Lösung der Diffusionsgleichung mit den Nebenbedingungen:

1. $u = c$ für: $t = 0$ und $r > R$
2. $u = 0$ für: $r = R$ und $t > 0$

zu finden. Da die Konzentration u offenbar nur vom Radius und von der Zeit abhängt, kann die Lösung mittels bekannter Methoden bewerkstelligt werden, indem die Differentialgleichung die Form annimmt:

$$(43) \quad \frac{\partial(ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(ru)}{\partial r^2}$$

somit auf Grund der Analogie mit der linearen Wärmeleitung in der Form

$$(44) \quad u = c \left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right]$$

gelöst werden kann; es läßt sich ganz einfach a posteriori die Tatsache verifizieren, daß hierdurch die Differentialgleichung (43), wie auch die Grenzbedingungen erfüllt werden. Daraus folgt für die Menge der sich in der Zeit $t \dots t + dt$ durch Diffusion an der Kugelfläche R ausscheidenden Substanz:

$$(45) \quad J dt = 4\pi DR^2 \frac{\partial u}{\partial r} \Big|_{r=R} dt = 4\pi DRc \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] dt$$

und für die Menge, welche von Anfang bis zur Zeit t abgeschieden wurde:

$$(46) \quad M = \int_0^t J dt = 4\pi DRc \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right].$$

Diese Formeln sind einerseits für die Fälle gewöhnlicher, sagen wir „klassischer“ Diffusion verwendbar, wie beispielsweise Ausscheidung von übersättigtem Wasserdampf an kugelförmigen Kondensationskernen, andererseits für Beispiele, wo es sich um das

Absetzen von Kolloidteilchen aus einer anfangs homogenen Lösung an einer adsorbierenden Kugelfläche handelt, und zwar geben sie im letzteren Falle die durchschnittliche Anzahl der betreffenden Teilchen an, um welche die wirkliche Anzahl in zufälliger Weise herumschwanken wird.

4. Reflektierende Wand.

Kehren wir nun wieder zur Frage nach der experimentellen Meßbarkeit der Diffusion an grob dispersen Kolloiden zurück. Da ist nun außer Brillouins Arbeit eine sehr schöne Untersuchung Westgrens¹⁾ zu nennen, in welcher wiederum von festen Wänden, aber nicht von adsorbierenden, sondern von reflektierenden Gebrauch gemacht wird. Dies entspricht dem normalen Verhalten einer kolloiden Lösung, deren Teilchen im allgemeinen, solange die elektrische Doppelschicht wirksam ist, keine Tendenz haben, an den Wänden zu kleben. Die mathematische Theorie derartiger Fälle ist ganz analog dem vorhergehenden Falle; wir können wiederum die Diffusionstheorie zur Berechnung der Verteilung benutzen, nur müssen wir die Grenzbedingung einführen, daß die reflektierende Wand keine Substanz durchläßt; also muß für dieselbe gelten:

$$\frac{\partial u}{\partial N} = 0.$$

Nehmen wir beispielsweise an, die Ebene $x = 0$ wirke als reflektierende Wand, so läßt sich die Verteilung zur Zeit t auf Grund des bekannten Reflexionsprinzips durch Superposition von symmetrisch zur Wand gelegenen Quellen konstruieren; war die Anfangsverteilung durch eine Funktion $u = \varphi(x)$ gegeben, so resultiert daraus nach Analogie mit (3):

$$(47) \quad u = \int_0^\infty \varphi(x_0) [W(x_0, x) + W(-x_0, x)] dx_0.$$

Westgrens Anordnung erfordert aber keine derartigen Rechnungen. Er konzentrierte die Teilchen sämtlich an der Ebene $x = 0$ (und zwar dadurch, daß die betreffende mikroskopische Kammer in passender Weise auf einer Zentrifuge befestigt und eine Zeitlang

¹⁾ A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 63, 1914.

der Wirkung der Zentrifugalkraft ausgesetzt wurde) und beobachtete dann das allmähliche Wegdiffundieren derselben. Da für die Teilchen in diesem Falle offenbar die verdoppelte gewöhnliche Brown'sche Bewegungsformel gelten muß:

$$W(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{Dt}} dx,$$

so läßt sich der Diffusionskoeffizient D aus den zur Zeit t in zwei Abständen x_1, x_2 gemessenen Teilchenzahlen ν_1, ν_2 berechnen:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t(\log \nu_1 - \log \nu_2)}.$$

So ergaben sich für verschiedene Gold- und Selensole Werte des Diffusionskoeffizienten von 3.6 bis $5.8 \cdot 10^{-8}$, und durch gleichzeitige Bestimmung der Teilchendurchmesser ($65-133 \mu\mu$) mittels der Stokes'schen Formel oder mit Hilfe der Beobachtung des Sedimentations-Gleichgewichts wurde nachgewiesen, daß die Formel (34) sich mit diesen Werten in bester Übereinstimmung befand.

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint diese Methode ganz einwandfrei und sie bietet auch den Vorteil, daß sie im Prinzip auf jede Art von Systemen mit sedimentierenden Teilchen anwendbar ist, welchem nur der Nachteil einer etwas größeren experimentellen Komplikation — im Vergleich mit Brillouin's Methode — gegenübersteht.

5. Modifikation der Brown'schen Bewegung durch äußere Kräfte, insbesondere die Schwerkraft.

Außer dem Verhalten der adsorbierenden oder reflektierenden Wände ist noch ein weiterer Faktor für die Praxis von großer Wichtigkeit: der Einfluß der Schwerkraft, und diesen wollen wir nun näher betrachten. Die Sache ist sehr einfach, wenn es sich nur um die Aufgabe handelt, die stationäre Gleichgewichtsverteilung eines Kolloids über dem (reflektierenden) Gefäßboden zu finden. Wie seinerzeit Einstein und ich bemerkt haben, muß das sog. Sedimentations-Gleichgewicht dem Exponentialgesetz der Aerostatik¹⁾ Genüge leisten, was später durch die schönen Versuche

¹⁾ Dabei ist aber der Auftrieb seitens des umgebenden Mediums (von der Dichte ρ_0) zu berücksichtigen, welcher im Falle der Aerostatik nur eine unbe-

Perrin's und dessen Mitarbeiter bestätigt und zur Ausarbeitung einer sehr präzisen Bestimmungsmethode der Loschmidt'schen Zahl benutzt wurde; es muß nämlich gelten:

$$(48) \quad \nu = \nu_0 e^{-\frac{N}{H} \frac{4\pi}{3} a^3 \rho (\rho - \rho_0)}$$

(wo a den Teilchenradius, $(\rho - \rho_0)$ den Dichteunterschied der Teilchensubstanz gegenüber der Flüssigkeit bedeutet).

Will man aber die ganze Erscheinung gründlich verstehen, so muß man die mikroskopische Analyse des Vorgangs ausführen, d. h. man muß untersuchen, in welcher Weise die Bewegungen der einzelnen Teilchen infolge der Schwerkraft und der Gegenwart des Gefäßbodens modifiziert werden, was eine wesentlich schwierigere Aufgabe¹⁾ ist.

Würde nur die konstante Schwerkraft ins Spiel kommen, ohne daß eine Begrenzung des Raumes zu berücksichtigen wäre, so würde die Lösung einfach daraus folgen, daß die Schwerkraft eine konstante, fortschreitende Bewegung (mit der Geschwindigkeit c) hervorruft, welche sich über die Brown'sche Bewegung (1) superponiert:

$$(49) \quad W(x, x_0, t) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0-ct)^2}{4Dt}} dx,$$

so daß an Stelle der Ausgangsabszisse x_0 die Größe $x_0 - ct$ auftritt. Das mittlere Verschiebungsquadrat ist in diesem Falle:

$$(x - x_0)^2 = 2Dt + (ct)^2$$

und man sieht, daß für genügend kurze Zeiten das zweite Glied im Verhältnis zum ersten verschwindet. Da die Verschiebungs-Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung anfangs unendlich groß ist, versteht man auch unmittelbar, ohne Rechnung, daß die Bewegung anfangs rein „Brownisch“ erfolgt, und daß sich erst im Laufe der Zeit die allmähliche Verschiebung infolge der Schwerkraft be-

deutende — der Benützung des van der Waals'schen ($v - b$) anstatt v entsprechende — Korrektur liefern würde. A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 376, 1906; Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21, 756, 1906 [Vol. I. p. 515. Ed.]; J. Perrin, loc. cit., p. 557; außerdem C. R. 158, 1168, 1914; B. Iljin, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 366, 1914; A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Akad. 9, Nr. 5 (1913); R. Costantin, C. R. 158, 1171, 1914, 1914.

¹⁾ Vgl. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 48, 1103, 1915 [p. 492 de ce Volume Ed.].

merkbar macht. Infolgedessen kommen wir zu der physikalisch evidenten Schlußfolgerung, daß auch im Falle variabler Kräfte für genügend kurze Zeiten das Superpositions-Prinzip gelten muß, und dies ermöglicht uns die Verallgemeinerung der Theorie der Diffusion für den Fall, daß die betreffenden Teilchen von irgendwelchen Kräften beeinflußt werden.

Haben wir es mit Teilchen zu tun, welche unter Einfluß einer Kraft $f(x)$ die durchschnittliche Geschwindigkeit $\beta f(x)$ erlangen, so resultiert die Teilchenmenge, welche durch die Flächeneinheit eines Querschnittes x hindurchströmt, aus Superposition jener konstanten Wanderung und der Diffusionsströmung; sie beträgt also:

$$-D \frac{\partial u}{\partial x} + \beta u f(x)$$

und daraus erhält man die Differentialgleichung für u :

$$(50) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial}{\partial x} [u f(x)].$$

Dieselbe definiert die Verteilung einer diffundierenden Substanz, welche unter Einfluß einer äußeren Kraft $f(x)$ steht. Andererseits können wir sie im Sinne des Äquivalenzprinzips auf ein einzelnes Kolloidteilchen beziehen und dadurch die relative Häufigkeit u der verschiedenen Lagen desselben bestimmen, d. h. wir erhalten die betreffende Verallgemeinerung der Brown'schen Bewegungsformel. Eine Probe können wir sofort ausführen, da ich für einen Spezialfall, d. i. unter Annahme einer das Teilchen in die Ruhelage zurücktreibenden elastischen Kraft die betreffende Wahrscheinlichkeitsfunktion auf direktem synthetischen Wege ermittelt habe¹⁾. Es ist dies jenes Beispiel, welches ich in dem Göttinger Vortrag vor drei Jahren besprochen hatte:

$$(51) \quad W(x, x_0, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D(1 - e^{-2\gamma t})}} e^{-\frac{\gamma(x-x_0 e^{-\gamma t})^2}{2D(1 - e^{-2\gamma t})}}.$$

Tatsächlich verifiziert man mittels direkter Rechnung leicht, daß diese Funktion die Differentialgleichung (50) unter der Annahme:

$$\beta f(x) = -\gamma x$$

¹⁾ Smoluchowski, Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie 1913, p. 418; Vorträge üb. kinet. Theorie usw. p. 106 [pp. 252 et 361 du présent Volume. Ed].

erfüllt. Ebenso würde auch für andere Kraftgesetze $f(x)$ jene Differentialgleichung das beste Mittel zur Auffindung der betreffenden molekularen Bewegungsformel darstellen, jedenfalls ein weit einfacheres, als der früher von mir angewendete synthetische Weg, welcher in komplizierteren Fällen offenbar ungangbar ist.

6. Übergang zur Sedimentationsverteilung, Widerspruch mit dem üblichen Entropiebegriff.

Kehren wir nun zu unserer speziellen Aufgabe zurück, so haben wir das Glied $-\beta f(x)$ durch die konstante, der Schwerkraft entsprechende Fallgeschwindigkeit c zu ersetzen:

$$(52) \quad \frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + c \frac{\partial W}{\partial x},$$

während die Wirkung des Gefäßbodens $x=0$ offenbar darin besteht, die Substanzströmung in jenem Querschnitt gleich Null zu machen:

$$D \frac{\partial W}{\partial x} + cW = 0 \quad \text{für } x=0.$$

Man kann nun diese Aufgabe mittels einer einfachen Transformation auf eine mathematisch einfachere reduzieren, wenn man bemerkt, daß die Annahme:

$$(53) \quad W = U e^{-\frac{c}{2D}(x-x_0) - \frac{ct}{4D}}$$

die obige Gleichung (52) erfüllt, falls die Funktion U so gewählt wird, daß

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

ist. Den Grenzbedingungen für $x=0$:

$$a) \quad W=0 \quad b) \quad \frac{\partial W}{\partial x}=0 \quad c) \quad \frac{\partial W}{\partial x} + hW=0$$

entsprechen hierbei die Bedingungen:

$$a) \quad U=0 \quad b) \quad U - \frac{2D}{c} \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \quad c) \quad \left(h - \frac{c}{2D}\right) U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0.$$

Auf diese Weise wird also die Aufgabe auf die anderweitig be-

kannten Lösungen der Wärmeleitungsgleichung reduziert, und man erhält so die unserem Falle angepaßte Hauptlösung:

$$(54) \quad W(x, x_0, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{ct}{4D}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x+x_0}{2\sqrt{Dt}} - \frac{ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz.$$

Es stellt dieses $W(x, x_0, t)dx$ somit die Wahrscheinlichkeit dar, daß ein Teilchen, welches zu Anfang der Zeit sich im Punkte x_0 befand, zur Zeit t sich im Gebiete $x \dots x + dx$ aufhalte. Die Formel ist weit komplizierter, als die gewöhnliche Formel der Brown'schen Bewegung, aber man kann ihre Bedeutung an der Hand der graphischen Darstellung (Fig 2) erkennen, welche die Kurven W

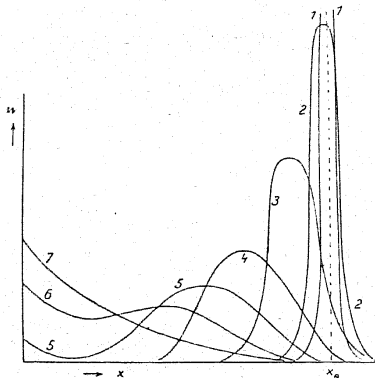


Fig. 2.

für ein gegebenes x_0 (und zwar relativ große Entfernung vom Gefäßboden) und für verschiedene t -Werte versinnlicht.

Stellen wir uns vor, daß eine größere Anzahl Teilchen zur Zeit Null vom Punkte x_0 ausgeht, so ist deren Bewegung im ersten Moment (1, 2) identisch mit der gewöhnlichen Brown'schen Bewegung. Mit der Zeit (3, 4, 5) macht sich die Wirkung der Schwer-

kraft in der mit konstanter Geschwindigkeit c fortschreitenden Verschiebung des Punktes der maximalen Dichte fühlbar, indem sich der Teilchen-Schwarm gleichzeitig infolge der diffusiven Bewegungen seitlich immer mehr ausbreitet. Gelangt er in genügende Nähe des festen Gefäßbodens, so macht sich eine Rückstauung (5, 6) an demselben bemerkbar, welche immer zunimmt, bis schließlich im Laufe langer Zeiten die dem Sedimentations-Gleichgewicht entsprechende exponentielle Verteilung:

$$(55) \quad W(x, x_0, t) = \frac{c}{D} e^{-\frac{cx}{D}}$$

erreicht wird. Das scheint mir eben das Interessanteste an diesem Beispiel, daß es diese drei verschiedenen Stadien der Bewegung als Grenzfälle einer Formel (54) umfaßt.

Die Sedimentations-Verteilung (55) muß natürlich mit der schon erwähnten aerostatischen Verteilungsformel (48) identisch sein, und da die Fallgeschwindigkeit

$$c = \frac{2}{9} \frac{a^2(\rho - \rho_0)g}{\mu}$$

beträgt, so resultiert aus der Vergleichung der Exponenten die bekannte, schon mehrmals erwähnte Formel (34) für den Koeffizienten der Brown'schen Bewegung:

$$D = \frac{HT}{N} \frac{1}{6\pi\mu a}.$$

Diese Methode der Ableitung bietet gegenüber mancher anderen den Vorteil, daß man nicht die Gültigkeit der Stokes'schen Widerstandsformel für die Brown'schen Zickzackbewegungen voraussetzen braucht, sondern sich auf die, z. B. von Perrin experimentell nachgewiesene Tatsache stützen kann, daß dieselbe für die Fallbewegung gültig ist. Am einfachsten folgt jene Berechnung schon daraus, daß die Formel (48), unter Einführung jenes c -Wertes, der Gleichung

$$D \frac{\partial v}{\partial x} + vc = 0$$

genügen muß. (Vgl. Einsteins Ableitung).

Im übrigen illustriert dieses Beispiel besonders klar die Unzu-

länglichkeit des üblichen Entropiebegriffes bei Anwendung auf derartige Erscheinungen. Für ein schweres Teilchen ist natürlich der Gefäßboden die Lage, welche sich durch maximale Entropie des aus dem Teilchen und dem umgebenden Medium bestehenden Systems auszeichnet, und der Thermodynamiker würde erwarten, daß diese Lage von dem durch dissipative Reibungskräfte beeinflussten Teilchen schließlich aufgesucht würde. In Wirklichkeit zeichnet sich zwar die niedrigste Lage für lange Zeiträume tatsächlich [gemäß (55)] durch maximale Wahrscheinlichkeit aus; wegen der einseitigen Begrenzung entspricht dieselbe jedoch durchaus nicht dem durchschnittlichen Aufenthaltsort des Teilchens. Als durchschnittlicher Wert der innerhalb langer Zeiten von dem Teilchen einge-

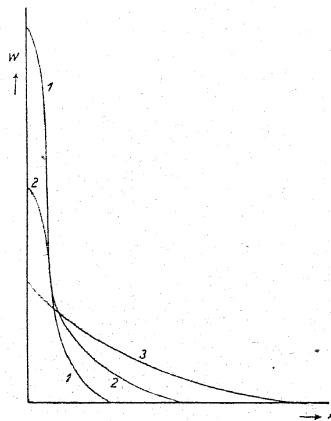


Fig. 3.

genommenen Abstände vom Gefäßboden resultiert aus jener Gleichung die Größe:

$$(56) \quad \bar{x} = \frac{c}{D} \int_0^{\infty} x e^{-\frac{cx}{D}} dx = \frac{D}{c},$$

welche man vielleicht kurz: „Dicke der Sedimentationsschicht“ nennen könnte. Selbst wenn ein Teilchen auf irgendeine Weise zum Gefäßboden gebracht und dort losgelassen wird, steigt es im allge-

meinen, entgegen der Schwere, eine Strecke von selbst empor, und zwar gemäß der aus (54) für $x_0 = 0$ folgenden Formel:

$$(57) \quad W(x, 0, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x+ct)^2}{4Dt}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_0^{\infty} e^{-s^2} ds$$

deren Werte für wachsende Zeiten t durch die Kurven 1, 2, 3, 4 der Fig. 3 versinnlicht werden.

Der durchschnittliche Arbeitsbetrag, welchen ein solches Teilchen von selbst, also im Widerspruch mit dem II. Hauptsatze, auf Kosten der Umgebungswärme leistet, beträgt also ¹⁾

$$\bar{A} = \frac{1}{2} a^2 \pi (\rho - \rho_0) g \bar{x} = \frac{H T}{N}.$$

Somit nimmt die Entropie durchschnittlich um den Wert $\frac{H}{N}$, im Vergleich mit der Maximalentropie, ab:

$$(58) \quad \bar{S} = S_m - \frac{H}{N}.$$

Es erscheint mir übrigens ganz selbstverständlich, daß der durchschnittliche Entropiewert im stationären Gleichgewichtszustand geringer sein muß als der Maximalwert, und zwar eben darum, weil der Durchschnitt auch weniger wahrscheinliche Zustände umfaßt, welche eine geringere Entropie als der Maximalwert besitzen.

In jedem Punkte, mit Ausnahme der untersten Lage am Boden, ist ein momentanes Fallen des Teilchens wahrscheinlicher als ein Steigen; aber für längere Zeiträume wird in der untersten Schicht (unter D/c) infolge der Reflexionen am Boden eine Steigung wahrscheinlicher gemacht, während bei größeren Anfangsabständen umgekehrt „fast immer“ eine Senkung eintritt. Die Tendenz zur Abnahme der Entropie im Bereich der Sedimentationsschicht x kompensiert sich mit der Tendenz zum Wachsen in größerem Abstände, so daß im Laufe langer Zeiten durchschnittliche Stationarität resultiert. Natürlich wird es im Laufe der Zeit auch vor-

¹⁾ Trotzdem ist ein (automatisches) Perpetuum mobile unmöglich. Vgl. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, 1069, 1912; Vorträge üb. kinet. Theorie usw. p. 117 ff.; Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie 1915, p. 164 [pp. 226, 361 et 462 du présent Volume. Ed.].

kommen, daß das Teilchen von selbst beliebig hoch emporsteigt, also die Entropie beliebig abnimmt¹⁾. Wir könnten auch leicht die Wiederkehrzeit für irgendeine Anfangslage in dem früher eingeführten Sinne berechnen, wenn wir, mit Rücksicht darauf, daß wir es hier mit einem kontinuierlich variablen Parameter x zu tun haben, gewisse naheliegende Modifikationen einführen. Doch wollen wir von der Ausführung der Rechnungen absehen, da wir die Art der Resultate, die enormen Größenunterschiede der Wiederkehrzeiten, nach Analogie mit dem früher Gesagten vorhersehen können, und diesbezügliche quantitative Experimente nicht vorliegen.

7. Vorschläge betreffs experimenteller Anwendung.

Nebenbei bemerkt, wären messende Versuche über die den traditionellen thermodynamischen Anschauungen so widerstrebende Erscheinung der Fig. 3 ganz leicht anzustellen: man braucht nur die Kolloidteilchen nach Westgrens Methode mittels Zentrifugierens gegen die eine Wand einer Küvette zu treiben und dann die Verbreitung der Teilchen zu studieren, sobald die Küvette so aufgestellt ist, daß jene Wand zu unterst liegt.

In anderer Weise sind derartige Erscheinungen häufig verwirklicht worden: bei Versuchen über reversible Kolloide, nach Art des kolloiden Schwefels, bei welchen geringe Elektrolytzusätze oder Temperaturänderungen eine Koagulation bewirken, während die entgegengesetzte Operation das Koagulum in Einzelteilchen auflöst, welche der Schwere entgegen aufsteigen, d. h. „in Lösung“ gehen.

Bekanntlich hat Perrin auf die Untersuchung des Sedimentationsgleichgewichts (48) seine genaueste Methode zur Bestimmung der Zahl N gegründet, welche nur die Ausführung zweier relativ einfacher Messungen erfordert: 1. Ermittlung der Höhe x , in wel-

¹⁾ So steht die Sache, falls man an der üblichen (Boltzmann'schen) Auffassung der Entropie als einer für den augenblicklichen Zustand des individuellen Systems charakteristischen Größe festhält. Auch der Durchschnittswert für eine Schar analoger Systeme, welche von makroskopisch äquivalenten Anfangszuständen x_0 ausgehen, würde eine Zu- oder Abnahme, entsprechend den beiden Fällen der Fig. 2 und 3, aufweisen. Dagegen wären Durchschnittswerte für kanonische Scharen (entsprechend der Gibbs'schen Auffassung der Entropie) überhaupt zeitlich unveränderlich.

cher eine Abnahme der Zahl der Kolloidteilchen auf $\frac{1}{e}$ erfolgt.

2. Ermittlung des Teilchenradius. Merkwürdig bleibt bei diesen, mit großem experimentellen Geschick ausgeführten Untersuchungen immerhin eine gewisse Divergenz des Schlußresultats. $N = 68 \cdot 2 \cdot 10^{22}$, gegenüber dem aus den Millikan'schen Messungen folgenden Werte $N = 60 \cdot 6 \cdot 10^{22}$, wieweil letzterer auch durch andere Erscheinungen (Strahlung, Radioaktivität) gestützt wird. Wie dieser Widerspruch zu lösen ist, wage ich nicht zu entscheiden, doch möchte ich auf eine Hauptschwierigkeit der Perrin'schen Methode hinweisen, die Herstellung einer vollkommen gleichkörnigen Suspension. Auf inhomogene Lösungen ist die Verteilungsformel (48) nicht ohne weiteres anwendbar, und obwohl Perrin auf die Fraktionierung seiner Gummigutt-Lösungen größte Sorgfalt verwendet hat, ist es doch schwer, diesbezügliche Einwände vollständig zu entkräften.

Darum möchte ich eine Modifikation dieser Versuche vorschlagen, welche diese Schwierigkeiten vollständig vermeidet, d. i. die systematische Beobachtung eines einzelnen Teilchens. Würde man die sukzessiven Entfernungen desselben vom Gefäßboden in äquidistanten Zeitintervallen (während langer Zeitstrecken) bestimmen, so würde dieses statistische Material genau der Verteilung einer sedimentierten und zwar gleichkörnigen Suspension entsprechen; andererseits ließe sich an demselben Teilchen, mit Hilfe von (54) oder auch mit Hilfe eigener Versuche mit größeren x_0 , die Fallgeschwindigkeit c ermitteln, so daß man von jeder Unsicherheit in bezug auf Homogenität der Lösung frei wäre. Gleichzeitig wäre auch eine weitere, unumgänglich nötige Bedingung erfüllt, falls nur ein einziges Teilchen vorhanden ist; man hätte es sicher mit einer verdünnten Lösung zu tun. Eine solche Messungsmethode würde in gewissem Sinne einen analogen Fortschritt bedeuten, wie die Ehrenhaft-Millikan'schen Versuche über Elektronenladung gegenüber den J. J. Thomson'schen.

8. Einfluß innerer Kräfte in konzentrierten Lösungen.

Der soeben erwähnte Umstand erfordert noch eine nähere Er-
wägung mit Rücksicht auf die vorher besprochene Äquivalenz der uns interessierenden Gruppe von Phänomenen. Wie früher betont

wurde, gelten alle unsere Überlegungen nur für verdünnte Lösungen, d. i. falls die Teilchen durchschnittlich so weit voneinander entfernt sind, daß sie gegenseitig keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben und sich unabhängig voneinander bewegen oder, wie wir auch sagen können, falls ihr osmotischer Druck dem Boyle-van't-Hoff'schen Gesetz Genüge leistet. In konzentrierten Lösungen müssen aber Abweichungen von diesem Verhalten auftreten, und zwar schon wegen des Eigenvolums der Teilchen, aber außerdem auch falls dieselben gewisse Anziehungs- oder Abstoßungs-Sphären besitzen. Und zwar müssen derartige Abweichungen bei allen jenen, ursächlich miteinander verbundenen Vorgängen in gleicher Art auftreten. Kommen nur Abstoßungskräfte oder das Eigenvolum der Teilchen zur Geltung, so wird die osmotische Kompressibilität der konzentrierten Lösung im Vergleich mit dem Boyle'schen Gesetz verringert sein, wie das ja der bekannte Virialsatz der Gastheorie näher nachweist. Gleichzeitig muß, wie ich seinerzeit nachgewiesen habe ¹⁾, damit eine Verringerung der Konzentrationsschwankungen parallel gehen, im Sinne der Gleichung:

$$(59) \quad \bar{\delta}^2 = \left(\frac{n - \nu}{\nu} \right)^2 = \frac{1}{\nu} \frac{\beta}{\beta_0},$$

wo β die wirkliche, β_0 die Boyle'sche Kompressibilität bedeutet. Endlich müssen Abweichungen vom Exponentialgesetz bei dem Sedimentations-Gleichgewicht auftreten, welche sich ganz leicht aus der hydrostatischen Grundformel berechnen lassen, und zwar werden dieselben offenbar darauf hinwirken, diese Verteilung gleichmäßiger zu machen, als es sonst der Fall wäre.

¹⁾ Auf optischem Gebiete geben sich diese Schwankungen als Tyndall'sches Phänomen (kritische Opaleszenz von Gasen und binären Flüssigkeitsgemischen, sowie blaue Farbe des Himmels) zu erkennen: Smoluchowski, Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie 1907, p. 1057; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908; Phil. Mag. 23, 165, 1912; Bull. Int. Acad. d. Sc. de Cracovie 1911, p. 493 (bezüglich der anhangsweise mitgeteilten Überlegungen habe ich meine Meinung geändert) [Vol. I. p. 589; p. 215 de ce Volume. Ed.]. A. Einstein, Ann. d. Phys. 33, 1275, 1910; H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Comm. Leyden 104, 15, 1908; W. H. Keesom, Ann. d. Phys. 35, 591, 1911; Wo. Ostwald, Ann. d. Phys. 36, 848, 1911; L. Ornstein u. F. Zernike, Amsterd. Proc. 17, 793, 1914; F. Zernike, Dissertation Groningen 1914; R. Fürth, Wien. Ber. 124, 577, 1915; H. A. Lorentz, Les théories statistiques en Thermodynamique, Leipzig 1916 p. 42; C. W. Oseen, Phys. Zeitschr. 17, 233, 341. 1916.

Die Gesetze des osmotischen Druckes lassen sich daher in kolloiden Lösungen ebensowohl nach zwei Methoden erforschen, welche beide statistischer Natur sind: mittels Beobachtung der Größe der Konzentrationsschwankungen oder auf Grund der Sedimentationsverteilung im Schwerfeld. Erstere bietet jedoch den erheblichen Vorteil, daß sie auf jede kolloide Lösung mit sichtbaren Teilchen anwendbar ist, während letztere nur für gleichkörnige Hydrosol gute Resultate geben kann.

Anfangs schien es, als ob die Erfahrung dem widersprechen würde, indem Svedberg u. Inouye sowie Westgren mittels der Schwankungsmethode an einer ganzen Menge verschiedener kolloider Lösungen sehr bedeutende Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz konstatierten, während Westgren das exponentielle Gesetz bei der Sedimentation ganz gut bestätigt fand. So betrug z. B. in einem Goldsol (Radius $a = 91 \mu\mu$) bereits bei einer Volum-Konzentration von nur $5 \cdot 10^{-6}$ der Wert $\beta/\beta_0 = 0.677$; in einer Gummiguttlösung ($a = 200 \mu\mu$) war $\beta/\beta_0 = 0.405$ für eine Volum-Konzentration $3.8 \cdot 10^{-4}$. Andererseits hat aber Costantin in Perrins Laboratorium bei Gummiguttlösungen ($a = 30 \mu\mu$) nach beiden Methoden bis zu weit größeren Konzentrationen vollständige Übereinstimmung mit der idealen Kompressibilität konstatiert und hat erst bei Volum-Konzentrationen von über $1/100$ eine merkliche Verminderung des β erhalten, welche die Existenz einer Abstossungssphäre um die Gummigutteilchen erweist, und zwar müßte letztere eine solche Wirkung ausüben, als ob der Teilchenradius 1.7 mal größer wäre als in Wirklichkeit.

Durch die von Westgren unlängst hier in Göttingen ausgeführte Arbeit ist dieser Widerspruch endgültig aufgeklärt worden, indem derselbe nachwies, daß die nach Svedberg'scher Methode mit Hilfe des Spaltultramikroskops ausgeführten Teilchenzählungen bei hell leuchtenden Teilchen eine subjektive Fehlerquelle enthalten ¹⁾, welche bei größerer Konzentration sehr stark ins Gewicht fällt und jene Abweichungen vorgetäuscht hatte, während die Zählungen, welche Westgren an einem zwischen Deckgläsern ein-

¹⁾ Undeutliche Definition des beleuchteten Volums infolge seitlicher Zerstreuung des Lichtes. Ob dies auch für die von Lorenz u. Eitel an Tabakrauch gefundenen Abweichungen gilt, ist wohl erst durch weitere Untersuchungen zu entscheiden. Betr. Literaturnachweise siehe die Zusammenstellung bei Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 10, 467, 1913.

M. Smoluchowski. II.

geschlossenen Präparat ausführte, noch für eine Goldsuspension ($a = 110 \mu\mu$) von einer Konz. $= 2.3 \cdot 10^{-4}$ vollkommen normale Kompressibilität ergaben. Nach Analogie mit Costantins Resultaten zu schließen, wären Anomalien tatsächlich erst bei etwa 50 mal größeren Konzentrationen zu erwarten, welche sich in reinen Goldhydrosolen überhaupt kaum herstellen lassen dürften.

Das bisher Besprochene bezog sich auf die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz, welche natürlicherweise vor allem die damit zusammenhängenden Erscheinungen der Schwankungsgröße beeinflussen müssen. Wie steht es aber nun um die Erscheinungen der Schwankungsgeschwindigkeit, der Brown'schen Bewegung und der Diffusion, in welchen der zeitliche Verlauf in Frage kommt? Selbstverständlich müssen sich jene Abweichungen auch hier fühlbar machen, aber außerdem muß in konzentrierten Lösungen noch ein zweiter Faktor eine Rolle spielen: eine Vermehrung des Reibungskoeffizienten.

Am leichtesten lassen sich diese Verhältnisse bei der Diffusion übersehen und ließe sich die Abhängigkeit des Koeffizienten D von der Konzentration voraus berechnen, falls jene Abweichungen quantitativ bekannt wären. Falls nämlich in erster Näherung gesetzt wird:

$$p = A\varphi(1 + \alpha\varphi) \text{ und } \mu = \mu_0(1 + \beta\varphi),$$

wo p den osmotischen Druck und φ die Volumkonzentration bedeutet, so muß für den Diffusionsstrom gelten:

$$(60) \quad D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sim \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x},$$

somit im Vergleich mit dem Wert D_0 bei unendlicher Verdünnung:

$$D = D_0 \frac{1 + 2\alpha\varphi}{1 + \beta\varphi} \approx D_0 [1 + (2\alpha - \beta)\varphi].$$

Parallel damit müssen natürlich auch Abänderungen in den Formeln für Brown'sche Bewegung und für die Konzentrationsschwankungs-Geschwindigkeit Platz greifen, nachdem dies die mit der Diffusion äquivalenten mikroskopischen Vorgänge sind

Es ist das noch ein weites Forschungsgebiet, von dessen Bearbeitung man für die Kolloidlehre die wichtigsten Resultate erhoffen kann, da die Theorie hier einen relativ einfachen und direkten

Weg zur Erkenntnis der Art und Größe der zwischen den Kolloidteilchen wirkenden Kräfte eröffnet hat. Von der näheren Erforschung des Mechanismus dieser Kräfte, sowie der verschiedenen Umstände, welche deren Auftreten beeinflussen, hängt ja unter anderem auch ein vollständiges Verständnis der Koagulationsercheinungen ab, mit denen wir uns im folgenden Teil beschäftigen werden.

III. Theorie der Koagulation.

[Vor diesem Vortrag hielt Prof. R. Zsigmondy einen Experimentalvortrag über Koagulation von Kolloiden, mit besonderer Berücksichtigung des kolloiden Goldes. Dabei wurden an schönen hochroten Goldlösungen unter anderem folgende Erscheinungen demonstriert: die Farbänderung rot-violett, welche als makroskopisches Kennzeichen der Koagulation dient, die koagulierende Wirkung von Elektrolytzusätzen, deren Konzentration einen gewissen Schwellenwert überschreitet, die Wirkungslosigkeit geringerer Zusätze desselben Stoffes, die Wirkungslosigkeit von Nichtelektrolyten, die Verlangsamung des Koagulationsvorganges bei Verdünnung der Goldlösung. Hierauf folgte der folgende Vortrag].

I. Allgemeine Grundlagen der Theorie.

Angeregt durch Herrn Prof. R. Zsigmondy, welcher mir von seinen schönen Experimentaluntersuchungen über Koagulation von Goldlösungen und den dabei auftretenden theoretischen Problemen brieflich Mitteilung gemacht hatte, habe ich eine mathematische Theorie der Koagulationskinetik ausgearbeitet, welche eine spezielle Anwendung der im Vorhergehenden entwickelten Theorie der Brown'schen Bewegung bildet, und diese möchte ich Ihnen heute in einem ganz kurzen Abriß vorlegen. Von vornherein seien jedoch zwei einschränkende Bemerkungen vorausgeschickt:

1. Meine Theorie beansprucht nicht, als vollständige Aufklärung der inneren Ursachen der Koagulation, d. h. der hierbei in Wirkung tretenden elektrischen oder kapillaren Kräfte, der Natur der elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche der Kolloidteilchen usw., zu gelten. Es ist eine sozusagen formale Theorie, aufgebaut auf einer mir von Prof. Zsigmondy vorgeschlagenen Annahme betreffs des Mechanismus der Koagulation, wonach sich jene Kräfte

durch eine Wirkungssphäre vom Radius R ersetzen lassen, derart, daß die Brown'sche Bewegung der Teilchen ungehindert vor sich geht, solange die Entfernung ihrer Mittelpunkte größer ist als R , daß jedoch zwei Teilchen sofort aneinander haften bleiben müssen, sobald ihre Mittelpunktsentfernung auf R herabsinkt.

2. Eben infolge dieser Annahme bezieht sich diese Theorie eigentlich direkt nur auf einen Grenzfall der Koagulations-Kinetik, d. i. die rasche irreversible Koagulation, wie sie bei größeren Elektrolytkonzentrationen zustandekommt. Ich glaube, daß man sie mittels gewisser Modifikationen teilweise auch auf die langsame Koagulation ausdehnen kann, welche durch geringen, die elektrolytische Doppelschicht nicht vollständig entladenden Elektrolytzusatz hervorgerufen wird. Aber die Erscheinungen des reversiblen Koagulationsgleichgewichts, welche z. B. Sven Odén an Schwefelhydrosolen studiert hat, gehen über den Geltungsbereich dieser Theorie vorläufig noch hinaus. Sie bildet also selbstverständlich nicht eine allseitige Aufklärung des ganzen Problems, sondern nur einen ersten Schritt auf diesem seitens theoretischer Begründung noch vollständig unbebauten Gebiete.

Vor allem lassen sich schon daraus gewisse Schlüsse ziehen, daß die Koagulation in unserer Theorie auf die Brown'sche Molekularbewegung und auf die Existenz einer Wirkungssphäre R zurückgeführt wird: denn als Variable, von welchen der Koagulationsverlauf abhängt, kommen somit nur folgende drei in Betracht: der Radius R , die Teilchenzahl pro Volumeinheit n_0 und die Diffusionskonstante D , deren Dimensionen gegeben werden durch das Schema:

$$D \sim \frac{l^2}{t}; \quad n_0 \sim \frac{1}{l^3}; \quad R \sim l.$$

Da also die Dimension der Zeit nur in D vorkommt, der Koagulationsverlauf aber von dem Maßstab der Zeit unabhängig sein muß, so folgt, daß derselbe notwendigerweise von dem Produkt Dt abhängen muß, d. h. die Zeit, welche zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades verstreichen muß, wird „caeteris paribus“ umgekehrt proportional sein mit D .

Da nun weiter wohl anzunehmen ist, daß der Radius R bei kolloidem Gold und ähnlichen Hydrosolen nur wenig mit der Temperatur veränderlich sein dürfte, wird der Einfluß einer Tempera-

turänderung nur in D zum Vorschein kommen. also wird die Koagulationsgeschwindigkeit proportional mit D wachsen, d. h. infolge der bekannten Formel (34) für D , annähernd umgekehrt proportional der Viskosität μ . Dies scheint auch, einer freundlichen Mitteilung von Prof. Zsigmondy zufolge, tatsächlich der Fall zu sein

2. Berechnung der Wirkung eines Adsorptionskerns.

Gehen wir nun zur detaillierten Berechnung über. Es fragt sich: Sind n_0 Teilchen zur Zeit $t=0$ in der Volumeinheit vorhanden, wie groß wird zur Zeit t die durchschnittliche Anzahl n_t derjenigen Teilchen sein, welche bis dahin mit keiner Wirkungssphäre R in Berührung gekommen sind? Diese werden nämlich die noch zur Zeit t unkoagulierten Einzelteilchen sein. Greifen wir, anstatt den Teilchenschwarm zu betrachten, ein einzelnes Teilchen heraus, so wird die Wahrscheinlichkeit $W_1(t)$, daß dasselbe bis zur Zeit t von keinem zweiten berührt worden sei, dem gesuchten Prozentsatz der dann noch frei gebliebenen Einzelteilchen entsprechen:

$$\frac{n_t}{n_0} = W_1(t).$$

Die Berechnung von $W_1(t)$ wäre verhältnismäßig einfach, wenn das hervorgehobene Teilchen einen unbeweglichen Adsorptionskern bilden würde, so daß nur die Zusammenstöße der übrigen mit dem gerade hervorgehobenen in Betracht kämen, ohne daß aber bei einem Zusammenstoß zweier der nicht hervorgehobenen untereinander eine Verbindung eintrete. Dann könnten wir uns nämlich auf den in der vorigen Vorlesung besprochenen Äquivalenzsatz berufen, demzufolge die durchschnittliche Anzahl der innerhalb eines Zeitraums $t \dots t + dt$ zum ersten Male an eine gewisse Fläche stoßenden Teilchen sich nach der gewöhnlichen makroskopischen Diffusionstheorie berechnen läßt, indem man die Verteilung innerhalb eines unendlich ausgedehnten Mediums berechnet, welches ursprünglich überall gleiche Konzentration besitzt, in welchem aber, vom Zeitpunkt $t=0$ angefangen, auf der betreffenden Fläche die Konzentration Null aufrechterhalten wird. Für den hier in Frage kommenden Fall, wo es sich um eine adsorbierende Kugelfläche (vom Radius R) handelt, haben wir daselbst (p. 564) die Rechnung durch-

geführt und haben für die im Zeitraum dt ausgeschiedene Substanzmenge erhalten:

$$(61) \quad Jdt = 4\pi DRc \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right] dt$$

und für die von Anfang an abgeschiedene Menge:

$$(62) \quad M = 4\pi DRc \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right].$$

Behufs Vereinfachung der Rechnungen wollen wir schon an dieser Stelle eine Annäherung einführen, indem wir das zweite Glied der rechten Seite, welches die $\sqrt{t}$ enthält, als unwesentlich weglassen. Das heißt, daß wir den Koagulationsverlauf in einem solchen Stadium studieren, wo die Zeit t groß ist gegenüber dem Werte R^2/D . Das Anfangsstadium, welches durch diese Bedingung ausgeschlossen wird, beläuft sich beispielsweise in Zsigmondy's Versuchen auf nur 10^{-4} bis 10^{-3} Sekunden. Im übrigen könnte man die Rechnung auch ohne jene Vernachlässigung weiterführen, und würde kompliziertere, aber praktisch gleichwertige Formeln erhalten.

Ersetzt man die Konzentration c durch die pro Volumeinheit entfallende Teilchenzahl ν_0 , so ergibt sich die Anzahl der pro Zeiteinheit an dem hervorgehobenen Adsorptionskern anklebenden Teilchen: $4\pi RD\nu_0$, und die Zeit

$$(63) \quad T = \frac{1}{4\pi RD\nu_0} = \frac{1}{\beta},$$

welche wir weiterhin „Koagulationszeit“ nennen wollen, würde dem Zeitpunkt entsprechen, wo durchschnittlich gerade ein Teilchen an dem hervorgehobenen haften bleibt.

3. Vervollständigte Berechnung der Koagulation.

Nun ist aber unsere Rechnung in zweifacher Hinsicht zu verbessern:

1. Das hervorgehobene Teilchen führt an und für sich eine ähnliche Brown'sche Bewegung aus wie die übrigen, es kommt

also für die Koagulation die relative Bewegung in Betracht. Diesbezüglich läßt sich nun leicht nachweisen daß die Relativverschiebung zweier sich unabhängig voneinander bewegender Teilchen ebenso erfolgt, wie die gewöhnliche Brown'sche Bewegungsformel (1) angibt, nur mit dem Unterschied, daß der Diffusionskoeffizient D gleich der Summe der Koeffizienten der beiden Teilchen zu setzen ist. Allgemein gilt also für die Relativbewegung:

$$(64) \quad D_{ab} = D_a + D_b.$$

2. Unsere Formeln (61), (62) entsprechen dem Falle, wo die Zahl ν_0 der Teilchen in größerer Entfernung unverändert bleibt. In Wirklichkeit kleben sie aber nicht nur an dem hervorgehobenen, sondern auch untereinander an. Von der Anzahl $4\pi DR\nu_0$ sind also jene wegzustreichen, welche schon vor der Zeit t koaguliert sind, somit ist die Zahl ν_0 durch die Zahl ν_1 der zur Zeit t noch existierenden Einzelteilchen zu ersetzen. Ebenso kommen als Adsorptionskerne, wenn es sich um die Vereinigung von einfachen zu Doppel-Teilchen handelt, nicht sämtliche ν_0 , sondern nur die noch freien Teilchen ν_1 in Betracht.

Somit erfolgt die Abnahme der Gesamtzahl der Einzelteilchen nach der Formel:

$$(65) \quad \frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi RD_{11}\nu_1^2,$$

welche genau der Kinetik einer bimolekularen chemischen Reaktion entspricht und durch Integration liefern würde:

$$(66) \quad \nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi RD_{11}\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi DR\nu_0 t}.$$

Dazu ist aber eine wichtige Ergänzung hinzuzufügen. Es wirken ja auch die bereits gebildeten Doppelteilchen, dreifachen Teilchen usw. als Koagulationskerne und als Koagulationsmaterial weiter, allerdings in einer Weise, welche sich nicht so leicht genau berechnen läßt, da die Gestalt der mehrfachen Teilchen nicht kugelförmig ist. Bezeichnen wir die augenblickliche Anzahl der m -fachen Teilchen mit ν_m , so gelten offenbar Gleichungen von der Gestalt:

$$(67) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{d\nu_1}{dt} &= -D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - \dots \\ \frac{1}{4\pi} \frac{d\nu_2}{dt} &= \frac{1}{2} D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 \\ &\quad - D_{22} R_{22} \nu_2^2 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - \dots \\ \frac{1}{4\pi} \frac{d\nu_3}{dt} &= D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 \\ &\quad - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - D_{33} R_{33} \nu_3^2 - \dots \\ &\quad \dots \dots \dots \text{ usw.} \end{aligned} \right.$$

Wären nun die Teilchen kugelförmig, so wäre deren Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional ihrem Radius, also, wie wir mit Rücksicht auf die später zu besprechenden Versuchsergebnisse annehmen wollen, auch umgekehrt proportional dem Wirkungsradius R , und man hätte allgemein:

$$\begin{aligned} D_{ik} R_{ik} &= (D_i + D_k) \frac{R_i + R_k}{2} \\ &= \frac{DR}{2} (R_i + R_k) \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k} \right) = \frac{DR}{2} \frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k}. \end{aligned}$$

Für gleiche Radien $R_i = R_k$ folgt also:

$$(68) \quad D_{ik} R_{ik} = 2DR$$

und zur Vereinfachung der Rechnungen wollen wir diesen Wert allgemein einführen, da er in dem Anfangsstadium der Koagulation, wo nur Einzelteilchen in Betracht kommen, genau gilt und in den späteren Stadien immerhin eine ziemliche Annäherung darstellen dürfte. Machen wir diese Annahme, so läßt sich das Gleichungssystem in ganz überraschender einfacher Weise integrieren. Man erhält nämlich für die Gesamtzahl der Teilchen

$$(69) \quad \sum \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots = \frac{\nu_0}{1 + \beta t},$$

wo zur Abkürzung $4\pi DR\nu_0 = \beta$ gesetzt ist; ferner werden die Anzahlen der einfachen, doppelten, dreifachen usw. Teilchen:

$$(70) \quad \nu_1 = \frac{\nu_0}{[1 + \beta t]^2}, \quad \nu_2 = \frac{\nu_0 \beta t}{[1 + \beta t]^3}, \quad \nu_3 = \frac{\nu_0 (\beta t)^2}{[1 + \beta t]^4} \text{ usw.}$$

Offenbar hängt also der zeitliche Verlauf der Koagulation nur von dem Werte der früher definierten „Koagulationszeit“

$$T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi DR\nu_0}.$$

ab, welche gemäß unserer jetzigen, verbesserten Formel dem Moment entspricht, wo die Gesamtzahl aller Teilchen auf die Hälfte, die Anzahl der Einzelteilchen auf $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen herabgesunken ist, während die Anzahl der m -fachen Teilchen $\nu_0/2^{m+1}$ beträgt.

Ein anschauliches Bild des Koagulationsverlaufes gibt die graphische Darstellung (Fig. 4), aus der man sieht, wie die Kurven

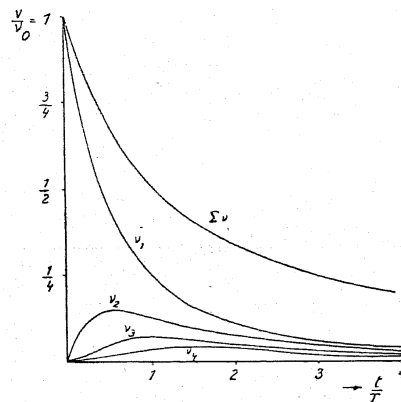


Fig. 4.

$\nu_2, \nu_3, \dots, \nu_m$, von Null ansteigend, in immer späteren Momenten, nämlich zur Zeit

$$t_{\max} = \frac{m-1}{2} T,$$

Maximalwerte erreichen; wie von vornherein zu erwarten war, nimmt das Verhältnis der mehrfachen zu den einfachen Teilchen mit wachsender Zeit fortwährend zu, indem hierfür gilt:

$$\frac{\nu_2 + \nu_3 + \dots}{\nu_1} = \beta t.$$

4. Vergleich mit Versuchen von Prof. R. Zsigmondy.

Das einzige experimentelle Material, dessen Bedeutung keinerlei Zweifel unterliegt und das als direkte Kontrolle der obigen Theorie dienen kann, sind bisher die von Prof. R. Zsigmondy ausgeführten Zählungen¹⁾, welche an sehr gleichkörnigen Goldlösungen angestellt waren und sich nur auf die Einzelteilchen bezogen, welche durch ihre Färbung und ihren geringeren Glanz von mehrfachen Teilchen deutlich zu unterscheiden waren. Zum Vergleich seien einige von Zsigmondy angegebene Versuchsreihen angeführt, nebst den aus der Formel (70₁) berechneten β -Werten und den aus dem Mittelwert zurückerrechneten Teilchenzahlen ν_1 (in relativem Maß ausgedrückt).

Kurve D: $\nu_0 = 0.80 \cdot 10^{10}$; $a = 13.4 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1.93		1.93
2	1.42	(0.088)	1.71
10	1.17	0.0286	1.14
20	0.75	0.0302	0.76
30	0.52	0.0309	0.53

Mittel $\beta = 0.0299$; $\frac{R}{a} = 1.40$.Versuch E: $\nu_0 = 0.552 \cdot 10^{10}$; $a = 24.2 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1.97		1.97
2	1.35	(0.105)	1.65
5	1.19	(0.058)	1.31
10	0.89	0.0490	0.93
20	0.52	0.0475	0.54
40	0.29	0.0403	0.25

Mittel $\beta = 0.0456$; $\frac{R}{a} = 3.12$.

¹⁾ Dieselben werden von Prof. Zsigmondy als vorläufige Resultate angesehen; einen eingehenderen Bericht über diese Untersuchung wird derselbe an anderem Orte veröffentlichen.

Versuch F: $\nu_0 = 0.27 \cdot 10^{10}$; $a = 24.2 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1.97		1.97
3	1.56	(0.040)	1.76
20	1.02	0.0195	1.04
40	0.66	0.0183	0.64
40	0.76	(0.0153)	0.64
60	0.44	0.0187	0.44
80	0.49 (?)	(0.0126)	0.31

Mittel: $\beta = 0.0188$; $\frac{R}{a} = 2.63$.

Daß die Werte für 2—5 Sekunden stärker abweichen¹⁾, kann wohl nicht wundernehmen. Die Vernachlässigung des $\sqrt{t}$ -Gliedes im Anfangsstadium ist dafür nicht verantwortlich, wie eine genauere Berechnung zeigt, auch kommt die betreffs der Wirkung mehrfacher Teilchen angedeutete Unsicherheit nicht in Betracht, da in diesem Gebiet beide Formeln (66), (70₁) nahe übereinstimmende Werte geben, aber zweifellos müssen die unvermeidlichen Versuchsfehler gerade bei so kurzen Zeiten sehr ins Gewicht fallen. Die Anwendung der langwierigen Zählmethode zur Kontrolle so rasch verlaufender Prozesse hat Zsigmondy überhaupt nur durch einen Kunstgriff ermöglicht, indem er in den angegebenen Momenten die Lösung mit einem die weitere Koagulation verhindernden Schutzkolloid versetzte, doch dürfte dasselbe wohl nicht momentan in Wirkung treten.

Im allgemeinen kann man die Übereinstimmung in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten gewiß als genügend betrachten. Eine weitere Kontrolle der Berechtigung unserer theoretischen Annahmen bildet die Berechnung des Verhältnisses des Wirkungsradius R zum Teilchenradius a , auf Grund der aus (34) und (63) folgenden Formel:

$$(71) \quad \frac{R}{a} = \frac{3\beta\mu}{2\nu_0} \frac{N}{HT}.$$

¹⁾ Die eingeklammerten Zahlen, von denen man annehmen darf, daß sie durch Versuchsfehler beeinflusst sind, wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

Das allgemeine Ergebnis, daß die Wirkungssphäre von der Größenordnung des Teilchendurchmessers ist, erscheint durchaus plausibel und rechtfertigt a posteriori die von uns angewendete Rechnungsmethode. Würden die Teilchen erst bei unmittelbarer Berührung aneinander haften bleiben, so müßte $R = 2a$ sein, somit würde sich die Wechselwirkung zweier Teilchen gemäß E und F erst bei großer Annäherung bemerklich machen. Daß $R < 2a$ sei, wie die Reihe D folgern läßt, ist allerdings theoretisch nicht zulässig. Doch würde, wie wir später noch näher ausführen werden, ein solches Resultat bei einer unvollständigen Entladung der elektrischen Doppelschicht infolge zu geringen Elektrolytzusatzes zum Vorschein kommen, und es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß in jener Versuchsreihe eine die Koagulation in ähnlicher Weise verlangsamende zufällige Verunreinigung im Spiel war.

Jedenfalls scheint die Schlußfolgerung sicher zu sein, daß sich Zsigmondy's Messungen mit der hier entwickelten Diffusionstheorie der Koagulation in angenäherte Übereinstimmung bringen lassen, wenn man die Existenz von Anziehungssphären von der Größenordnung des Teilchendurchmessers annimmt, und das scheint mir in Anbetracht der vollständigen Unwissenheit, in der wir uns bisher betreffs des Mechanismus der Koagulation befanden, immerhin ein recht bemerkenswertes Resultat zu sein.

5. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es liegt die Frage nahe, ob der Mechanismus der Koagulation nicht mit jenem der chemischen Kinetik verwandt ist, und ob unsere Theorie nicht vielleicht einen Weg zu einem kinetischen Verständnis chemischer Reaktionsprozesse eröffnet. Darüber wird uns ein charakteristisches Zahlenbeispiel am besten orientieren: Nehmen wir den kleinsten theoretisch möglichen Wert des Wirkungsradius $R = 2a$, so ergibt die Formel (71) die von der Art der Teilchen unabhängige Beziehung

$$\frac{1}{\beta} = \frac{3}{4} \frac{N}{HT} \mu,$$

und es zeigt sich, daß

$$\nu_0 = \frac{1}{3} \cdot 10^{-12} N,$$

also daß die Konzentration nur $\frac{1}{3} \cdot 10^{-12}$ Norm. betragen kann, wenn die Koagulationszeit eine Sekunde sein soll. Konzentrationen, wie sie bei chemischen Reaktionsversuchen meist angewendet werden, würden also einen sozusagen momentanen Reaktionsverlauf bedingen; die Größenordnung der chemischen Reaktionszeit ist eine millionen- bis billionenmal größere.

Das ist leicht zu verstehen: bei chemischen Prozessen genügt es eben nicht, daß zwei Moleküle zusammentreffen, um die Reaktion zu bewirken, sondern sie müssen in bestimmter Weise zusammenstoßen. Von allen Zusammenstößen ist im allgemeinen nur ein verschwindend geringer Bruchteil wirklich wirksam – und darin scheint mir ein wesentlicher Unterschied gegenüber der „raschen“ Koagulation zu liegen, welche im obigen behandelt wurde. Bei letzterer rührt die Hemmung nur von der Langsamkeit der Diffusion her; bei der chemischen Kinetik kommt dagegen in erster Linie die Hemmung in Betracht, welche die Reaktion beim Zusammenstoß der geeigneten Moleküle aus bisher unbekannten Gründen erfährt. Auch der enorme Temperatureinfluß bei der chemischen Kinetik weist auf einen wesentlichen Unterschied hin. Allerdings wird es gewiß auch Übergangsstadien geben, im Sinne der später noch zu besprechenden Erscheinungen der „langsamen“ Koagulation, doch tritt jedenfalls bei der chemischen Kinetik ein hier nicht berücksichtigter Faktor wesentlich bestimmend hinzu. Damit hängt wohl auch ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zusammen, daß nämlich chemische Reaktionen von den Gesetzen der Wertigkeit beherrscht werden, während bei Koagulation eine unbegrenzte Agglomeration stattfindet. Letztere läßt sich, wie wir sahen, durch kugelige Anziehungsbereiche erklären, während schon Boltzmann sich seinerzeit bei seiner Theorie des Dissoziationsgleichgewichts genötigt sah, die Möglichkeit sphärischer Wirkungsgebiete zu verlassen und die Existenz gewisser „empfindlicher Bezirke“ auf der Oberfläche der Atome anzunehmen, da sonst die Tatsache unerklärlich wäre, daß z. B. O_2 , H_2 , N_2 -Moleküle als Doppelatome bestehen, ohne daß dreifache, vierfache Atome auftreten¹⁾.

¹⁾ Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie II. p. 213. Sonst hat Boltzmann's Theorie, welche sich nur auf den Zustand statistischen Gleichgewichts bezieht, nichts gemeinsam mit den hier behandelten Erscheinungen der irreversiblen Koagulation.

6. Verallgemeinerung für langsame Koagulation, Ähnlichkeitsgesetze.

Schließlich möchte ich noch kurz bemerken, daß unsere Theorie geeignet erscheint, auch die Erscheinungen der „langsamen“ Koagulation, welche bei sehr geringem Elektrolytzusatz eintreten, wenigstens in formaler Hinsicht zu umfassen. Es genügt zu diesem Zwecke die von vornherein plausible Annahme einzuführen, daß in diesem Falle — d. h. bei unvollständiger elektrischer Teilchenentladung — nur ein gewisser Bruchteil ϵ der Zusammenstöße verschiedener Teilchen zur Verkettung derselben führt. Wie groß dieser Bruchteil ist, darüber wissen wir von vornherein nichts weiter, als daß er in hohem Grade von der Doppelschichtladung abhängt; es wird sich aber zeigen, daß wir ihn *a posteriori* aus den empirischen Resultaten bestimmen können. Unter dieser Annahme würden offenbar genau dieselben Formeln [(69), (70)] auch in diesem allgemeinen Falle gültig bleiben, mit dem einzigen Unterschied, daß überall das Glied βt durch $\epsilon \beta t$ zu ersetzen ist. Es folgt also ohne weiteres der wichtige Satz, daß die bei verschiedenen Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyten erhaltenen Koagulationskurven ähnlich sein müssen, in dem Sinne, daß sie durch eine entsprechende Änderung des Zeitmaßstabes zur Deckung gebracht werden können. Die zur Erreichung eines gewissen Koagulationsgrades erforderlichen Zeiten sind also umgekehrt proportional dem Produkte ($\epsilon \nu_0$).

Tatsächlich ist die Ähnlichkeit der Koagulationskurven durch die Untersuchungen von H. Paine an $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Solen und teilweise auch jene von H. Freundlich u. N. Ishizaka an $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen empirisch konstatiert worden¹⁾. Insbesondere hat Paine nachgewiesen, daß die Koagulationszeit, in Übereinstimmung mit unseren Formeln, umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Kolloids ist und daß sie umgekehrt proportional der 5. oder 6. Potenz der Elektrolytkonzentration variierte, was wir einer entsprechenden Änderung des Wirksamkeitskoeffizienten ϵ zuzuschreiben

¹⁾ H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24, 1912; Kolloid-Zeitschr. 11, 145, 1912; N. Ishizaka, Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 97, 1913; H. Freundlich u. N. Ishizaka, Koll.-Zeitschr. 12, 230, 1913; Zeitschr. f. phys. Chem. 85, 398, 1913. Eine Weiterführung dieser Untersuchungen in der kürzlich erschienenen Arbeit von J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 63, 1916.

ben haben. Letzteres kann aber natürlich kein allgemeines Gesetz sein, da bei stärkeren Zusätzen, in dem oben besprochenen Bereich der „raschen“ Koagulation, die Koagulationsgeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration unabhängig wird. Sehr instruktiv sind in dieser Beziehung einige Zahlen, welche mir R. Zsigmondy gütigst mitgeteilt hat, wonach zur Erreichung eines bestimmten, an dem Farbumschlag Rot-Rotviolett kenntlichen Koagulationsgrades einer Goldlösung bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen c (Millimol NaCl pro Liter) die nachstehenden Zeiten T (Sekunden) erforderlich waren:

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500
T	> 150	12	7.2	7	7	6	6.5	7.5	7.1

Ein dem Anfang dieser Messungsreihe angepaßtes Potenzgesetz müßte natürlich bei höheren Konzentrationen vollständig versagen.

Auch Freundlich's und Ishizaka's Messungen bestätigten, wie gesagt, das Ähnlichkeitsprinzip, und zwar in bezug auf die Abhängigkeit vom Elektrolytzusatz, sonst sind sie aber zu einer quantitativen Kontrolle unserer Formeln nicht geeignet, da sie sich (wie auch Paine's Messungen) nicht auf die Teilchenzahlen selbst, sondern auf andere Größen bezogen, wie Zähigkeit oder in anderen Untersuchungen gewisse Adsorptionsercheinungen, welche komplizierte, einstweilen unbekannte Funktionen der Zahl und Größe der Teilchen (bzw. deren Aggregate) sind.

Macht man betreffs der Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchenzahl und -größe gewisse, ziemlich plausible Annahmen, so kann man die charakteristische, durch einen Wendepunkt gekennzeichnete Gestalt der Koagulationskurven Freundlich's ohne weiteres erklären, doch kommen da zu viel hypothetische Elemente ins Spiel, als daß man von einer zahlenmäßigen Kontrolle reden könnte und deshalb will ich auf diese Rechnungen hier nicht weiter eingehen.

Auch scheint es mir nicht rationell, aus derartigen Messungen

¹⁾ Die Abweichungen von 7 Sek. bei 50—500 Millimol liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

die Differentialgleichung der Koagulationskinetik ableiten zu wollen, wie es Freundlich versucht, solange man nicht weiß, wie die Teilchenzahlen mit dem beobachteten Effekt zusammenhängen. Für erstere, nicht aber für den gemessenen Gesamteffekt, ist eine einfache Gesetzmäßigkeit zu erwarten. Dagegen sind derartige Messungen wohl geeignet, auf Grund des Ähnlichkeitsprinzips hochinteressante Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Wirksamkeitskoeffizienten¹⁾ ε von der Art und Konzentration des Elektrolyten zu geben.

7. Theorie der Versuche Paine's.

Bei Paine's Versuchen läßt sich die mathematische Analyse noch weiter treiben, und die Sache scheint mir so interessant, daß ich sie noch kurz darstellen möchte. Paine bestimmte nämlich die Menge des koagulierten Niederschlages, welcher sich aus seinen Lösungen nach gewisser Zeitdauer der Elektrolyteinwirkung absetzte, sobald die Lösung erhitzt oder aber eine Zeitlang umgerührt wurde. Die Wirkung der Erhitzung mag auf einem uns nicht bekannten Temperatureinfluß beruhen, aber die Wirkung des Umrührens läßt sich leicht begreifen. Denken wir uns nämlich die Flüssigkeit in scherende, lamellare Bewegung versetzt, so müssen die Teilchen, auch falls sie gar keine Brown'sche Bewegung ausführen würden, mitunter mit ihrer Wirkungssphäre ineinandergreifen und aneinander kleben bleiben. Die Größenordnung dieses Faktors erkennen wir schätzungsweise, wenn wir uns den Mittelpunkt eines Teilchens, samt seiner Wirkungssphäre R , als festehend vorstellen und berechnen, wieviel fremde Teilchenmittelpunkte im Falle lamellarer Strömung längs der $z=0$ Ebene in der Zeiteinheit diese Kugel R durchstoßen würden.

Da die Geschwindigkeit im Abstände z gleich ist $z \frac{\partial u}{\partial z}$, wird der gesuchte Ausdruck für den Querschnitt der Kugel R :

$$(72) \quad 2\nu \frac{\partial u}{\partial z} \int \int z \, dy \, dz = \frac{4\nu}{3} R^3 \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Der relative Einfluß des Strömungsfaktors ist gegeben durch das Verhältnis dieses Ausdrucks zu der infolge der normalen Brown-

¹⁾ Allerdings könnte auch R von der Elektrolytkonzentration abhängen. Formell ist das aber mit einer Änderung des ε gleichwertig.

schen Bewegungen sich anlagernden Menge $8\pi\nu D R$, welches beträgt:

$$(73) \quad \frac{1}{6\pi} \frac{\partial u}{\partial z} \frac{R^3}{D} = \frac{N}{HT} \mu a R^3 \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Die koagulierende Wirkung des Umrührens wächst also ganz außerordentlich mit der Teilchengröße; wird $R=2a$ angenommen, so würde z. B. bei einem Teilchenradius $a=10\mu\mu$ ein Geschwindigkeitsgefälle $\frac{\partial u}{\partial z}=1$ nur eine Vermehrung der Koagulationsgeschwindigkeit um den Bruchteil 10^{-6} bewirken, während dieselbe bei einem Teilchenradius $a=1\mu$ dadurch auf das Doppelte des Normalwertes gesteigert würde. Kurz gesagt: energisches Umrühren bewirkt rasche Koagulation der mikroskopischen Teilchen, läßt aber Submikronen und Amikronen unbeeinflusst. Somit könnte man annehmen, daß in Paine's Versuchen alle Teilchen abgeschieden wurden, welche aus mehr als k Primärteilchen bestanden (wo k eine große Zahl ist), während der Rest, bestehend aus

$$L = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + \dots + (k-1)\nu_{k-1}$$

Primärteilchen, in Lösung blieb. Werden hierin unsere Formeln (70) eingesetzt, so ergibt sich, daß die nicht koagulierte Menge proportional ist, bei Benutzung der Abkürzung $\varepsilon\beta t = \alpha$, dem Ausdruck:

$$L = 1 - \frac{(k + \alpha)\alpha^{k-1}}{(1 + \alpha)^k},$$

welcher für große k gleichwertig ist mit:

$$(74) \quad L = 1 - \left[1 + \frac{1}{x}\right] e^{-\frac{1}{x}}$$

wo x zur Abkürzung für die zur Zeit proportionale Größe

$$x = \frac{\alpha}{\nu} = \frac{\varepsilon\beta t}{\nu}$$

eingeführt ist. Zeichnen wir uns diese Koagulationskurve auf, so überzeugen wir uns, daß sie tatsächlich ganz überraschend ähnlich mit den von Paine erhaltenen empirischen Kurven verläuft. Insbesondere muß eine gewisse Zeit, die „Inkubationszeit“, verstreichen, bevor sich die Teilchen soweit vergrößern, daß überhaupt ein merklicher Niederschlag erhalten wird; dann tritt bei dem

Werte $x = \frac{1}{3}$, $L = 0.801$ ein Wendepunkt auf, und von da an verläuft die Kurve konvex nach abwärts, um sich asymptotisch der Zeitachse anzuschmiegen. Der Unterschied besteht nur darin, daß der Übergang von der Inkubationszeit in die Koagulationskurve hier etwas allmählicher erfolgt als in Paine's Kurven und die scharfe unnatürliche Ecke derselben vermieden.

Wenn man diese wenigen bisher zu Gebote stehenden Kontrollversuche überblickt, gewinnt man wohl den Eindruck, daß die in Rede stehende Verallgemeinerung unserer, den Koagulationsmechanismus auf Brown'sche Bewegungen zurückführenden Theorie dem Wesen der Sache entspricht, und man kann wohl hoffen, daß dieselbe sich als Wegweiser bei weitergehenden Untersuchungen auf diesem bisher der Mathematik ganz unzugänglichen Gebiete nützlich erweisen dürfte.

XXXVII. VERSUCH EINER MATHEMATISCHEN THEORIE DER KOAGULATIONS KINETIK KOLLOIDER LÖSUNGEN.

Zeitschrift für physikalische Chemie, Band XCII, Heft 2. 1917. pp. 129—168.

I. Einleitung.

So sehr auch bis heute die Literatur über Koagulation kolloider Lösungen angewachsen ist, sind doch unsere Kenntnisse betreffs des quantitativen Verlaufs, sowie betreffs des Mechanismus des Koagulationsprozesses äußerst mangelhaft. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen Beobachtungen oder stellen ihre Messungsreihen in Tabellen oder Kurvenform ¹⁾ dar, da die mathematische Wiedergabe derselben auf außergewöhnliche Schwierigkeiten stößt.

In den interessanten Arbeiten ²⁾ von S. Miyazawa, N. Ishizaka, H. Freundlich, J. A. Gann wird allerdings eine formelmäßige Zusammenfassung des empirischen Versuchsmaterials, sowie eine Aufklärung desselben nach Analogie mit den Gesetzen der chemischen Kinetik angestrebt. Aber klare Gesetzmäßigkeiten haben sich bisher auf diese Weise nicht ergeben, und wurden sogar gewisse, anfangs aufgestellte Gesetzformeln (Paine, Freundlich und Ishizaka) bei exakterer Prüfung (Freundlich und Gann) als unhaltbar zurückgenommen ³⁾.

¹⁾ Vgl. z. B.: A. Gatecki, Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 174 (1912); Kolloid-Zeitschr. 10, 169 (1912); A. Lottermoser, Kolloid-Zeitschr. 15, 145 (1914); H. H. Paine, Kolloidchem. Beihefte 4, 24 (1912); Kolloid-Zeitschr. 11, 115 (1912).

²⁾ S. Miyazawa, Journ. Chem. Soc. Tokio 33, 1179, 1210 (1912); N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 97 (1913); H. Freundlich u. N. Ishizaka, ebendort 85, 398 (1913); Kolloid-Zeitschr. 12, 230 (1913); J. Gann, Kolloidchem. Beihefte 8, 64 (1916).

³⁾ Siehe Abschnitt VI.