

9404

Bibl. Jag

IV





Über ~~statistische Untersuchungen von~~ Emulsionen und deren Zusammenhang mit d.

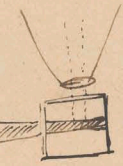
Thermodynamik und Kollidialchemie

(Es existiert noch eine Reinschrift)

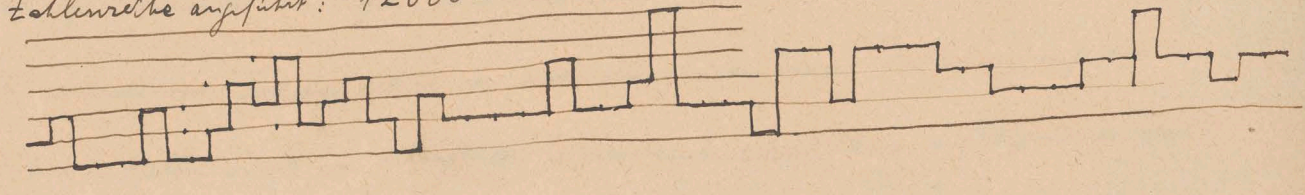
Der Gegenstand, über welchen ich heute sprechen möchte, könnte man mit einem kurzen
Worte (als „Emulsions-Statistik“ bezeichnen. Das Wort dürfte sich vielleicht mit der
Zeit fürbieren, eintrösten. ^{für Nicht-Kollidialchemiker} Kleinst es neu und leer, wie ja auch die Sache selber, dieser
ganze Teil physikalisch-chemisch-mathematischer Forschung erst wenige Jahre alt ist.

Die Methode der Emulsionsstatistik ist prinzipiell sehr einfach: sie besteht in der
systematischen Zählung der ~~Anzahl~~ ^{optisch abgegrenzten} von Emulsions teilchen, welche in bestimmten Volumenteilen
der Emulsion ~~enthalten~~ ^{vorhanden sind}, ~~und in der systematischen Auswertung des so erhaltenen statistischen~~

~~Zahlenmaterials~~ Dies kann entweder so geschehen, dass man eine mikrophotographische
Kontur-Aufnahme (bei Dunkelfeldbeleuchtung) jenes Volumenteils macht und auf der Platte die
betreffenden Zählungen vornimmt. Oder (auch man kann) unmittelbar, bei subjektiver Beobachtung,
die Zahl der gerade im Gesichtsfeld des Mikroskops befindlichen Teilchen bestimmen, was
allerdings nur dann möglich ist, falls diese Zahl nicht zu groß ist, ^{so dass man sie mit einem Blick überschauen kann} ~~von ein bestimmtes Ausmaß~~
~~von Augen zu haben, Kämpfer wie an Svedberg's Versuche an, welche nach dieser letzteren Methode~~
~~angestellt wurden, was~~ wurden systematische Messungen insbesondere von Svedberg und seinen
Mitarbeitern angestellt und mit den Resultaten derselben werden wir uns im weiteren Verlaufe
am meisten zu beschäftigen haben.

Svedberg ging so vor, dass er mittels Spalt-Ultramikroskops eine Emulsion oder
eine Kolloidale Lösung beobachtete, ~~und dabei das Gesichtsfeld~~ ^{von der nur eine ganz dünne}
Schicht (2 μ Dicke) beleuchtet wurde.  Dabei war das Gesichtsfeld mittels einer passenden Okular-
blende soweit verengt, dass im Mittel nur zwei oder drei Teilchen sichtbar waren, was eine bequeme
Zählung ermöglichte. Die Beleuchtungsrichtung war mit einem rotierenden Sektor verbunden, so
dass ~~die~~ ^{im Allgemeinen dunkle} das Gesichtsfeld ~~in~~ ⁱⁿ ~~gleichen Zeitintervallen~~ ⁱⁿ (39 mal pro
Minute) ~~alle~~ ^{ganz kurz} durchleuchtet wurde; Die in jenen ~~gleich~~ ^{So wurden} äquidistanten Zeitmomenten ~~sichtbaren~~ ^{gerade}
Teilchen wurden ~~notiert~~ ^{registriert} und die betreffende Zahlenreihe als Beispiel eines derartigen Zahlenmaterials sei hier eine ^{derartige Zahlen-}
(518 Messungen)

umfangreiche Zahlenreihe angeführt: 12000 20019 241 23 10 21113 11251110 2331



$$\frac{H_0}{A} \frac{v \mu m}{V_{E \mu m}} = \frac{1}{n \mu m} = \frac{1}{n \mu m} = \frac{1}{\mu m}$$

$$h = \frac{h}{V} \mu m$$

Was kann man nun aus einer derartigen Zahlenreihe für Folgerungen ziehen?
Vor Allem überrascht uns eine Erscheinung, welche einem Anhänger der orthodoxen ~~physikalischen~~ antiatomistischen
Thermodynamik unbegreiflich bleiben müsste: die außerordentliche Veränderlichkeit der Teilchenzahl.

Das arithmetische Mittel beträgt 1.55, also ^{man} sollte gemäss der klassischen Thermodynamik, welche den
^{als Regelgesetz} Zustand ^{des} Körpers durch ^(eindeutig definiert auslegt) Druck und Temperatur ^{(als seine unabhängige Variable) auslegt}, ~~zu~~ erwarten, eine
^{in diesem Falle} unveränderliche Anzahl ^(ein oder zwei Teilchen, vorzufinden). Sogar sehen wir, dass in schönster Vollständigkeit
^{einander-} ^{folgt} unregelmässiger ~~Art~~ ^(alle möglichen Zahlen, von ~~1~~ 0 bis 7 ~~abwechselnd~~ vorkommen).

Vom Standpunkte der Molekularkinetik ist das ^{verständlich} ~~schon~~ ^{begreiflich}, denn die Teilchen ^{nehmen an}
^{die Störungen in Folge der} der fortwährenden Molekularbewegung ^{der Störungen} teil ^{die} ⁱⁿ ^{der} ^{Veränderung} ^{der} ^{Teilchen} ^{anzahl} ^{wie} ^{ein} ^{Wurf} ^{Wurf}
im betrachteten Raume gerade anzuhalten. ~~Wasser~~ ^{Dies} ^{indeterministische} ^{Element} ^{des} ^{Zufalls}
berechtigt uns ~~zur~~ ^{zur} ^{Bewertung} ^{von} ^{Wahrscheinlichkeits} ^{betrachtungen} ^{und} ^{zur} ^{statistischen}
^{Vermutung} ^{zur} ^{Herleitung} ^{des} ^{gesammelten} ^{Zahlen} ^{materials}.

Diesbezüglich dienen uns gewisse Wahrscheinlichkeitsformeln zur Grundlage, welche ich vor zehn
Jahren für die Verteilung von ^(und von Molekülen eines gelösten Körpers) Gas-^{und} ^{festen} ^{Molekülen} abgeleitet habe. ~~Es ist nämlich klar, dass~~

Bekanntheit besteht ^(von Standpunkte der kinetischen Theorie) ~~ja~~ ^{überhaupt} ^{kein} ^{prinzipieller} ^{Unterschied}
zwischen Emulsionsteilchen und gelösten Molekülen und andererseits besteht eine weitgehende Analogie
zwischen ~~den~~ ^{den} ^{festen} ^{Molekülen} und Gas-^{und} ^{festen} ^{Molekülen}. Diese Analogie drückt sich ^{ja} ^{an} ^{den} ^{experimentellen} ^{Ergebnissen}
aus dass das ^{verdünnten Lösungen} ^{mit} ^{dem} ^{Boyle} ^{Charles} ^{'schen}
ⁱⁿ ^{den} ^{Van} ^{der} ^{Hoff} ^{'schen} ^{Ergebnissen} ^{des} ^{osmotischen} ^{Druckes} ~~und~~

Gasgesetz ^{identisch} ^{ist}. ^{Man} ^{kann} ^{leicht} ^{voraussetzen} ^{dass}
Die ^{räumliche} ^{Anordnung} ^{von} ^{Gasmolekülen} ^{(unser} ^{unser} ^{offenbar} ^{eine} ^{äussert} ^{unregelmässige} ^{sein} ^{ist},

ganz im Gegensatz zu der ~~regelmässigen~~ ^{regelmässigen} Anordnung der Moleküle eines kristallinen festen
Körpers. ^(und dass dasselbe muss für Emulsionsteilchen gelten) ~~Die~~ ^{Sol} ^{teilchen} ^{haben} ^{wichtige} ^{Abstände} ^{haben} ^{sondern} ^{etwa} ^{ein} ^{solches} ^{Bild} ^{geben} ^{wie} ^{Regentropfen}
auf dem Strassenpflaster. Der höchsten Grad von Unregelmässigkeit erreicht ~~offen~~ ^{offen} diese Anordnung,
wenn es sich um ^{die} ^{Teilchen} ^{eines} ^{festen} ^{Gases} ^{handelt} ^{oder} ^{um} ^{Teilchen} ^{einer} ^{stark} ^{verdünnten} ^{Emulsion},
da dann ^{die} ^{gegenseitigen} ^{Kräfte} ^{zwischen} ^{dieselben} ^{wirksam} ^{sind} ^{somit} ⁱⁿ ^{jeder} ^{Teilchen} ^{mit} ^{vollständiger}
unabhängig von den übrigen bewegt.

Für diesen Fall lässt sich mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, insbesondere
^{für} ^{diese} ^{Zwecke} ^{ist} ^{auf} ^{meiner} ^{früheren} ^{Arbeit} ^{oder} ⁱⁿ ^{meiner} ^{Publikation} ^{von} ¹⁹⁰⁵ ^{zitiert}
Anwendung der vj. Demoullé'schen Regel, verhältnismässig einfache Formeln ableiten. ~~Die~~

Ist nämlich v die Anzahl von Teilchen, welche bei ⁱⁿ ^{dem} ^{gegebenen} ^{Volumen} ^{enthalten} ^{werden}, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass zufälligweise sich
n Teilchen darin aufhalten: $\frac{e^{-v} v^n}{n!}$ ^{Auf die Anzahl des betrachteten Volumens kommt es dabei gar}
^{nicht an.}

Die ersten diesbezüglichen experimentellen Arbeiten, von Perrin und Svedberg, stammen aus den Jahren 1908 und 1910, während

meine theoretische Arbeit

um ^{ist der Gedanke sehr wichtig} eigentlich ~~man sich wundern, dass~~ statistische Methoden nicht schon lange auf das Studium der Emulsionen angewendet

~~und man sich wundern, dass man dies nicht schon lange getan hat.~~ ^(Die Statistik hat ja heute schon beinahe alle Gebiete der Physik erobert, sogar Optik und Radiophysik) ~~Über eine Emulsion, wo man es mit einer~~

Menge annähernd gleich beschaffener diskreter Teilchen zu tun hat, ~~bietet doch~~ ^{ist} doch von vornherein ein ~~sehr~~ viel passenderes

Objekt für ~~ihre~~ Anwendung zu bilden, als scheinbar homogene chemische Substanzen oder optische Strahlung.

Allerdings ist von vornherein nicht klar, was sich auf diesem Wege erreichen lässt. ^{es hat sich gezeigt dass} Man ~~kennt~~ ~~schon~~ ~~wohl:~~

~~ein~~ ~~vor~~ ~~aus~~ ~~der~~ ~~Hilfsmittel~~ ~~bildet~~, ^{ein} ~~um~~ ~~uns~~ ~~betreffs~~ ~~der~~

~~die~~ ~~Emulsions~~ ~~statistik~~ ~~ist~~ ~~in~~ ~~der~~ ~~Wirklichkeit~~ ~~ein~~ ~~un~~ ~~er~~ ~~reichte~~ ~~Thema~~ ~~triss~~

~~die~~ ~~Emulsionen~~ ~~und~~ ~~kolloidalen~~ ~~Lösungen~~ ~~zu~~ ~~Tag~~ ~~stärkender~~ ~~Erkenntnissen~~, ~~zu~~ ~~erzielen~~, ~~und~~

~~und~~ ~~vernünftigen~~ ~~Druck~~ ~~dieselben~~, ~~Aufklärung~~ ~~zu~~ ~~verschaffen~~, ^{beschäftigt}

~~hierin~~ ~~hat~~ ~~er~~ ~~schon~~ ~~bemerkenswerte~~ ~~Resultate~~ ~~gelernt~~; ~~außerdem~~ ~~aber~~ ~~hat~~ ~~er~~ ~~in~~ ~~manche~~

allgemeinere Probleme, insbesondere das Verhältnis zwischen Thermodynamik und molekularer Kinetik

^{ein} von ~~neuen~~ ~~Fakt~~ ~~her~~ ~~her~~ ~~geleitet~~, so dass sie auch abgesehen von der speziellen physiko-chemischen

Anwendung von Interesse ist.

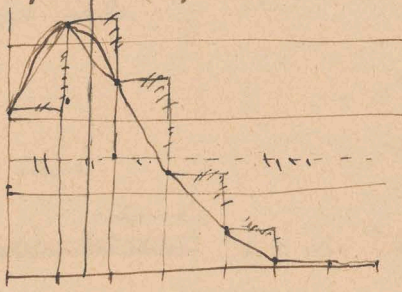
Schwartz
Hij
Gaus-Laplace?
Vektor Differential

Also sind die Wahrscheinlichkeiten, dass gar kein Teilchen, ein, zwei, drei Teilchen etc. in dem betrachteten Volumen befinden, gleich: e^{-v} , $\frac{e^{-v} v}{1}$, $\frac{e^{-v} v^2}{1 \cdot 2}$, $\frac{e^{-v} v^3}{1 \cdot 2 \cdot 3}$ u.s.w.

Um dies mit ~~der~~ einer Zahlenreihe zu vergleichen, zählen wir, wie oft darin die ~~Werte~~ Zahlen 0, 1, 2, 3, ... vorkommen, berechnen daraus den betreffenden Prozentsatz, also die empirische Wahrscheinlichkeit W_{emp} und vergleichen diese ~~Ergebnisse~~ mit den ^{aus dieser Formel} (für $v = 1.54$ berechneten Werten W_{the} :

n	N	W_{emp}	W_{the}
0	112	0.216	0.212
1	168	0.324	0.328
2	130	0.251	0.253
3	69	0.133	0.130
4	32	0.062	0.050
5	5	0.010	0.016
6	1	0.002	0.004
7	1	0.002	0.001

Die Übereinstimmung welche ^{im Hauptbilde} dargestellt ist, ist wohl sehr befriedigend.



Dabei sind die betreffenden Punkte ^{(durch eine glatte}

Curve verbunden worden, obwohl es sich eigentlich um diskontinuierliche Werte handelt und eine Curve nicht durch keinen Sum hat. Diese Curve gibt uns ^{die} eine anschauliche Vorstellung davon, wie sehr die Verteilung von ~~Teilchen~~ ^{Teilchen} sich einer sehr völligen Gleichmäßigkeit (welcher die Verteilung $v = 1.54$) annähert, ~~aber nicht~~ ^{aber nicht} ~~erreicht~~ ^{erreicht}.
 Anstatt dessen kann man die Ungleichförmigkeit (auch durch ^{Angabe} einer einzelnen ~~bestimmten~~ Größe charakterisieren, nämlich des sogenannten mittleren Schwankung.

Würde man die Unterschiede der Zahlen n und $n-v$ Mittelwert bilden, so wäre der durchschnittliche Unterschied natürlich Null, ~~da~~ ^{ebenso wäre die durchschnittliche Verteilung gleich Null von} ~~da~~ ^{da} ~~man~~ ^{man} ~~aber~~ ^{aber} die Quadrate der Unterschiede so werden die Summanden alle positiv und der Mittelwert $\frac{(n-v)^2}{v^2} = \bar{\sigma}^2$
 Ähnlich wie in der Gaußschen Fehlertheorie ^{in der Gaußschen Fehlertheorie} ~~die~~ ^{die} ~~Präzision~~ ^{Präzision} ~~(durch~~ ^{(durch} ~~die~~ ^{die} ~~Eröße~~ ^{Eröße} ~~des~~ ^{des} ~~durchschnittlich~~ ^{durchschnittlich} Fehlerquadrates charakterisiert wird, ebenso kann man als Maß der Ungleichförmigkeit der Verteilung der Emulsionsteilchen ^{das durchschnittliche Quadrat der} ~~die~~ ^{die} ~~Quadratdifferenzen~~ ^{Quadratdifferenzen} ~~Werte~~ ^{Werte} ~~des~~ ^{des} ~~Abstandes~~ ^{Abstandes} ~~von~~ ^{von} ~~einander~~ ^{einander} ~~annehmen~~ ^{annehmen}

$\bar{\sigma}^2 = \frac{(n-v)^2}{v^2}$
 Hierfür kann man nun aus der obigen Wahrscheinlichkeitsformel ein sehr einfaches Resultat ableiten, ^{nämlich} man erhält $\bar{\sigma}^2 = \frac{1}{v}$

Also ist die mittlere Dichte-schwankung $\sqrt{\bar{\sigma}^2} = \frac{1}{\sqrt{v}}$ nur abhängig von der normalen Anzahl von Teilchen, welche auf das betrachtete Volumen entfallen, und zwar ist sie die Wurzel aus demselben umgekehrt proportional. Wenn man nun die betreffenden Mittelwerte aus jener Zahlenreihe ausrechnet, erhält man $\sqrt{\bar{\sigma}^2} = 0.627$ während die theoretische Formel ^{verlangt} ~~ergibt~~ ^{ergibt} würde: $\sqrt{\frac{1}{1.54}} = 0.695$

Somit haben wir auch hier eine sehr schöne Übereinstimmung.
 Das ist gewiss befriedigend, dass unsere theoretischen Formeln bestätigt werden, aber wenn ^{sich} ~~man~~ ^{man} ~~keine~~ ^{keine} ~~weiteren~~ ^{weiteren} ~~Folgerungen~~ ^{Folgerungen} ~~ziehen~~ ^{ziehen} ~~lässt~~ ^{lässt} ~~wäre~~ ^{wäre} die Sache ~~schon~~ ^{schon} ~~nicht~~ ^{nicht} ~~so~~ ^{so} ~~wichtig~~ ^{wichtig}. Erhöhtes Interesse verdient

30. 260.

310. 13

20, 220

ju
de
Ko
2
No
ord
de
Ko
Te
a
a
i
de
Em
Te
so

^{Aufschluss tritt über das grundlegende Problem der Emulsions- und Kolloidphysik: über die}
~~die in der Folge bildet sich durch die Kräfte der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte und die~~

^{Method}
gibt die Tatsache aber dadurch, dass ~~man auf diese Weise die~~ ^{damit zusammenhängenden} ~~Centra des osmotischen Druckes,~~
der durch die Emulsionssteilchen ausgeübt wird, ~~als~~ ^{als} ~~bestimmt werden kann.~~

Um das zu verstehen, braucht man sich nur vorstellen, dass die Teilchen ^{kleine Distanzen} ~~stark abstoßende~~ ^{schleudert werden}
Kräfte aufeinander ausüben, etwa wie ^(jedes Teilchen mit einem solchen) ~~elastischen~~ ^{Polstern} ~~umgeben wären.~~ ^{und die}
^{da Teilchen sind} ~~Anordnung~~ ^{et} ~~offenbar gleichförmiger werden.~~ ^{(die Anordnung der Teilchen auf}



Wären dagegen ~~die~~ ^{im Gegenteil} ~~anziehende~~ ^{die} ~~Kräfte~~ ^{Teilchen} ~~wirkten~~ ^{bestehen,} so müsste ~~die~~ ^{die} ~~Teilchen~~ ^{Tendenz}
zu Agglomerationen, zu Schwarmbildungen vermehrt werden



Man könnte somit aus dem blossen Anblick einer
Kornart ^{Photographie} ~~der~~ ^{schon die} ~~Emulsion~~ ^{Art der Wechselwirkung der Teilchen}
erkennen. ^{Nun ist} ~~Anders~~ ^{die} ~~Art der~~ ^{Teilchenkräfte} ~~massgebend~~ ^{für} ~~den~~ ^{Zustand} ~~gleichung~~

der Emulsion, das heisst für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von Temperatur und
Konzentration. So besteht also ein ^{enger} ~~innerer~~ ^{Zusammenhang} ~~wischen~~ ^{zwischen} ~~der~~ ^{räumlichen} ~~Verteilung~~ ^{der}
Teilchen und ~~dem~~ ^{(durch} ~~dem~~ ^{das} ~~osmotischen~~ ^{ausgeübt)} ~~Druckes.~~

Um die Sache quantitativ untersuchen zu können, ^{müssen} ~~die~~ ^{unsere} ~~Verteilungs-~~
~~formeln~~ ^{angepasst} ~~werden,~~ ^{werden,} dass die Emulsionssteilchen ^{ein} ~~einzelne~~ ^{Kräfte}
ausüben, welche im ~~Centra~~ ^{mittelpunkte} ~~des~~ ^{des} ~~osmotischen~~ ^{osmotischen} ~~Druckes~~ ^{Druckes} ~~zum~~ ^{zur} ~~Vorzeichen~~ ^{Vorzeichen} ~~kommen.~~ ^{kommen.} ~~Auf~~ ^{Auf} ~~die~~ ^{die} ~~Art~~ ^{Art} ~~der~~ ^{der}
Berechnung ^{welche sich auf gewisse Centra der allgemeinen Teilchen} ~~beruht~~ ^{stützt} ~~hier~~ ^{nicht} ~~näher~~ ^{eingehen,} ~~nur~~ ^{das} ~~schliessliche~~ ^{Endresultat} ~~miss~~ ^{miss} ~~ich~~ ^{ich}
anführen. ^{Es zeigt sich das die} ~~Die~~ ^{Verteilung} ~~der~~ ^{der} ~~Teilchen~~ ^{ist} ~~ähnlich~~ ^{im} ~~allgemeinen~~ ^{allgemeinen} ~~analog~~ ^{analog} ~~(wie~~ ^{(wie} ~~die~~ ^{die}
~~Verteilung~~ ^{zufolge} ~~der~~ ^{der} ~~Teilchen~~ ^{um} ~~ein~~ ^{ein} ~~Mittelwert~~ ^{Mittelwert} ~~und~~ ^{die} ~~die~~ ^{Erwin} ~~mittlere~~ ^{der} ~~Schwankung~~ ^{Schwankung} ~~hängt~~ ^{hängt} ~~unmittelbar~~ ^{unmittelbar}
zusammen mit der osmotischen Compressibilität der betreffenden Emulsion.

Ist nämlich die Erwin des osmotischen Druckes in oberer Abhängigkeit vom ~~spezifischen~~ ^{spezifischen} ~~Volumen~~ ^{Volumen} der
Emulsion gegeben $p = p(V)$ so nennen wir den Compressibilitätskoeffizienten $\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial p}{\partial p}$
und ~~ist~~ ^{da} ~~darüber~~ ^{da} ~~will~~ ^{da} ~~die~~ ^{die} ~~mittlere~~ ^{mittlere} ~~Schwankung~~ ^{Schwankung} ~~genaus~~ ^{genaus}
da soll dann die Beziehung bestehen:

$$\delta^2 = \frac{H_0}{N} \beta$$

~~Man~~ ^{Man} ~~nicht~~ ^{nicht} ~~beschränkt~~ ^{beschränkt} ~~in~~ ⁱⁿ ~~dem~~ ^{dem} ~~allgemeinen~~ ^{allgemeinen} ~~Falle~~ ^{Falle} ~~ist~~ ^{ist} ~~natürlich~~ ^{natürlich} ~~ein~~ ^{ein} ~~Spezialfall~~ ^{Spezialfall} ~~der~~ ^{der} ~~betreten,~~ ^{betreten,}
dem ~~man~~ ^{man} ~~nehmen~~ ^{nehmen} ~~wir~~ ^{wir} ~~das~~ ^{das} ~~Van~~ ^{Van} ~~der~~ ^{der} ~~Holt~~ ^{Holt} ~~-~~ ⁻ ~~Poyl~~ ^{Poyl} ~~-~~ ⁻ ~~Charles~~ ^{Charles} ~~Centra~~ ^{Centra} ~~an,~~ ^{an,} ~~welches~~ ^{welches} ~~für~~ ^{für} ~~gering~~ ^{gering} ~~verdünnte~~ ^{verdünnte}
Emulsionen ~~bestehen~~ ^{bestehen} ~~muss,~~ ^{muss,} ~~so~~ ^{so} ~~erhält~~ ^{erhält} ~~man~~ ^{man} $\beta = \frac{1}{p}$ ~~und~~ ^{und} $\delta^2 =$
^{beispielweise} ~~Ist~~ ^{Ist} ~~dagegen~~ ^{dagegen} ~~die~~ ^{die} ~~Compressibilität~~ ^{Compressibilität} ~~geringer,~~ ^{geringer,} ~~wie~~ ^{wie} ~~dies~~ ^{dies} ~~bei~~ ^{bei} ~~Anwesenheit~~ ^{Anwesenheit} ~~von~~ ^{von} ~~Motorsumkräften~~ ^{Motorsumkräften} ~~der~~ ^{der} ~~Fall~~ ^{Fall} ~~sein~~ ^{sein} ~~muss,~~ ^{muss,}
so überwiegt ~~wie~~ ^{wie} ~~die~~ ^{die} ~~Schwankung~~ ^{Schwankung} δ^2 ~~und~~ ^{und} ~~die~~ ^{die} ~~Verteilung~~ ^{Verteilung} ~~ist~~ ^{ist} ~~gleichmässiger.~~ ^{gleichmässiger.}

Diese Werte sollten also der Theorie zufolge die ^{relative Häufigkeit} Verteilung (der verschiedenen Zahlen bestimmen, wenn man verschiedene, gleich große Volumenteile der Emulsion betrachtet oder auch wenn man denselben Volumenteil in wiederholten Malen während längerer Zeit beobachtet, wie letzteres gerade Svedberg getan hat.

Falls die normale Anzahl ^{von} der Teilchen eine gewisse wäre, würde diese Curve ganz den Charakter der Laplace-Gauss'schen Fehlerkurve besitzen.

80414	80956
90207	90478
798	803

Überwiegen anziehende Kräfte, wie das ^{für Sammelkath} Beispielweise in der Nähe des kritischen Punktes der Fall ist, so wird die Kohäsivität der Substanz nicht beeinträchtigt, was sich in die bekannten Opaleszenz erklärt. Ein solches Verhalten ^{und Verhalten} hat man tatsächlich bei ^{beobachtet} konzentrierteren Emulsionen gefunden und daraus hat man geschlossen, dass der osmotische Druck ~~bei~~ konzentrierteren Emulsionen bedeutende Abweichungen vom Boyle-Charlier'schen Gesetz aufweist, und zwar im Sinne einer Verminderung der Kompressibilität.

Das wird ja ~~von~~ von vornherein sehr wahrscheinlich, dass Emulsionsteilchen bei ~~großer~~ Annäherung ineinander abstossen, denn das ~~gesagt~~ ^{ist} ~~sehr gut zu der~~ ^{die wohlbekannte} ~~Stabilität der Emulsion erklären, aber eigentlich~~ ^{ist es doch, dass diese Abweichungen vom Boyle Gesetz schon bei so verdünnter Emulsion auftreten, wo} die Wundkonstante etwa 0.000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihre Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Davor wir jedoch ^(auf die Lösung zu sprechen) ~~zu~~ kommen, möchte ich noch eine andere ~~Art~~ Methode der Emulsions-Statistik besprechen, welche ^{in einer} ~~ebenfalls~~ ^{ebenfalls} ausserordentlich einfache ~~Weg~~ ^{Weg} zur Erforschung der Verteilung des osmotischen Druckes eröffnet. ^{Dieselbe} ~~Es beruht~~ ^(des Sedimentationsgleichgewichtes, d. h.) ~~auf der~~ ^{auf der} Beobachtung ^{der Teilchen-Verteilung, welche sich in einer vertikalen Säule der Emulsion unter Einfluss der Schwerkraft} ~~der Teilchen-Verteilung, welche sich in einer vertikalen Säule der Emulsion unter Einfluss der Schwerkraft~~

1000 ³) folgende Beobachtung gemacht

	h ₀	h ₁	h ₂	h ₃	h ₄	h ₅
0	163	0.289	0.322			
1	222	0.99	0.65			
2	128	0.27	0.6			
3	41	0.73	0.78			
4	9	0.16	0.72			
	563					

$v = 1.132$
 $\bar{h}^2 = 0.729$
 $\bar{h}_{os}^2 = 0.8834$
 $\frac{\rho}{\rho_0} = 0.825$

$\frac{4}{3} \cdot 0.2^3 \cdot \pi \cdot 10^7 = \frac{0.008 \cdot 4 \cdot 10^7}{0.835}$

Das ist ja ~~von~~ von vornherein sehr wahrscheinlich, dass Emulsionsteilchen bei ~~großer~~ Annäherung ineinander abstossen, denn das ~~gesagt~~ ^{ist} ~~sehr gut zu der~~ ^{die wohlbekannte} ~~Stabilität der Emulsion erklären, aber eigentlich~~ ^{ist es doch, dass diese Abweichungen vom Boyle Gesetz schon bei so verdünnter Emulsion auftreten, wo} die Wundkonstante etwa 0.000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihre Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Davor wir jedoch ^(auf die Lösung zu sprechen) ~~zu~~ kommen, möchte ich noch eine andere ~~Art~~ Methode der Emulsions-Statistik besprechen, welche ^{in einer} ~~ebenfalls~~ ^{ebenfalls} ausserordentlich einfache ~~Weg~~ ^{Weg} zur Erforschung der Verteilung des osmotischen Druckes eröffnet. ^{Dieselbe} ~~Es beruht~~ ^(des Sedimentationsgleichgewichtes, d. h.) ~~auf der~~ ^{auf der} Beobachtung ^{der Teilchen-Verteilung, welche sich in einer vertikalen Säule der Emulsion unter Einfluss der Schwerkraft} ~~der Teilchen-Verteilung, welche sich in einer vertikalen Säule der Emulsion unter Einfluss der Schwerkraft~~

Das ist ja ~~von~~ von vornherein sehr wahrscheinlich, dass Emulsionsteilchen bei ~~großer~~ Annäherung ineinander abstossen, denn das ~~gesagt~~ ^{ist} ~~sehr gut zu der~~ ^{die wohlbekannte} ~~Stabilität der Emulsion erklären, aber eigentlich~~ ^{ist es doch, dass diese Abweichungen vom Boyle Gesetz schon bei so verdünnter Emulsion auftreten, wo} die Wundkonstante etwa 0.000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihre Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Das ist ja ~~von~~ von vornherein sehr wahrscheinlich, dass Emulsionsteilchen bei ~~großer~~ Annäherung ineinander abstossen, denn das ~~gesagt~~ ^{ist} ~~sehr gut zu der~~ ^{die wohlbekannte} ~~Stabilität der Emulsion erklären, aber eigentlich~~ ^{ist es doch, dass diese Abweichungen vom Boyle Gesetz schon bei so verdünnter Emulsion auftreten, wo} die Wundkonstante etwa 0.000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihre Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Das ist ja ~~von~~ von vornherein sehr wahrscheinlich, dass Emulsionsteilchen bei ~~großer~~ Annäherung ineinander abstossen, denn das ~~gesagt~~ ^{ist} ~~sehr gut zu der~~ ^{die wohlbekannte} ~~Stabilität der Emulsion erklären, aber eigentlich~~ ^{ist es doch, dass diese Abweichungen vom Boyle Gesetz schon bei so verdünnter Emulsion auftreten, wo} die Wundkonstante etwa 0.000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihre Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Das ist ja ~~von~~ von vornherein sehr wahrscheinlich, dass Emulsionsteilchen bei ~~großer~~ Annäherung ineinander abstossen, denn das ~~gesagt~~ ^{ist} ~~sehr gut zu der~~ ^{die wohlbekannte} ~~Stabilität der Emulsion erklären, aber eigentlich~~ ^{ist es doch, dass diese Abweichungen vom Boyle Gesetz schon bei so verdünnter Emulsion auftreten, wo} die Wundkonstante etwa 0.000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihre Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

exp

fa

o

v

y

a

a

v

o

v

a

v

o

v

a

v

o

v

a

v

o

v

a

v

o

v

a

v

o

v

a

v

o

exponentielle Verteilung her, welche für die Dichteverteilung der Erdatmosphäre charakteristisch ist, und es gilt ganz dieselbe Formel, wie bei der barometrischen Höhenmessung, nur mit dem Unterschied, dass an Stelle

$$p = p_0 e^{-\frac{g \cdot h}{p_0} (1 - \beta)}$$

$$= p_0 e^{-\frac{N \cdot m}{H \cdot \theta} (1 - \beta) \cdot h}$$

der wirklichen Schwere g die scheinbare Schwere (mit Rücksicht auf den Auftrieb des ~~wässrigen~~ flüssigen Mediums) tritt.

Bekanntlich hat Perrin diese exponentielle Verteilung in verdünnter Emulsion mit grosser Genauigkeit nachgewiesen. Es herrschen da ganz analoge Verhältnisse wie in der Erdatmosphäre, der Unterschied ist nur

quantitativ, indem ~~man~~ in der Erdatmosphäre auf 5500 m Höhen-differenz eine Veränderung der Dichte auf die Hälfte erfolgt, während hier 10% in einer ^{Summepelt} ~~Emulsion~~ mit Körnern von ^{0.212 μ Radius} ~~berührt~~ ~~ist~~ ~~auf~~ ~~30 μ~~ ~~einem~~ ~~Halbierung~~ der Dichte entspricht. Das Verhältnis dieser Zahlen 5500 m : 30 μ ~~ist~~ ~~bestimmt~~ das Verhältnis zwischen dem scheinbaren Gewicht eines Summepelt Körnchens und eines Luftmoleküls, also sehen wir leicht, wie man ^{auf dem Wege} ~~absolute~~ ~~Relativgewichte~~ und die Loschmidt'sche Zahl berechnen kann.

Heute wollen wir uns aber nicht mit jenen Perrin'schen Arbeiten beschäftigen, ^(die Kenntnisse) ~~weil~~ ~~das~~ ~~selbst~~ ~~den~~ ~~noch~~ ~~einmal~~ ~~erwähnt~~ ~~ist~~, sondern was interessiert diese Methode jetzt vor allem als Mittel, ~~um~~ ~~die~~ ~~Exaktheit~~ ~~der~~ ~~Vent'Hoff~~ ~~+~~ ~~Doghl~~ ~~sehen~~ ~~Zustandgleichung~~ ~~zu~~ ~~kontrollieren~~, ~~zur~~ ~~Abweichung~~ ~~von~~ ~~der~~ ~~letzteren~~ ~~man~~ ~~sich~~ ~~durch~~ ~~eine~~ ~~Abweichung~~ ~~von~~ ~~der~~ ~~exponentiellen~~ ~~Verteilung~~ ~~zu~~ ~~erkennen~~ ~~gibt~~.

Daher hat Westgren ^(die Perrin'schen Messungen bei grosser Konzentration der Emulsion) wiederholt, bei welchen auf Grund der vorher besprochenen Arbeiten Westgren's und Lundberg's bereits erhebliche Abweichungen vom Dogl'schen Gesetz bestehen sollten, Das Resultat war jedoch negativ: die Teilchen-Verteilung erwies sich ^{als} annähernd exponential. Somit bestand da ein unzweifelhafter Widerspruch zwischen den Resultaten der beiden emulsionsstatistischen Methoden, welcher ein gewisses Gefühl der Unsicherheit erzeugte.

Um die Sache klarzulegen, wollte ich in diesem Jahre einen Versuch machen, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden. Wenn man sich nämlich ^(mit horizontal gestelltem Mikroskop) ~~eine~~ ~~Photographie~~ ~~anfertigt~~ ~~aus~~ ~~einer~~ ~~Konstanz-~~ ~~aufnahme~~ ~~einer~~ ~~sedimentierten~~ ~~Emulsions-~~ ~~Schicht~~ ~~herstellt~~, so kann man ^(an dem Bild) ~~an~~ ~~dem~~ ~~Bild~~ ~~beide~~ ~~statistische~~ ~~Zählungen~~ ~~vornehmen~~. ~~Die~~ ~~Verteilung~~ ~~der~~ ~~Körner~~ ~~in~~ ~~der~~ ~~vertikalen~~ ~~Richtung~~ ~~bestimmt~~, ~~andererseits~~ ~~indem~~ ~~man~~ ~~die~~ ~~Verteilung~~ ~~der~~ ~~Teilchen~~ ~~in~~ ~~vertikaler~~ ~~Richtung~~ ~~bestimmt~~, ~~andererseits~~ ~~indem~~ ~~man~~ ~~die~~ ~~Verteilung~~ ~~der~~ ~~Teilchen~~ ~~in~~ ~~horizontaler~~ ~~Richtung~~ ~~bestimmt~~. ~~Die~~ ~~Schwankungen~~ ~~von~~ ~~dem~~ ~~Mittelwert~~ ~~der~~ ~~betreffenden~~ ~~Teilchenzahl~~ ~~bestimmt~~. ^(und auf das experimentelle die Formel angewandt) Glücklicherweise bin ich noch vor Beginn der eigentlichen Messungen der Reihe entzogen worden, indem Perrin und Constantin eine gerade in diese Weise angestellte Untersuchung veröffentlicht haben.

Denn die Emulsionsstoffe bleiben bei der Sedimentation
nicht vollständig an der Oberfläche, sondern bilden ^{noch} ^{die} ^{bei} ~~ein~~ Art Atmosphäre eine Schicht von allseitig
abnehmender Dichte.

Das Resultat derselben ist sehr interessant. Es zeigt sich, dass ~~faktisch~~ bei Emulsionen vor allem, dass tatsächlich beide Methoden, sowohl die der Konzentrationschwankungen wie auch die der Sedimentations Verteilung, vollkommen übereinstimmende Werte ergeben und zwar dass tatsächlich bei stark konzentrierten Emulsionen die Compressibilität erheblich geringer ist als das Van't Hoff'sche Gesetz angibt.

Als Beispiel gilt Constantin einige ^{Zahlen} Werte ~~aus~~ für den Betrag der mittleren Schwankung δ an, einerseits wie ~~ste~~ bei der betreffenden Volumkonzentration (für das betreffende Volumen) unter Zugrundelegung des Van't Hoff'schen Gesetzes, also der Formel () ^{ausfüllung} ~~aus~~ (inset), andererseits den Betrag, welcher aus meiner Formel () folgt, wenn die aus der Sedimentationsverteilung ermittelte Compressibilität eingesetzt wird, und die die experimentell ermittelte Schwankung:

Konz. in Proz.	δ		
	VH	ber.	exp.
4	0.140	0.101	0.110
4.94	0.126	0.087	0.087
5.9	0.116	0.078	0.081
6.75	0.108	0.070	0.068

Die Übereinstimmung der beiden letzten Kolonnen ist ganz genügend, während von ~~Beliebigkeit~~ der Formel () keine Rede sein kann.

~~Es ist ferner~~ Perrin und Constantin finden, dass die Van der Waal'sche Formel ihren Beobachtungen ganz ~~genügend~~ gut Genüge leistet, wenn man sie in der Form schreibt

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad p = \frac{RT}{v} + \frac{bRT-a}{v^2}$$

und wenn man annimmt, dass die GröÙe a einen negativen Wert besitzt (wobei für b das vierfache Volumen der Teilchen genommen wird). Das heißt also: anstatt die Anziehungskräfte, welche bei Gasen und Flüssigkeiten einen „inneren Druck“ erzeugen, muss man bei Emulsionen abstoßende Kräfte annehmen, welche einer gegenseitigen Annäherung der Teilchen ~~ste~~ entgegenwirken, und bei größerer Konzentration wirksam zum Vorschein kommen. Perrin meint, dass diese Kräfte ~~auf die~~ ^{mit der} ~~Wirkung~~ der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche der Teilchen zusammenhängen und ~~das~~ ^{das} ~~haben~~ ^{wichtig sein} wohl vielleicht Recht haben.

um einem der Hauptprobleme der Kolloidchemie näher an den Leib zu rücken, nämlich

Jedenfalls glaube ich, dass wir hier endlich einmal einen Weg ~~gefunden~~ ^{gefunden} haben, (um jenen rätselhaften Kräften nachzuspüren, welche die Stabilität ~~der~~ ^{von} ~~Kolloid~~ ^{und} ~~Emulsionen~~ ^{und} ~~abhängen~~ ^{und} Koagulationserscheinungen der (Kolloide abhängen). Gibt es dergleichen Kräfte, so müssen sie sich im Gesetze des osmotischen Druckes äußern und müssen sich ~~ste~~ ⁱⁿ den Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze zu erkennen geben. Hier aber haben wir eine Methode - oder eigentlich zwei Methoden - um ^{indirekte} Messungen beliebiger kleiner osmotischer Drücke ^{Um eine Vorstellung davon zu geben, um was für Größen es sich handelt} (sehr feinfühlig empfindliche) mit Präzision auszuführen. ~~Als Beispiel~~ ^{ste} ~~ist~~ ^{ist} nur angeführt, dass der osmotische Druck in den Summipfropfen Emulsion Perrin's von größter Konzentration nur $5 \cdot 10^{-8}$ Atm. in Sediment verdünntester

En

w

N

U

v

f

v

f

f

f

f

n

v

v

i

S

S

Th

E

v

v

J

J

V

V

V

Z

V

V

V

d

T

m

d

d

wie jene auf welche sich die Zahlenwerte beziehen
Emulsionen, welche nur $3 \cdot 10^{-11}$ Stm. betragen hat, können die mit direkter Beobachtung und nicht vollkommen enthalten. (8)

Was übrigens den Vergleich der beiden Methoden anbelangt, so ist die Sedimentations-Methode
vielleicht einfacher und übersichtlicher zu nennen, sie hat aber den Nachteil, dass sie nur bei
Vermischung vollkommen homogener Emulsionen richtige Resultate gibt, und dass die geringste
Ungleichförmigkeit der Größe der Emulsions-Teilchen Abweichungen von der exponentiellen Verteilung
und von dem Doyle'schen Gesetz vorzuziehen muss. Die Schwankungsmethode ist dagegen prinzipiell
indem die schwereren Teilchen sich in der unteren Schicht ansammeln und von dem Teilchen für die primäre
für homogene wie inhomogene Emulsionen verwendbar. Und zwar geringst - theoretisch - und einseitig
und unrichtig Normenaufnahme eines hinreichend grossen Emulsionsvolumens um die Zustand-
gleichung im Bereich aller Konzentrationen bis zu den stärksten zu definieren.

~~Nun muss sich nur die Platte in gleichgrossen Feldern einteilen und~~

Nun aber möchte ich zu einem weiteren Problem der Emulsionsstatistik übergehen,
mit dem ich mich in der letzten Zeit beschäftigt habe. Nehmen wir zu der für eine gewisse
verdünnte Emulsion von Svedberg angegebenen Zahlenreihe zurück. Wir haben schon, dass
sie trotz scheinbarer ~~Unregelmässigkeit~~ Regelmässigkeit doch einem genau definierten Gesetz gehorcht,
indem die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen durch die Formel () gegeben ist und die
Grösse der mittleren Schwankung mit dem Betrag der normalen Teilchenzahl v zusammenhängt.

Nun fragen wir aber nach der Geschwindigkeit der Schwankungen. Das ist etwas ganz
Verschiedenes, denn da kommt das Bezug ~~Verhältnis~~ der Zeit als neues Moment hinzu.

Es könnte ja schon in jener Reihe jede Zahl doppelt verdoppelt werden:

11 22 00 00 00 22 00 00 11 33 22 44 11 22 usw.

Dann wären die Häufigkeiten unverändert, aber die Veränderlichkeit der
Teilchenzahl pro Zeiteinheit wäre gerade nur halb so gross. Von welchen Umständen hängt also diese
Veränderlichkeit ab und wie soll man sie zahlenmässig definieren?

Was vor Allen die zweite Frage anbelangt, so ist es sehr naheliegend, als Mass der
Veränderlichkeit das durchschnittliche Quadrat der Differenzen der aufeinanderfolgenden
Zahlen einzuführen, also $(+1)^2 + (1)^2 + 2^2 + 0^2 + 0^2 + 2^2 + 0^2 + 2^2 + \dots$ welches ich kurz als

Veränderlichkeitsquadrat Δ^2 bezeichnen will.

Bezüglich der primären Ursachen, welche die Veränderlichkeit bedingt, ist vor Allen klar, dass dies
die Brownsche Molekularbewegung ist, denn diese bewirkt ja das regellose Umröhmeln der
Teilchen. Es ist also von vornherein klar, dass die Veränderlichkeit weit geringer sein wird, wenn
man die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zucker oder Glycerinzusatz erhöht und dadurch
die Brownsche Bewegung verlangsamt. Tatsächlich hat Svedberg solche Versuche angestellt und

Auf dem ersten Block scheint dies also eine Bestätigung der Svedberg-Westgrün'schen Resultate zu bilden.
 Wenn man aber die betreffenden Angaben genauer vergleicht, findet man, dass nach Perrin-Constantin die Abweichungen vom Rayleigh'schen Gesetz erst bei Konzentrationen einer ^{ganz anderen,} (bedeutend höheren) Größenordnung auftreten (cca 0.01 Volumenkonz.) ^{und dass die vor} als bei jenen Beobachtungen ~~erhalten~~ und dass die von letzteren verwendete ~~Formel~~ $\frac{2a}{d} = \frac{1}{5}$

Emulsionen sich nicht ähnelt, ganz normal verhalten sollten.

Es scheint also ~~da~~ ^{sind} Constantin's Zählungen ~~wohl~~ ^{wohl} aus dem Grunde vertrauenswürdig, ^{Auch wird ihre Richtigkeit dadurch bewiesen,} da sie ^{nicht subjektiv sondern objektiv} an ~~ein~~ ^{ein} fotografischen Platten vorgenommen wurden. ~~und~~ ^{und} ~~erhalten~~ ^{erhalten} durch ~~die~~ ^{die} ~~Beobachtung~~ ^{Beobachtung} dass bei ihnen beide Messungsmethoden ganz übereinstimmende Resultate geliefert haben. Man muss somit wohl ^{Schwerkomp-} ^{parieren} ^{zählungen} schließen, dass bei den auf konzentrierte ~~Emulsionen~~ ^{Emulsionen} bezüglichen ~~Beobachtungen~~ ^{Beobachtungen} Svedberg und Westgrün's eine bisher unbekannte Fehlerquelle mitgespielt habe.

Deutlich erscheint mir dies bezüglich namentlich der Umstand, dass diese Beobachter inhomogene Emulsionen verwendet haben, da ~~bei~~ ^{ja} bei ultramikroskopischer Beobachtung die Lichtverteilung von der Wellenlänge und Größe der Teilchen abhängt, und hier eine Möglichkeit von systematischen subjektiven Zählungsfehlern vorliegt.

$$\frac{4a^2}{\lambda d} M = 0.01$$

$$\left(\frac{2a}{d}\right)^3 = 0.02$$

$$\frac{2a}{d} = \sqrt[3]{0.02} = 0.27$$

$$\frac{2a}{d} = \sqrt[3]{0.02} = 0.27$$

190100
4337

hat konstatiert, dass die Größe der Schwankungen unverändert blieb, aber die Reichheit derselben bedeutend abnahm. Leider gibt er keine Zahlenreihe explizit an.

Ebenso lässt sich voraussagen, dass die Gestalt und Größe des beobachteten Volumenteiles von Einfluss sein werden, ~~was vor~~ ^{aber auch} ~~Allen~~ die Länge der Zeitintervalle, welche zwischen den successiven Beobachtungen verstreichen.

Was nun die ~~quantitative~~ Berechnung anbelangt, so möchte ich Sie nicht mit Einzelheiten ermüden. Nur soviel sei erwähnt dass man zuerst auf Grund der Formeln für die Brown'sche Molekularbewegung:

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

zu berechnen hat, mit welcher Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, dass sich ein einzelnes, ^{irgendwo} ~~ansichtlich~~ in dem betrachteten Volumen befindliches Teilchen in dem gegebenen Zeitintervalle aus demselben entfernt

Die betreffende ~~Ausdruck~~ ^{Wahrscheinlichkeitsfunktion}, welchen wir P nennen wollen, hängt mit der Intensität der Brown'schen

Bewegung, der Dicke der beobachteten Emulsions-schicht ^{h} und dem Zeitintervall t mittels der Formel

zusammen:

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

~~Sodann berechnet man wie sich die~~

Darauf gestützt, berechnet man, wie gross die Wahrscheinlichkeit für den Ausfall einer gewissen Anzahl Teilchen ist, ^{unter Voraussetzung} ~~man man~~ ~~das~~ ~~wahrscheinlich~~ ~~ist~~ im vorhergehenden Zeitintervall n Teilchen

in jenem Raume vorhanden waren; ebenso berechnet man umgekehrt die Wahrscheinlichkeit des Eintrettes neuer Teilchen, von aussen her, ~~man man~~ ~~das~~ ~~die~~ und durch Kombination dieser Ausdrücke findet man endlich ~~die~~ die Formel, welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit

man eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n ~~um~~ um k Einheiten:

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

oder auch eine Verminderung um k Einheiten:

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

zu erwarten hat. (Dieses bedeutet ν , wie früher, die normierung auf des betreffend Volumen entfallende Teil).

Es sind dies recht komplizierte Summenausdrücke, welche für gewisse Zahlen n eine ganze Menge Glieder enthalten und sich daher nicht weiter vereinfachen lassen.

Nurwunderbar wie erhält man aber aus denselben für das mittlere Veränderlichkeit Δ ein sehr einfaches Resultat, nämlich:

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

kan

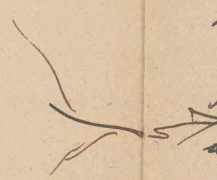
(

v

-

Am
E

with
1.55



in

mu

Ein ~~Sk~~ Skeptiker könnte meinen, nach einer so komplizierten Rechnung müsse man noch die Wahrscheinlichkeit ermitteln, ob kein Fehler in der Rechnung ~~begefallen würde~~ ^{unterlaufen ist.} Eine solche Kontrolle kann man nun ^{Kombi- und} am besten durch Vergleichung mit der Sieberg'schen Zahlenreihe durchführen.

Ich habe ~~das~~ ^{die} ~~zwei~~ ^{einige} ~~mal~~ ^{mal} dieselben in ^{einigen von 517} Doppelten aufgeführt: 12, 20, 00, 00, 02, 20, 00, 01, 13 und habe ^{so} die Häufigkeit der verschiedenen Kombinationen empirisch festgestellt. Andererseits habe ich an der Hand jener theoretischen Formeln nachgerechnet, wie oft jede Kombination zweier aufeinanderfolgender Zahlen unter den 517 Fällen vorkommen sollte, indem ich den empirischen Wert der mittleren Veränderlichkeit ^(Δ^2) der Rechnung zu Grunde legte. Die nachstehende Tabelle enthält die betreffende Zusammenstellung, wobei an jeder Stelle die empirische Häufigkeitszahl ~~ist~~ ^{nebst} den eingeklammerten theoretischen Werte angeführt ist. Dabei ~~bezeichnet die~~ ^{bezeichnet die} ~~entsprechenden~~ ^{verschiedenen} (Horizontalreihen) den ~~Werten~~ ^{Werten} der vorausgehenden, die Vertikalreihen den Wert der nachfolgenden Zahl in der betreffenden Ambo-Kombination:

		Folgende Zweite Zahl								
		0	1	2	3	4	5	6	7	
Aufgang Erste Zahl	0	45 (36)	35 (40)	19 (22)	7 (9)	5 (2)	0 (0)			
	1	40 (40)	55 (58)	40 (41)	17 (19)	10 (8)	1 (4)		1	
1. Teil 1.55	2	19 (22)	42 (41)	35 (36)	24 (20)	6 (8)	2 (13)	1		
	3	6 (9)	23 (19)	22 (20)	13 (13)	5 (6)	0 (4)			
	4	2 (2)	8 (8)	10 (8)	4 (6)	6 (9)	2 (0.7)			
	5	0 (0.3)	1 (1.3)	2 (1.3)	2 (1.2)	0 (0.7)	0 (0.3)			

Angewandt des Umstands, dass es sich da um Wahrscheinlichkeits ^{gesetze} ~~gesetze~~ handelt, welche ~~man~~ ^{man} bei einer relativ geringen Anzahl von Beobachtungen durch zufällige Fehler sehr entstellt werden, muss man die Übereinstimmung des ^{experimentellen} ~~empirischen~~ und des theoretischen Ausfalls für sehr befriedigend erklären. Auch der Zahlenwert der Veränderlichkeit $\Delta^2 = 2.27$ stimmt ^{= 2.27} mit ~~dem~~ ^{dem} aus Formel $(\Delta^2 = \frac{2.71}{n})$ ~~unter~~ ^{bei} Einsetzen der Dimensionen der Teilchen ~~und des~~ ^{und} ~~der~~ ^{der} ~~Wertes~~ ^{Wertes} ~~der~~ ^{der} ~~Erwartung~~ ^{Erwartung} folgt, soweit man es bei ~~den~~ ^{den} ~~einigen~~ ^{einigen} ~~Versuchen~~ ^{Versuchen} nur erwarten kann in Anbetracht des Umstands, dass die zur Berechnung dienenden Größen (Teilchengröße und Schichtdicke) nur annähernd bekannt sind. (Methode des Silikons v. Kugelgestalt)

The following table shows the results of the experiments conducted on the 15th and 16th of the month. The first column gives the number of the experiment, the second column the number of the subject, the third column the number of the trial, the fourth column the number of the error, and the fifth column the number of the correct answer.

Exp. No.	Subj. No.	Trial No.	Errors	Correct
1	1	1	0	1
1	1	2	0	1
1	1	3	0	1
1	1	4	0	1
1	1	5	0	1
1	1	6	0	1
1	1	7	0	1
1	1	8	0	1
1	1	9	0	1
1	1	10	0	1
1	1	11	0	1
1	1	12	0	1
1	1	13	0	1
1	1	14	0	1
1	1	15	0	1
1	1	16	0	1
1	1	17	0	1
1	1	18	0	1
1	1	19	0	1
1	1	20	0	1
1	1	21	0	1
1	1	22	0	1
1	1	23	0	1
1	1	24	0	1
1	1	25	0	1
1	1	26	0	1
1	1	27	0	1
1	1	28	0	1
1	1	29	0	1
1	1	30	0	1
1	1	31	0	1
1	1	32	0	1
1	1	33	0	1
1	1	34	0	1
1	1	35	0	1
1	1	36	0	1
1	1	37	0	1
1	1	38	0	1
1	1	39	0	1
1	1	40	0	1
1	1	41	0	1
1	1	42	0	1
1	1	43	0	1
1	1	44	0	1
1	1	45	0	1
1	1	46	0	1
1	1	47	0	1
1	1	48	0	1
1	1	49	0	1
1	1	50	0	1
1	1	51	0	1
1	1	52	0	1
1	1	53	0	1
1	1	54	0	1
1	1	55	0	1
1	1	56	0	1
1	1	57	0	1
1	1	58	0	1
1	1	59	0	1
1	1	60	0	1
1	1	61	0	1
1	1	62	0	1
1	1	63	0	1
1	1	64	0	1
1	1	65	0	1
1	1	66	0	1
1	1	67	0	1
1	1	68	0	1
1	1	69	0	1
1	1	70	0	1
1	1	71	0	1
1	1	72	0	1
1	1	73	0	1
1	1	74	0	1
1	1	75	0	1
1	1	76	0	1
1	1	77	0	1
1	1	78	0	1
1	1	79	0	1
1	1	80	0	1
1	1	81	0	1
1	1	82	0	1
1	1	83	0	1
1	1	84	0	1
1	1	85	0	1
1	1	86	0	1
1	1	87	0	1
1	1	88	0	1
1	1	89	0	1
1	1	90	0	1
1	1	91	0	1
1	1	92	0	1
1	1	93	0	1
1	1	94	0	1
1	1	95	0	1
1	1	96	0	1
1	1	97	0	1
1	1	98	0	1
1	1	99	0	1
1	1	100	0	1

The results of the experiments show that the subjects were able to perform the task with a high degree of accuracy. The number of errors was zero for all subjects and trials. This indicates that the subjects were able to learn the task quickly and perform it consistently.

~~Die Beobachtung~~ Auf Grund der theoretischen Formeln kann man übrigens derlei Beobachtung besser umgekehrt dazu benutzen, um aus der beobachteten Veränderlichkeit Δ den ~~Wahrscheinlichkeits~~ Koeffizienten P und hieraus den Koeffizienten D zu ~~bestimmen~~ ermitteln, welcher für die Irregularität der Brown'schen Bewegung charakteristisch ist. Ich glaube, ~~es gibt~~ ^{diese indirekte} ~~einige~~ ^(dürfte genauere Resultate ergeben) Methode zum Studium der Brown'schen Wolkularbewegung als die direkte Beobachtung der unhex-wimmeln den Teilchen.

~~Die Beobachtung~~ ~~der Irregularität~~ ~~der Brown'schen Bewegung~~

Ich muss gestehen, als ich diese statistischen Berechnungen anführte, war ich nicht wenig überrascht und erpönt zu finden, dass in einer solchen scheinbar regellosen Zahlenreihe soviel ^(auf dem ersten Blick würde wohl niemand vermuten) Regelmäßigkeit steckt, dass nicht nur die Stärke der verschiedenen Zahlen, sondern auch deren Anordnung, welche für die zeitliche Veränderlichkeit maßgebend ist, ^{von} so schön quantitativem Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird, die man auf dem ersten Blick darin gar nicht vermuten würde.

Aber was mir daran am Interessantesten scheint, das sind gewisse allgemeine Erwägungen, welche ~~mit~~ ^{kleinlicher} dem Gegensatz zwischen (dynamischer Thermodynamik und der Molekularkinetik ~~zusammen~~ illustrieren. Hier haben wir nämlich wohl das erste Beispiel, an welchem man ~~den~~ ^{mikroskopischen} ~~Übergang~~ ^{zwischen} ~~zwischen~~ ^{irreversiblen} ~~Phänomenen~~ ^{Phänomenen} sowohl experimentell wie theoretisch ^{ganz} exact verfolgen kann.

Diese Umkehrvorgänge sind nämlich

~~Die Beobachtung~~ ~~der Irregularität~~ ~~der Brown'schen Bewegung~~ Hier haben wir nämlich vor uns (ein kolossal vergrößertes Bild dessen, was ^{sonst} man einen Diffusionsvorgang nennt). Es diffundieren die im beobachteten Volumen befindlichen Teilchen ^{gerade so als ob man die Diffusion einer Schicht einer Substanz mit der ~~ganzen~~ ^{ganzen} Flüssigkeit ~~ausführte~~} und die äusseren Teilchen durcheinander. (Es kommt nun ganz auf den Anfangszustand an, ob uns die Sache als Diffusion oder als ungerichtete Brown'sche Bewegung ^{erscheint} vorzukommt. ^{in einem Becken} innerhalb des Bereichs der mittleren Schwankung folgen Ist (den Anfangszustand die Anfangszahl 0 oder 1, so sehen wir, dass die ~~Teilchenzahl~~ ^{Teilchenzahl} hierauf am wahrscheinlichsten wieder eine 0 oder 1, eventuell 2 folgt. Ist dagegen die Anfangszahl 5, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass hierauf wieder eine 5 folgt, ^{und} noch seltener wird eine größere Zahl folgen; dagegen ist sicher zu erwarten, dass eine kleinere Zahl, 2, oder 3, folgt. Wäre der Anfangszustand noch abnormer, z.B. 17, so wäre mit noch größerer ~~Sicherheit~~ ^{Sicherheit} eine Abnahme zu erwarten, ~~und zwar~~ ~~best~~ ~~mit~~ ~~leicht~~ ~~aus~~ ~~je~~ ~~größer~~ ~~Formeln~~ ~~berechnen~~, dass der ~~mittlere~~ ~~Anteil~~ ~~benso~~ ~~wie~~ ~~man~~ ~~sich~~ ~~der~~ Salzgehalt einer stark konzentrierten Schicht durch Diffusion gegen die schwächer konzentrierte Umgebung ausgleichen würde. Und man kann mit Hilfe jener Formeln leicht berechnen, dass die ~~mittlere~~ durchschnittliche Veränderung der Teilchenzahl $D = (n-1)P$ beträgt, was genau dem Betrag entspricht, wie ihn die gewöhnliche Diffusionstheorie für einen solchen ~~den~~ ^{den} Fall liefern würde, wobei

Handwritten text from the adjacent page, including words like "The", "with", and "Edin".

Annahme, dass wir es mit einem kontinuierlichen Medium ~~haben~~ ^{zu tun haben,} welches den Diffusionskoeffizienten D besitzt. Man kann den Koeffizienten D geradezu als Diffusionskoeffizienten der Emulsion ~~bezeichnen~~ ^(symb. D_{em}) bezeichnen, denn er charakterisiert die ~~Diffusionsfähigkeit~~ ^{Diffusionsfähigkeit} der ~~Emulsion~~ ^{Emulsion} in dem umgebenden Medium ^(die Formel für D_{em})

Der Nachahmsinn der Diffusion einer Schmelzung ist ganz identisch und der ganze Unterschied besteht darin, dass die ~~Diffusions~~ ^{Diffusions} Bewegung der Salz molekule infolge deren kleiner Dimensionen so viel rascher sind.

Nun erinnern wir uns an die ~~Einwirkung~~ ^{von 20 Jahren Physik, Chemie und Anatomie gegen das klassische Prinzip} ~~einwirkung~~ ^{des Kampfes, welchen ~~Osborne~~ ~~und~~ ~~gibt~~ ~~er~~ ~~in~~ ~~der~~ ~~Einwand~~} welche ~~unersättigt~~ ^{unersättigt} ~~von~~ ^{von} ~~den~~ ^{den} ~~gegen~~ ^{gegen} ~~die~~ ^{die} ~~Emulsion~~ ^{Emulsion} ~~erhalten~~ ^{erhalten} wurden. Loschmidt bemerkte ~~das~~ ^{so} ~~wohl~~ ^{als} ~~Erster~~ ^{Erster}, dass sämtliche Konventionen mechanischen Prozesse umkehrbar seien. Wenn man allen ~~den~~ ^{den} ~~Molekulargeschwindigkeit~~ ^{Molekulargeschwindigkeit} in einem gegebenen Moment das entgegengesetzte Zeichen erteilt, so müssten alle molekularen Vorgänge rückwärts verlaufen - entgegen dem Gesetz vom Wachsen der Entropie. Von vorherigen ~~schlechten~~ ^{schlechten} aber ~~die~~ ^{die} ~~Osborne~~ ^{Osborne} oder ~~den~~ ^{den} ~~Reinns~~ ^{Reinns} ~~ziehen~~ ^{ziehen} ~~gleich~~ ^{gleich} ~~betrachtet~~ ^{betrachtet} ~~zu~~ ^{zu} ~~sein~~ ^{sein}, also ~~schon~~ ^{schon} ~~wollten~~ ^{wollten}, sämtliche ~~Vorgänge~~ ^{Vorgänge} ~~umkehrbar~~ ^{umkehrbar} ~~sein~~ ^{sein} - ~~was~~ ^{was} ~~im~~ ^{im} ~~Krassem~~ ^{Krassem} ~~Widerspruch~~ ^{Widerspruch} ~~zur~~ ^{zur} ~~Thermodynamik~~ ^{Thermodynamik}.

An unserem Beispiel ~~ist~~ ^{ist} ~~klar~~ ^{klar} ~~zu~~ ^{zu} ~~sehen~~ ^{sehen}, wie tatsächlich leicht, dass die Diffusion der Emulsionsteilchen ein umkehrbarer Vorgang ist. Wie oben ja, dass ~~die~~ ^{die} ~~Konzentration~~ ^{Konzentration} ~~5~~ ⁵ ~~auf~~ ^{auf} ~~2~~ ² ~~herunter sinkt~~ ^{herunter sinkt}, aber ~~abenschnell~~ ^{abenschnell} ~~wieder~~ ^{wieder} ~~von~~ ^{von} ~~2~~ ² ~~auf~~ ^{auf} ~~5~~ ⁵ ~~anstiegt~~ ^{anstiegt}. Allgemein lässt sich aus unserer Formeln ~~immerhin~~ ^{immerhin} ~~nachweisen~~ ^{nachweisen}, dass die Häufigkeit einer ~~Zerfallsfolge~~ ^{Zerfallsfolge} ~~(a b)~~ ^(a b) ~~gleich~~ ^{gleich} ~~sein~~ ^{sein} muss mit der Häufigkeit der umgekehrten Folge (b a). ~~Die~~ ^{Die} ~~Abnahme~~ ^{Abnahme} ~~und~~ ^{und} ~~Wachstum~~ ^{Wachstum} ~~der~~ ^{der} ~~Konzentration~~ ^{Konzentration} ~~sind~~ ^{sind} ~~gleich~~ ^{gleich} ~~wahrscheinlich~~ ^{wahrscheinlich}. ^{im stationären Zustand}

Nun aber, warum glauben ~~wir~~ ^{denn die Physiker immer} ~~immer~~ ^{immer} ~~noch~~ ^{noch} ~~an~~ ^{an} ~~dem~~ ^{dem} ~~irreversibel~~ ^{irreversibel} ~~verläuft~~ ^{verläuft}? Warum bemerken wir denn niemals, dass ein Luftvolumen sich von selbst ~~in~~ ^{reine} ~~in~~ ⁱⁿ ~~Sauerstoff~~ ^{Sauerstoff} ~~und~~ ^{und} ~~Sauerstoff~~ ^{Sauerstoff} ~~spaltet~~ ^{spaltet}? Es müsste ja ein solcher Fall ebenso oft vorkommen wie die ~~übliche~~ ^{ausgebildete} ~~Vermischung~~ ^{Vermischung} ~~der~~ ^{der} ~~zwei~~ ^{zwei} ~~Gase~~ ^{Gase}. ~~Dies~~ ^{mit dieser Frage} ~~hängt~~ ^{hängt} ~~der~~ ^{der} ~~Einwand~~ ^{Einwand} ~~zusammen~~ ^{zusammen}, welchen ~~unersättigt~~ ^{unersättigt} ~~Zerwick~~ ^{Zerwick} ~~1896~~ ¹⁸⁹⁶ ~~gegen~~ ^{gegen} ~~die~~ ^{die} ~~Gaslehre~~ ^{Gaslehre} ~~vorgebracht~~ ^{vorgebracht} ~~hat~~ ^{hat} ~~und~~ ^{und} ~~welcher~~ ^{welcher} ~~eben~~ ^{eben} ~~in~~ ⁱⁿ ~~einer~~ ^{einer} ~~heftigen~~ ^{heftigen} ~~Debatte~~ ^{Debatte} ~~mit~~ ^{mit} ~~Poltzmann~~ ^{Poltzmann} ~~verwickelt~~ ^{verwickelt} ~~hat~~ ^{hat}. ~~Seine~~ ^{Seine} ~~in~~ ⁱⁿ ~~dem~~ ^{dem} ~~allgemeinen~~ ^{allgemeinen} ~~mechanischen~~ ^{mechanischen} ~~Satz~~ ^{Satz} ~~von~~ ^{von} ~~Poisson~~ ^{Poisson} ~~wird~~ ^{wird} ~~nämlich~~ ^{nämlich} ~~die~~ ^{die} ~~Umkehrung~~ ^{Umkehrung} ~~von~~ ^{von} ~~Konventionen~~ ^{Konventionen} ~~in~~ ⁱⁿ ~~mechanischen~~ ^{mechanischen} ~~Systemen~~ ^{Systemen} ~~immer~~ ^{immer} ~~„quasi-periodisch“~~ ^{„quasi-periodisch“}, so dass der Anfangszustand ~~nach~~ ^{nach} ~~beliebig~~ ^{beliebig} ~~langer~~ ^{langer} ~~Zeit~~ ^{Zeit} ~~beliebig~~ ^{beliebig} ~~wie~~ ^{wie} ~~wieder~~ ^{wieder} ~~erzucht~~ ^{erzucht} ~~wird~~ ^{wird}.

Das ~~schöne~~ ^{schöne} ~~Werkzeug~~ ^{Werkzeug} ~~lässt~~ ^{lässt} ~~sich~~ ^{sich} ~~folgendermaßen~~ ^{folgendermaßen}: ~~Wir~~ ^{Wir} ~~können~~ ^{können} ~~berechnen~~ ^{berechnen}, ~~wie~~ ^{wie} ~~lange~~ ^{lange} ~~ein~~ ^{ein} ~~solcher~~ ^{solcher} ~~Zustand~~ ^{Zustand} ~~des~~ ^{des} ~~Anfangs~~ ^{Anfangs} ~~zustands~~ ^{zustands} ~~zurückkehrt~~ ^{zurückkehrt}. ~~In~~ ^{In} ~~der~~ ^{der} ~~Svedberg'schen~~ ^{Svedberg'schen} ~~Zahlenreihe~~ ^{Zahlenreihe} ~~vergehen~~ ^{vergehen} ~~durchschnittlich~~ ^{durchschnittlich} ~~4.5~~ ^{4.5} ~~Intervalle~~ ^{Intervalle}, ~~während~~ ^{während} ~~der~~ ^{der} ~~Wiederkehr~~ ^{Wiederkehr} ~~der~~ ^{der} ~~0; die~~ ^{die} ~~angabe~~ ^{angabe} ~~bedeutet~~ ^{bedeutet} ~~die~~ ^{die} ~~empirische~~ ^{empirische} ~~Wiederkehrzeit~~ ^{Wiederkehrzeit} ~~für~~ ^{für} ~~die~~ ^{die} ~~Zellen~~ ^{Zellen}.

Zellen	1	2	3	4	5
	37	40	71	16	118

Intervalle.

[Faint, illegible handwriting throughout the page, likely bleed-through from the reverse side.]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

Die Zahl 6 und ebenso die Zahl 7 kommen in der ganzen Reihe, welche 518 Beobachtungen umfasst, also einer ~~118~~ Beobachtung mit von $\frac{518}{39} =$ Runden entspricht, überhaupt nur je einmal vor. Wie lang müsste man nun [†] warten, um einmal 2N die Wiederkehr der Zahl 17 durchschnittlich beobachten zu können?

Aus meinen Formeln fand ich, dass hierfür durchschnittlich
$$N = \frac{1 - \frac{e^{-v} v^n}{n!}}{\frac{e^{-v} v^n}{n!} [1 - P(n, n)]}$$

Intervalle nötig sind. Wird hierin die Zahl 17 eingesetzt, so ergibt sich eine Zahl mit 10¹⁰ Stellen, so dass man ~~in der Klasse von~~ ~~Svedberg beobachtet~~ hätte circa 50,000 Jahre ~~in~~ seine Beobachtungen fortsetzen müssen, wenn er einmal eine Teilchenzahl 17 zu sehen gewünscht hätte!

Das genügt wohl um zu zeigen, wie ausserordentlich selten die automatische Wiederkehr stark abnormaler Zustände erfolgt. Wenn man also von einem ^{stark} ~~abnormalen~~ ~~AN~~ Anfangszustand ausgeht, so erfolgt ^(im Anblick der Konzentration) anfangs mit ausserordentlich grosser Wahrscheinlichkeit eine Zunahme der Entropie, entsprechend dem wohlbekannten Satze irreversibler Vorgänge. Im Laufe der Zeit müsste auch ^{symmetrisch} ~~symmetrisch~~ ~~symmetrisch~~ der gerade umgekehrte Vorgang einmal eintreten, aber die Zeitperiode wenn dies eintritt, ist so ausserordentlich gross, dass man in der Praxis nie das Kommen eines solchen Umkehr der Diffusion zu beobachten. Der normale und der umgekehrte Diffusionsverlauf sind also wirklich gleichberechtigt und gleichwahrscheinlich, wenn es sich um ^(um ausserordentlich lange Zeiträume) den stationären Zustand handelt. ~~aber der Zeit für die~~ ~~Herstellung des stationären~~ ^(für diesen Zeit) Zustand. ~~Somit aber,~~ ^{(ist der Einfluss des Anfangszustands massgebend, und falls derselbe stark abnormal war, ist in ~~der~~ ^{der täglichen Praxis} nur eine Entropiezunahme zu erwarten}

Noch weit krasser würden alle diese Eigentümlichkeiten hervortreten, wenn es sich nicht um einige wenige Teilchen, sondern um eine grössere Anzahl, sagen wir um die $3 \cdot 10^{19}$ Stickstoff und Sauerstoff Moleküle eines Kubikzentimeter atmosphärischer Luft handeln würde. Dann ist der Bereich der mittleren Konzentrations-Schwankung δ^2 ~~ist~~ ^{laut Formel ()} im so äusserst eng, dass man in der Praxis in allen Fällen, wo es sich um Konzentrations-Unterschiede von ^{merklich} grösserer Ordnung als $\frac{1}{3 \cdot 10^9}$ handelt, nur ~~die~~ ^{die} irreversible Diffusion beobachten wird,

Ebenso ~~gilt~~ ^{erfolgt} ^(in jedem Augenblicke ~~immer~~ ^{entweder in einem im Gleichgewicht befindlichen Ges. v. h.}) automatische Temperaturdifferenzen, es geht tatsächlich Wärme von kälteren zum wärmeren Körper über und doch scheint im Grossen alles in Einklang mit der üblichen Wärmeleitungstheorie zu verlaufen.

Allerdings sinkt dabei der zweite Hauptsatz der Wärmelehre von Range eines obersten Naturgesetzes herab zur Stellung einer ^(nur im Allgemeinen) ~~empirischen~~ ^{gesetzlichen} ~~Praxis~~ ^{Praxis} ^(menschliche) ~~Praxis~~ ^{Praxis} genügend genauen Näherungsregel. Die Sache lässt sich übrigens auch noch von einem etwas anderen Standpunkt betrachten: mit Rücksicht

- wie die Engländer es haben wollten -

"Euler Entwurf des Variations in der

Physik. dem. Gedächtnis "

Wien

15/10 1914

auf Arbeitsleistung und Rhythicit eines Perpetuum mobile.

Wenn wir sehen, dass die Teilchenzahl vom Normwert v auf den Wert n ^{anstiegt} ~~erhöht~~ so ~~erhöht~~
 entspricht das der Leistung ~~des~~ ~~von~~ ~~selbst~~ einer Kompressionsarbeit im Betrag von $\frac{v H^0}{N} \log \frac{n}{v}$. (Also wenn wir in der Vorlesung
 sehen Zahlenreihe die Zahl 7 erscheinen sehen, so kann man sagen, dass ^(entgegen dem II Hauptsatz) von selbst auf Kosten der
~~Interaktion~~ umgebenden ~~Wärmeenergie~~ eine Arbeit von 10^{13} Erg geleistet worden ist. Trotzdem dass solche
~~und~~ ~~das~~ Arbeitsquantitäten, im Widerspruch zu Carnot und Clausius, auftreten, ist doch die Konstruktion
 eines dauernd Arbeit liefernden Perpetuum mobile weiter Art unmöglich, und zwar daraus weil
 es nicht von unserem Willen sondern vom Zufall abhängt ^{in dem einen oder im entgegen gesetzten Sinne}
 das ~~auftreten~~ ~~des~~ ~~an~~ ~~son~~ ~~de~~ ~~Vorlauf~~, ob die Erscheinung ~~ist~~ ~~oder~~ ~~ab~~ ~~strömt~~ ~~(verläuft)~~.
^{letzten} ~~zufolge~~ ~~hier~~ habe ich diese Gedanken bereits ^{bei einer} ~~in~~ ~~der~~ ~~Schulung~~ ~~dargestellt~~.

Wesentlich Neues ist ^{all} in diesen Betrachtungen natürlich nicht enthalten, denn Boltzmann
 hat ja in gewisser Weise gerade diese ~~die~~ ~~Aufklärung~~ der angeblichen Widersprüche zwischen Kinetik und Thermodynamik
 vorausgesehen. Es ist aber doch ^{wohl befriedigend} ~~bedauerlich~~ dass man ^{in einem konkreten Fall} die Richtigkeit seiner
 Anschauungen ^{und mathematisch exakter Weise} ~~in~~ ~~so~~ ~~geradem~~ ~~handgreiflicher~~ ~~Maße~~ ~~erweist~~ ad oculos demonstrat sich,
Betriff eines der größten Probleme der neueren Physik

[Faint, illegible handwriting, likely bleed-through from the reverse side of the page. Some words are partially discernible but mostly obscured.]

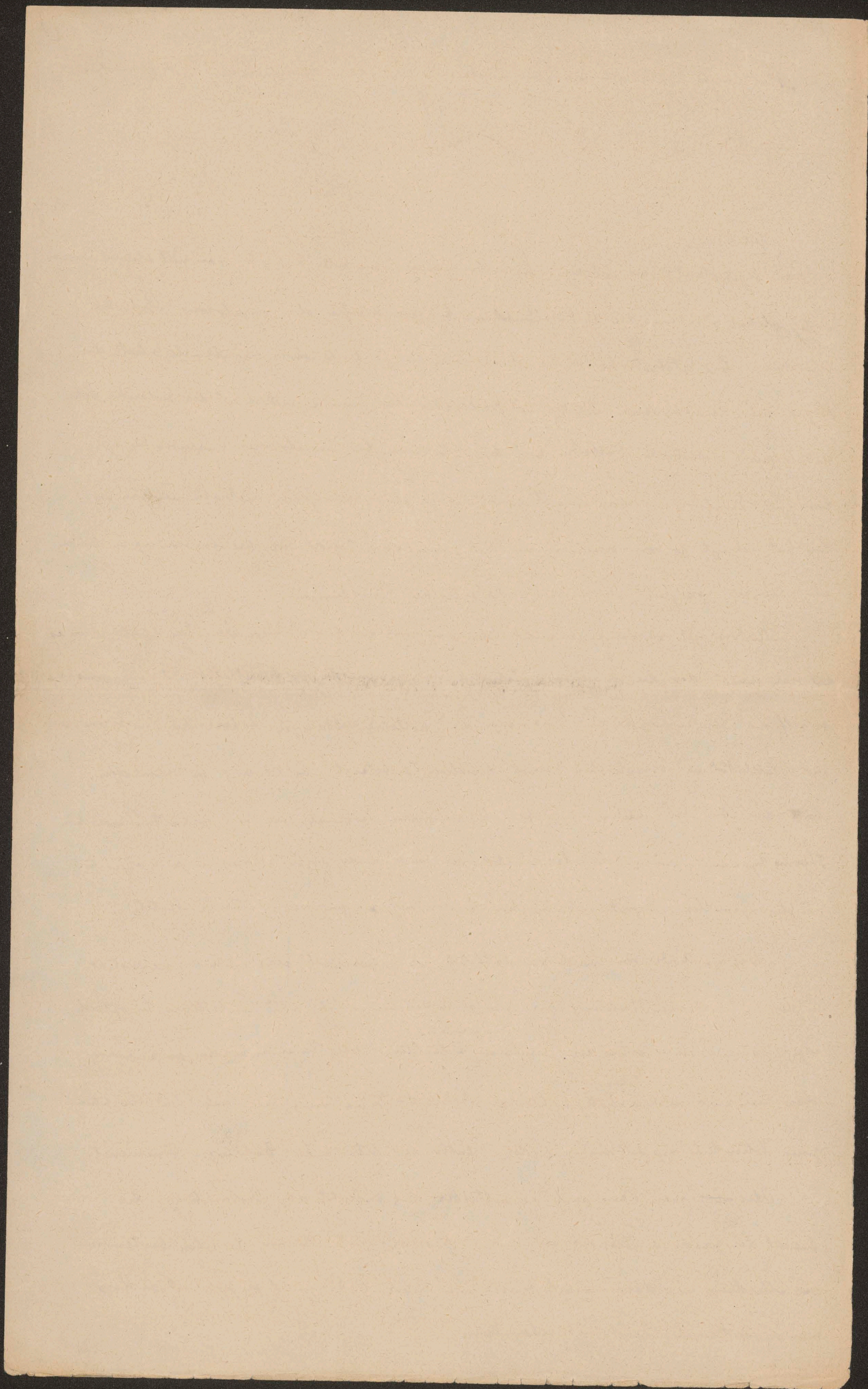
Über statistische Untersuchungen von Emulsionen und deren Zusammenhang mit Thermodynamik
und Molekularkinetik.

Den Gegenstand, über welchen ich heute sprechen möchte, könnte man mit einem kurzen Worte, welches sich mit der Zeit vielleicht einbürgern dürfte, als „Emulsions Statistik“ bezeichnen. Die statistische Betrachtungsweise hat ja heute schon beinahe alle Gebiete der Physik durchdrungen, sogar Optik, und Radioaktivität, und eigentlich ist der Gedanke sehr naheliegend, statistische Methoden auf das Studium der Emulsionen anzuwenden, denn eine Emulsion, wo man es mit einer Menge gleich beschaffener diskreter Teilchen zu tun hat, scheint ja von vornherein ein viel passenderes Objekt für ihre Anwendung zu bilden, als scheinbar homogene Substanzen, oder optische Strahlungen.

Allerdings ist von vornherein nicht klar, was sich auf diesem Wege erreichen lässt. Nun, es hat sich gezeigt, dass die Emulsions-Statistik das geeignetste Hilfsmittel bildet, um uns betreff der Gesetze, welche die Emulsionen und kolloidalen Lösungen, beherrschen, ins besondere was Stabilität und osmotischen Druck derselben anbelangt, Aufklärung zu verschaffen. Ausserdem aber beleuchtet sie manche allgemeinere Probleme, wie das Verhältnis zwischen Thermodynamik und Molekularkinetik, von einer neuen Seite, so dass sie auch abgesehen von der speziellen physiko-chemischen Anwendung ein gewisses Interesse bietet.

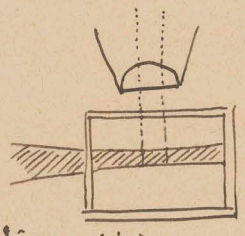
Die Methode der Emulsionsstatistik ist prinzipiell sehr einfach: sie besteht in der systematischen Zählung der Emulsionsteilchen, welche sich in bestimmten, optisch abgegrenzten Volumteilen der Emulsion ^{zurück} aufhalten. Dies kann entweder so geschehen, dass man eine mikrophotographische Moment-Aufnahme (bei Dunkelfeldbeleuchtung) eines Volumteils macht und auf der Platte die betreffenden Zählungen vornimmt.

Oder ~~aber~~ man kann auch unmittelbar, bei subjektiver Beobachtung, die Anzahl der gerade im Gesichtsfeld des Mikroskops befindlichen Teilchen bestimmen, was allerdings nur dann möglich ist, wenn diese Zahl nicht zu gross ist, so dass man sie mit einem Blick übersehen kann.



Nach dieser letzteren Methode werden systematische Messungen insbesondere von Svedberg 16 und dessen Mitarbeitern angestellt, und mit den Resultaten derselben werden wir uns im weiteren Verlaufe am meisten zu beschäftigen haben.

Svedberg ging so vor, dass er mittels Spalt- Ultramikroskops eine Gummi-gutt-Emulsion oder eine kolloidale Goldlösung beobachtete, von der nur eine ganz dünne Schicht (2 μ Dicke) beleuchtet wurde.

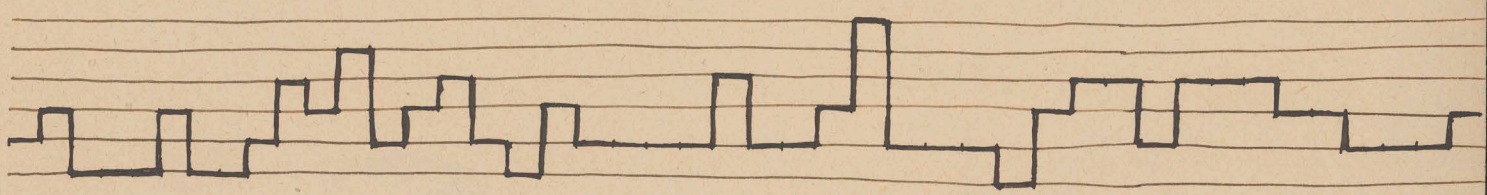


Dabei war das Gesichtsfeld mittels einer passenden Okularblende so weit verengt, dass ^{darin} im Mittel nur zwei oder drei Teilchen sichtbar waren, also eine bequeme Zählung ermöglicht war.

^{Über die vor die} Die Beobachtungsrichtung ~~war~~ mit einem rotierenden Sektor verbunden, so dass das im Allgemeinen dunkle Gesichtsfeld in gleichen Zeitintervallen (39 mal pro Minute) ganz kurz durchleuchtet wurde. So wurden die in jenen äquidistanten Zeitmomenten gerade sichtbaren Teilchen gezählt und die betreffenden Zahlen wurden notiert; als Beispiel sei hier eine derartige, 518 Einzelmessungen umfassende Zahlenreihe angeführt:

120 00 200 13 24 123 102 111 131 125 111 0 23 313 332 211 122 422 122 612
214 234 524 114 131 142 310 010 042 112 312 320 111 100 011 121 100
132 000 001 001 100 010 002 322 100 211 000 020 100 133 312 200 023 122
102 401 110 212 221 122 310 001 103 311 102 101 100 101 030 113 121 210 101
211 112 111 000 322 101 230 201 212 132 111 011 002 331 224 211 000 120 301
010 022 173 441 010 100 211 221 144 442 121 144 013 212 331 431 301 122
212 331 012 111 122 241 223 111 332 213 211 000 410 43 2012 1200 1132 22
31200 25321 20332 33111 10 02100 220130 11321 131200 101314 322 11 221
1223 234 4222 30321 4275 32200 202 142 123 232 043 11 231 200 3314
223 45 21341 104 123 2222 0221.

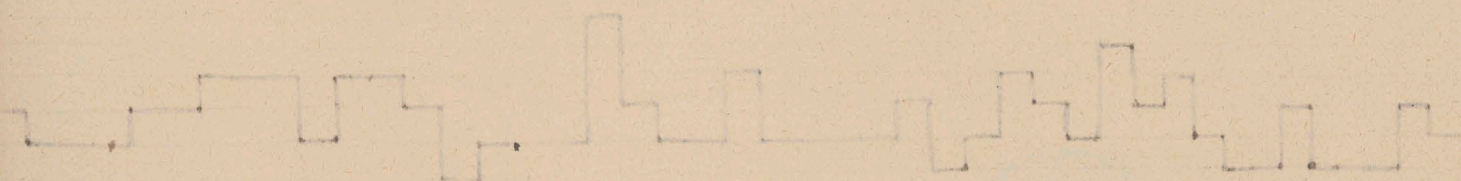
Der besagten Übersichtlichkeit wegen ~~haben ich~~ ist der Anfang derselben auch graphisch dargestellt.



Wodurch die Kapresstöße, scheinbar vollständig regellos ^{der Erscheinung} Verlauf ~~(nach besser hervortritt)~~.

Was kann man nun aus einer derartigen Zahlenreihe für Folgerungen ziehen?

Vor Allem überrascht uns eine Erscheinung, welche einem Anhänger der orthodoxen, anti-stoimistischen Thermodynamik unbegreiflich bleiben müsste: die außerordentliche Veränderlichkeit der Teilchenzahl. Das arithmetische Mittel beträgt 1.55, also sollte



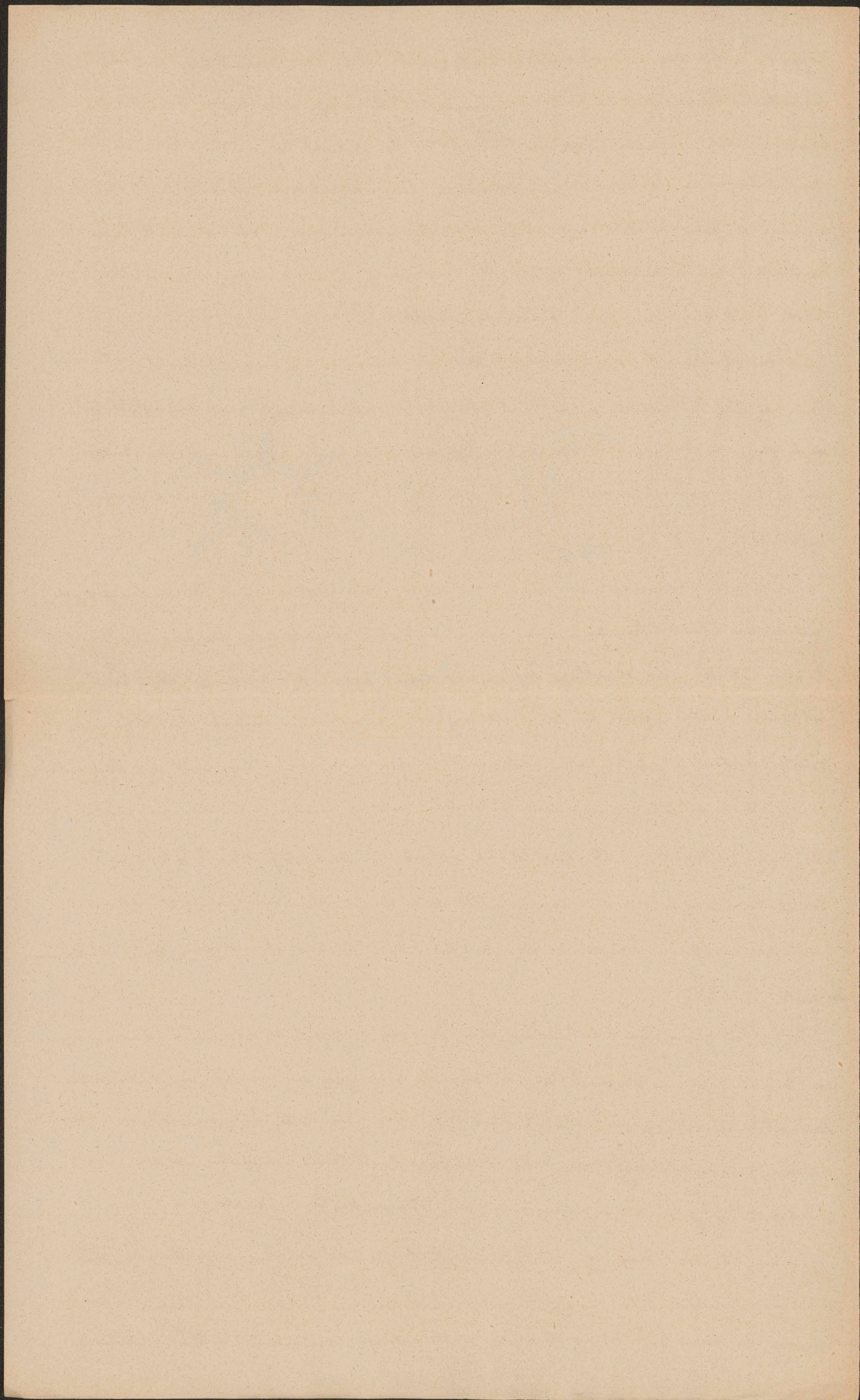
man im Sinne der klassischen Thermodynamik, welche den Zustand eines in Ruhe befindlichen Körpers durch Druck und Temperatur (als einzige unabhängige Veränderliche) ^{induziert} definiert ansieht, erwarten, ~~daß~~ eine unveränderliche Anzahl, in unserem Falle ein oder zwei Teilchen, vorzufinden. Dagegen sehen wir, dass alle möglichen Zahlen, von 0 bis 7 in scheinbar ganz unregelmässiger Aufeinanderfolge vorkommen. Noch besser tritt dieser kapersiose, scheinbar regellose Verlauf der Erscheinung in der graphischen Darstellung hervor, welche den Anfang jener Fehlerreihe illustriert.

Vom Standpunkt der Molekulartheorie ist diese Veränderlichkeit leicht verständlich, denn die Teilchen nehmen an der fortwährenden Molekularbewegung der Flüssigkeit teil; sie führen ihre Brown'schen Bewegungen aus, einmeln durcheinander wie ein Haufen Amieser und es hängt grossenteils vom Zufall ab, wie viel sich im betrachteten Raume gerade anhalten.

Dieses indeterministische Element des Zufalls berechtigt uns zur Anwendung ~~der~~ von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen und zur statistischen Bearbeitung des gesammelten Zahlenmaterials. Als Grundlage dienen uns dabei gewisse Wahrscheinlichkeitsformeln, welche ich vor zehn Jahren für die Verteilung von Gasmolekülen und von Molekülen einer gelösten Substanz abgeleitet habe. Bekanntlich besteht ja vom Standpunkt der kinetischen Theorie überhaupt kein prinzipieller Unterschied zwischen Emulsionsteilchen und gelösten Molekülen und andererseits herrscht eine weitgehende Analogie zwischen letzteren und Gasmolekülen, welche sich auch experimentell darin ausdrückt, dass das Vant'Hoff'sche Gesetz des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen identisch ist mit dem Doyle-Charles'schen Gas-Gesetz.

Man kann nun leicht voraussagen, dass die momentane räumliche Anordnung von Gasmolekülen eine äusserst unregelmässige sein muss, ganz im Gegensatz zur regelmässigen Raumgitter-Anordnung der Moleküle eines kristallinischen festen Körpers, und ganz dasselbe gilt für Emulsionsteilchen: sie werden nicht ^{genau} gleiche Abstände innehalten, sondern etwa ein solches Bild geben wie Regentropfen auf dem Strasspflaster. ~~Das~~

Den höchsten Grad von Unregelmässigkeit erreicht aber diese Anordnung, wenn es sich um Moleküle eines idealen Gases handelt, oder um Teilchen einer stark verdünnten Emulsion, da dann die Wirkung starker Molekularkräfte verschwindet und ^{somit} jedes Teilchen



sich vollständig unabhängig von den übrigen bewegt. Für diesen Fall lassen sich mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, insbesondere durch Anwendung der sogen. Bernoulli'schen Regel verhältnismässig einfache Formeln ableiten, für deren Beweis ich auf meine frühere Arbeit oder die neueren Publikationen von R. Lorenz und W. Eitel verweisen kann.

Ist nämlich ν die Anzahl von Teilchen, welche bei normaler, gleichförmiger Verteilung auf das betrachtete Volumen entfallen würde, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass zufälligweise sich n Teilchen darin anfinden:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n}$$

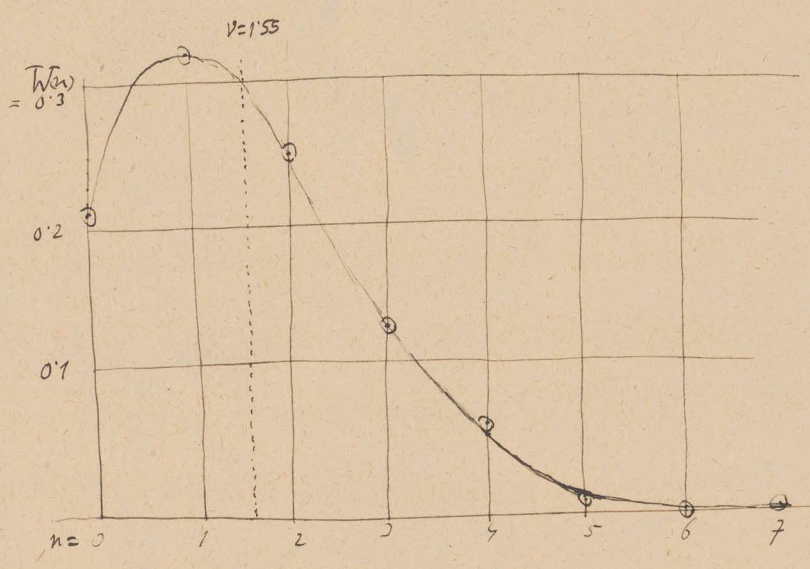
Auf die Gestalt des betreffenden Volumenteiles kommt es dabei gar nicht an.

Also sind die Wahrscheinlichkeiten, dass gar kein Teilchen, ein, zwei, drei Teilchen sich in dem betreffenden Volumen befinden, gleich:

n	0	1	2	3	4
$W(n)$	$e^{-\nu}$	$\frac{e^{-\nu} \nu}{1}$	$\frac{e^{-\nu} \nu^2}{1 \cdot 2}$	$\frac{e^{-\nu} \nu^3}{1 \cdot 2 \cdot 3}$	$\frac{e^{-\nu} \nu^4}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}$

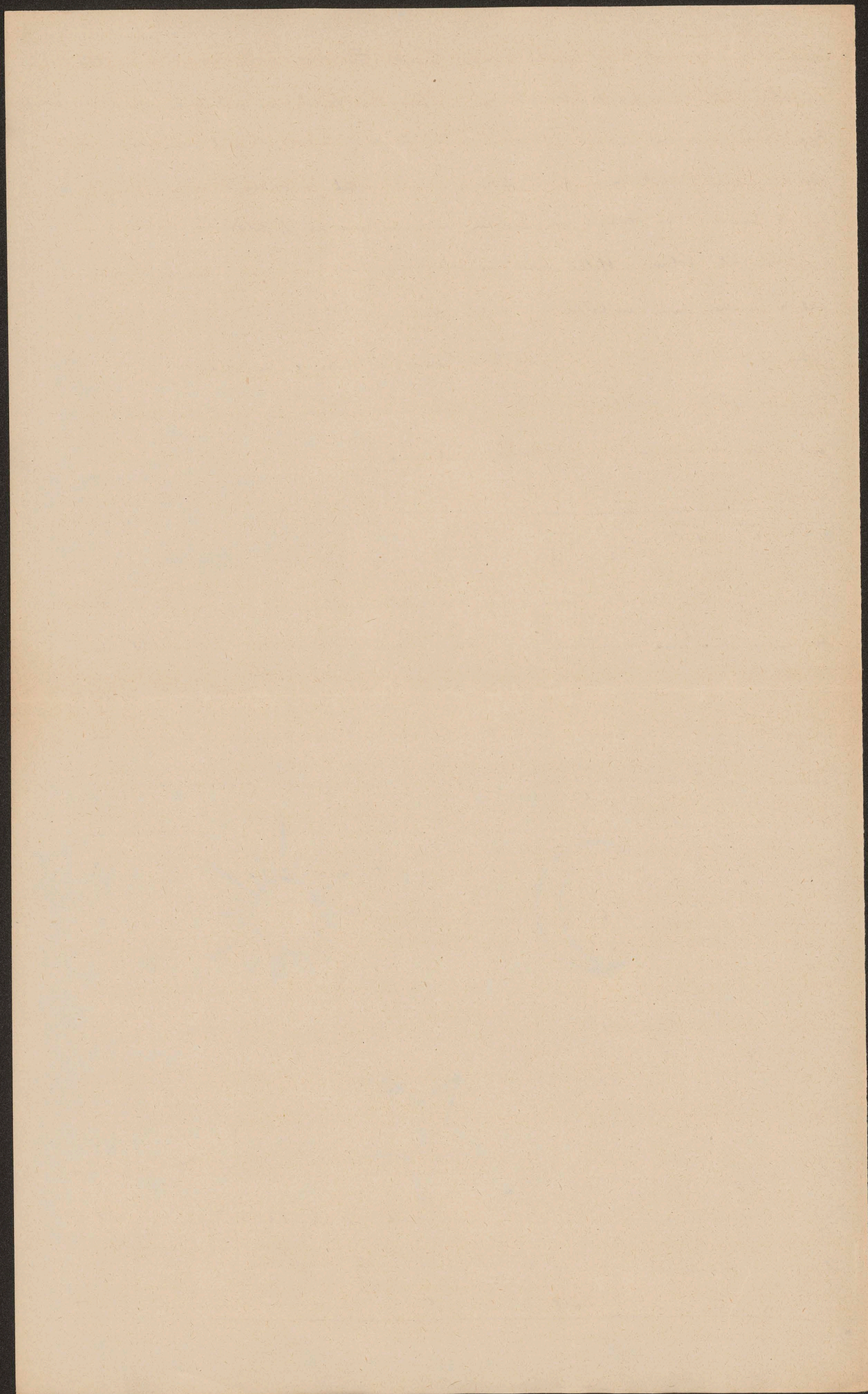
Diese Werte sollten, der Theorie zufolge, die relative Häufigkeit der verschiedenen Zahlen bestimmen, wenn man verschiedene, gleich grosse Volumenteile der Emulsion betrachtet, oder auch wenn man denselben Volumenteil während längerer Zeit in wiederholten Proben beobachtet, wie letzteres gerade Svedberg getan hat. Um dies mit jener Zahlenreihe zu vergleichen, zählen wir, wie oft darin die Zahlen 0, 1, 2, 3 ... vorkommen, berechnen daraus den betreffenden Prozentsatz, also die empirische Wahrscheinlichkeit W_{emp} und vergleichen diese Werte mit den aus obigen Formeln für $\nu = 1.55$ berechneten Grössen W_{the} :

n	N	W_{emp}	W_{the}
0	112	0.216	0.212
1	168	0.324	0.328
2	130	0.251	0.253
3	69	0.133	0.130
4	32	0.062	0.050
5	5	0.010	0.016
6	1	0.002	0.004
7	1	0.002	0.001
	518	1.000	



Die Übereinstimmung, welche auch graphisch durch die obestehende Figur dargestellt wird, ist wohl sehr befriedigend. Dabei sind die betreffenden Punkte behufs besserer Übersicht durch eine Curve verbunden worden, obwohl es sich eigentlich um discontinuierliche Werte handelt

*)



^{kontinuierliche}
 und eine Curvenmethode stink keinen Sinn hat; ein solches Bild gibt uns nämlich eine anschaulichere Vorstellung davon, wie sehr die Verteilung von völliger Gleichförmigkeit (welcher der Wert $v = 1.55$ entsprechen würde) abweicht. Falls die normale Anzahl v der Teilchen eine große wäre, ^{wäre} müsste diese Curve übrigens genau den Charakter der bekannten Laplace-Gauss'schen Fehlercurve besitzen.

Anstatt dessen kann man die Ungleichförmigkeit der Verteilung auch durch Angabe einer einzigen Größe charakterisieren, nämlich der sogenannten "mittleren Schwankung". Ähnlich wie in der Gauss'schen Fehlertheorie die Präzision einer Messungsreihe durch die Größe des durchschnittlichen Fehlerquadrates charakterisiert wird, ebenso kann man als Mass der Ungleichförmigkeit der Verteilung unserer Emulsions teilchen ~~das~~ durchschnittliche Quadrat der Konzentrations-Schwankung annehmen:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{v} \sum (\frac{x-v}{v})^2$$

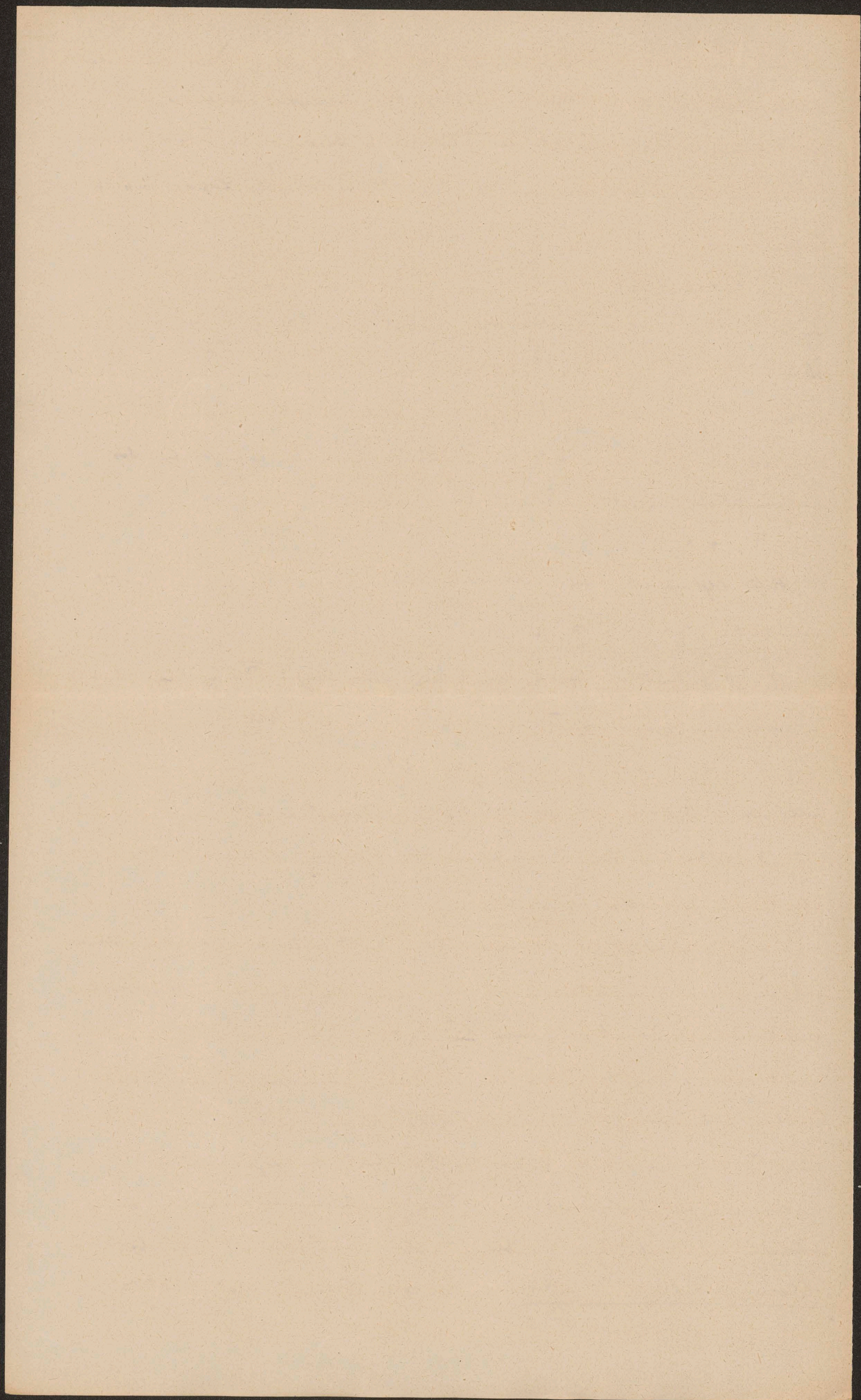
Hierfür folgt nun aus obigen Wahrscheinlichkeitsformeln ein sehr einfaches Resultat, man erhält nämlich: $\overline{\delta^2} = \frac{1}{v}$

Also ist die mittlere ~~mittlere~~ Konzentrations-Schwankung $\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{v}}$ ~~unabhängig~~ ^{nur} abhängig von der normalen Anzahl von Teilchen, welche auf das betrachtete Volumen entfallen, und zwar ist sie der Wurzel aus derselben umgekehrt proportional. Wenn man nun die betreffenden Mittelwerte aus jener Zahlenreihe ausrechnet, erhält man $\sqrt{\overline{\delta^2}} = 0.798$ während die theoretische Formel verlangen würde: $\overline{\delta^2} = \frac{1}{\sqrt{1.55}} = 0.803$. Somit haben wir auch hier eine sehr schöne Übereinstimmung.

Das ist gewiss befriedigend, dass unsere theoretischen Formeln bestätigt werden, aber wenn sich daraus sonst keine weiteren Schlüsse ziehen lassen, wäre die Sache nicht so wichtig. Erhöhtes Interesse gewinnt aber ~~aber~~ ^{die statistische} jene Methode dadurch, dass sie Aufschluss bietet über das grundlegende Problem ^{*)} der Emulsions- und Kolloid-Physik: über die zwischen den Emulsions teilchen wirkenden Kräfte und die damit zusammenhängenden Gesetze des osmotischen Druckes, der durch die Emulsions teilchen ausgeübt wird.

Um das zu verstehen, braucht man sich nur vorzustellen, dass die Teilchen starke abstoßende Kräfte aufeinander ausüben, etwa wie wenn ein jedes mit einem elastischen Polster umgeben wäre. Dann wird die Annäherung der Teilchen auf kleine Distanzen

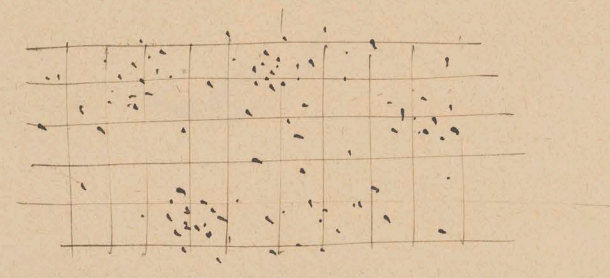
*)



erschwert und die Anordnung derselben muss offenbar gleichförmiger werden:



Würden dagegen ~~bestimmte~~ ansehnliche Kräfte zwischen den Teilchen bestehen, so müsste im Gegenteil die Tendenz zur Agglomeration, zur Schwarmbildung vermehrt werden:



Man könnte somit aus dem blossen Anblick einer Momentphotographie der Emulsion schon die Art der Wechselschichtung der Teilchen erschliessen. Nun ist andererseits die Art der Teilchenkräfte massgebend für die Zustandsgleichung der Emulsion, das heisst für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von Temperatur und Konzentration. So besteht also ein enger innerer Zusammenhang zwischen der räumlichen Verteilung der Teilchen und ~~dem~~ der Art des durch dasselben ausgeübten osmotischen Druckes.

Um die Sache quantitativ untersuchen zu können, müssen unsere Verteilungsformeln der allgemeinen Voraussetzung angepasst werden, dass die Emulsionsteilchen auf einander gewisse innere Kräfte ausüben. ~~Ohne~~ Ohne in Einzelheiten der Rechnung einzugehen, welche sich auf das bekannte \bar{e}^{th} Gesetz Dalton's aus der statistischen Mechanik stützt, möge nur das wesentliche Endergebnat angeführt werden.

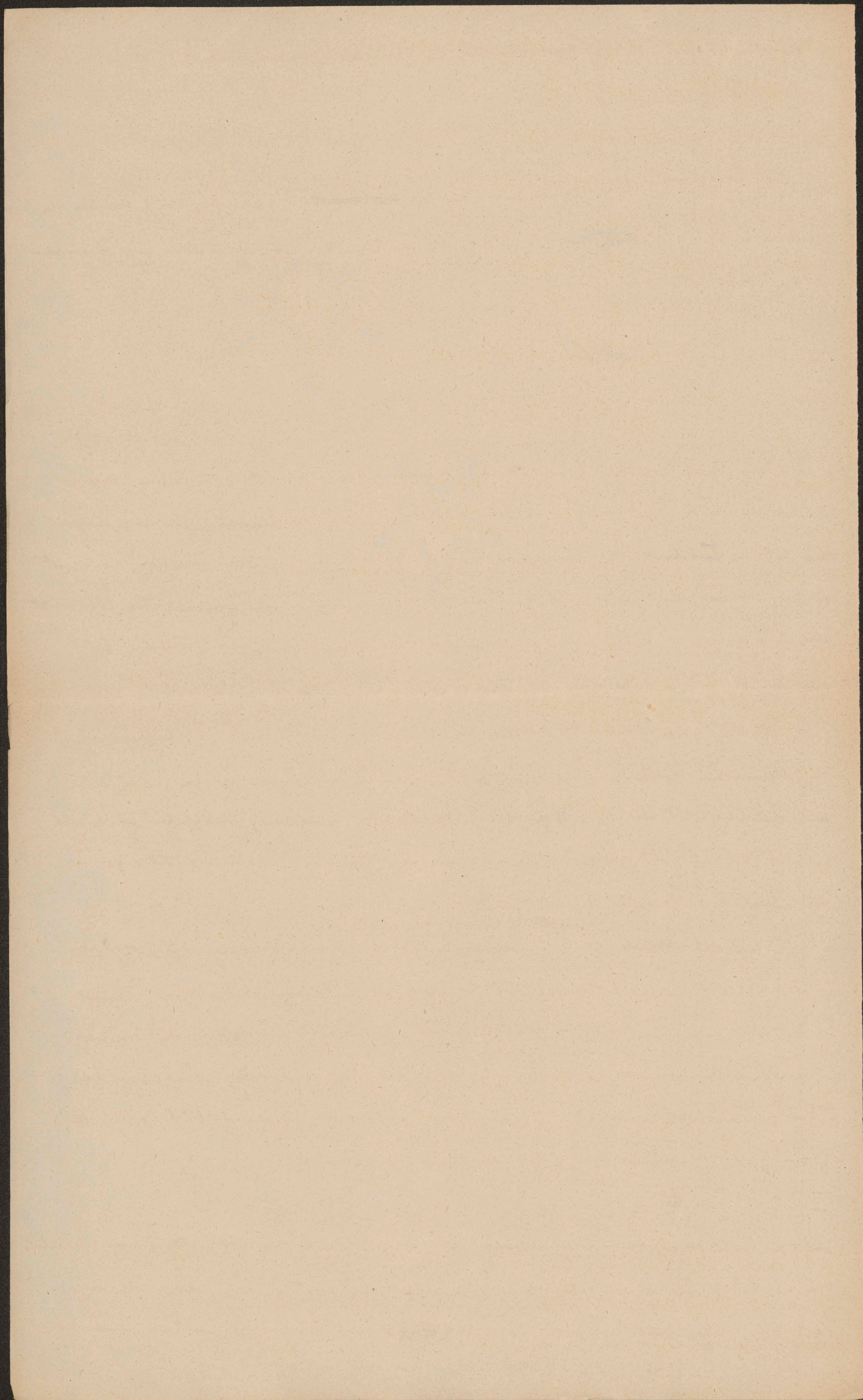
Es zeigt sich ~~infolge~~ ^(gleicher Volumina) ~~in~~ ^{im} Allgemeinen analog verteilbar, wie zufällig Fehler um einen Mittelwert und die Grösse der mittleren Schwankung $\bar{\sigma}^2$ hängt unmittelbar zusammen mit der „osmotischen Kompressibilität“ der betreffenden Emulsion.

Ist nämlich die Grösse des osmotischen Druckes ^{(in ihrer Abhängigkeit vom spezifischen Volumen^(v) der Emulsion gegeben: $p = p_c(v)$, so nennen wir den Kompressibilitätskoeffizienten $\beta = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$, und da soll denn die Beziehung bestehen:}

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{\beta}$$

wo N die Loschmidt'sche Zahl, R die allgemeine Gaskonstante und V das beobachtete Volumen bedeutet.

Unsere frühere Formel ist natürlich ein Spezialfall der letzteren, denn nehmen wir das Vant' Hoff-Doyle-Charles'sche Gesetz an, ~~welches~~ welches für genügend verdünnte Emulsionen



gelten muss, so ~~erhält~~^{hat} man in der jetzigen Berechnungsweise:

~~$$\beta = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{\rho} \frac{N}{H_0}$$~~

was sofort das frühere Resultat ergibt: $\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\nu}$.

~~Es~~ Ist dagegen beizupfehlen, wenn die Kompressibilität geringer, wie dies bei Anwesenheit von Abtönnungskräften der Fall sein muss, so verringert sich die Schwankung $\sqrt{\bar{\delta}^2}$ und die Verteilung wird gleichmäßiger. Überwiegen Anziehungskräfte, wie das für Gas-moleküle in der Nähe des kritischen Punktes der Fall ist, so dass die Kompressibilität vergrößert ist, so wird die Inhomogenität der Substanz sehr begünstigt, was sich in die bekannten „kritischen

Opaleszenz-erscheinungen zu erkennen gibt.

Während nun gemäß Svedberg und Fligge Messungen für verdünnte Emulsionen die Formel () ganz genau gilt, haben Svedberg und Westgren eine erhebliche Verminderung der Konzentrations-schwankungen ~~bei~~ ~~in~~ ~~den~~ ~~Emulsionen~~ ~~beobachtet~~ und

Westgren (bei konzentrierten Emulsionen) beobachtet und daraus haben sie geschlossen, dass der osmotische Druck derselben bedeutende Abweichungen vom Vant-Hoff-Doyle'schen Gesetz, und zwar im Sinne einer Verminderung der ~~aufweist~~ ~~und~~ ~~zwar~~ ~~derart~~ ~~dass~~ ~~die~~ ~~Kompressibilität~~ ~~vermindert~~ ~~erscheint~~ ~~aufweist~~.

So wurden beispielsweise bei einer Gummi-gutt-Emulsion (Teilchen durchmesser 0.4μ , Teilchenzahl 1.07 pro $1000 \mu^3$) folgende Beobachtungen gemacht:

n	N	Temp	W. von Doyle
0	163	0.289	0.322
1	222	0.394	0.365
2	128	0.227	0.206
3	41	0.073	0.078
4	9	0.016	0.022

$$\nu = 1.132$$

$$\bar{\delta}_{emp}^2 = 0.729$$

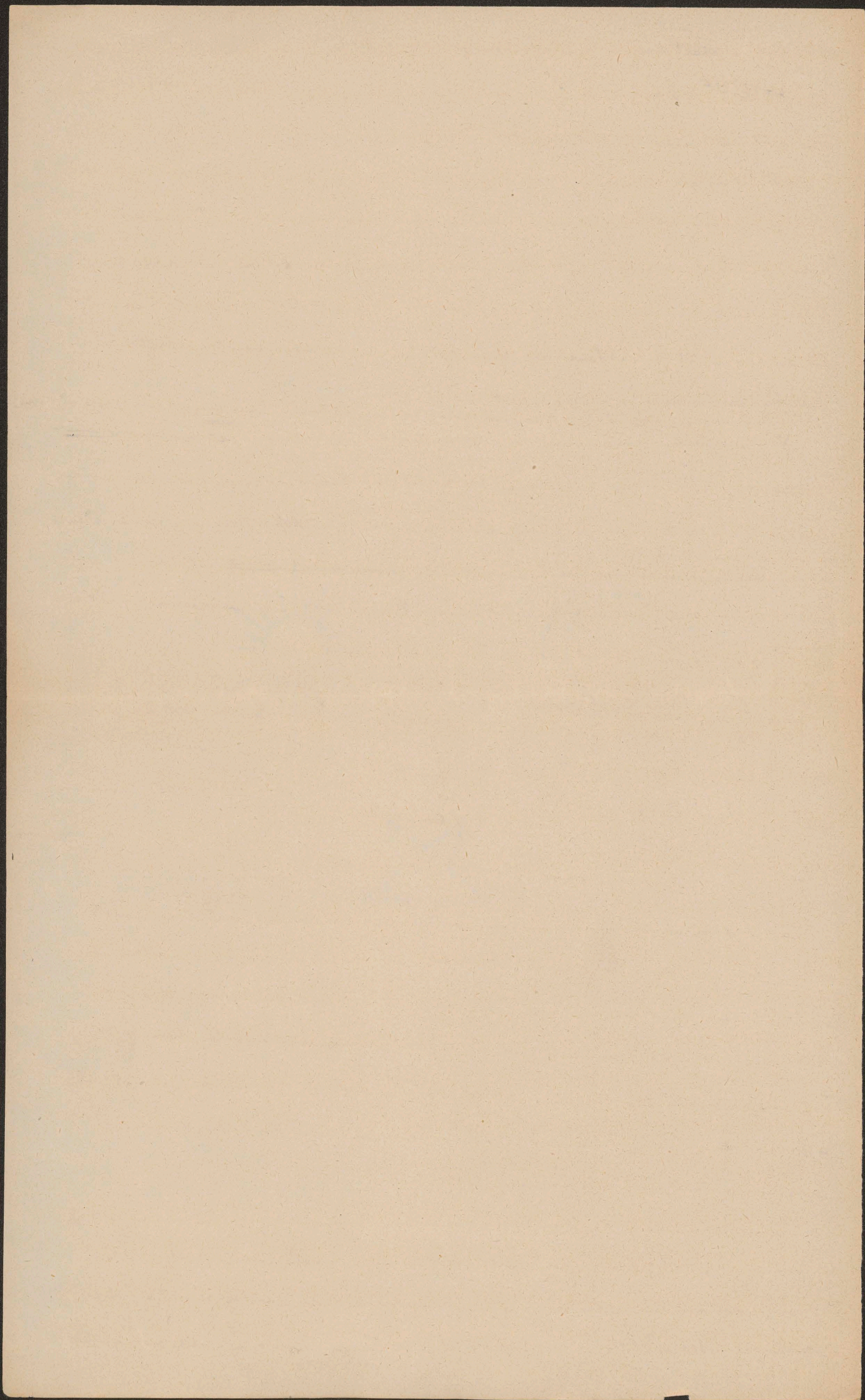
$$\bar{\delta}_{Doyle}^2 = 0.883$$

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 0.825$$

Aus diesem folgt, dass die Kompressibilität im Verhältnis $\frac{0.729}{0.883} = 0.825$ kleiner sein müsste als bei Geltung des Doyle'schen Gesetzes.
 (Dewärnung oder)

Das ist ja von vornherein wahrscheinlich, dass Emulsions-telchen bei Annäherung ineinander abstoßen, denn sonst wäre die bekannte Stabilität der Emulsionen schwer zu erklären, aber eigenartig, vielleicht darf man sogar sagen: wenig glaubhaft — erscheint es doch, dass diese Abweichungen vom Doyle'schen Gesetz schon bei so grossen Verdünnungen auftreten sollten, wo die Volumkonzentration etwa 0.000035 beträgt, also die Abstände der Teilchen noch 25 mal so gross sind als ihr Durchmesser. Spätere Messungen haben die Richtigkeit dieser Beobachtungen tatsächlich sehr in Frage gestellt.

Davor wir jedoch auf dieselben zu sprechen kommen, möchte ich noch eine andere Methode der Emulsions-Statistik besprechen, welche einen wertvollen, ebenfalls ausserordentlich einfachen Weg zur Erforschung der Gesetze des osmotischen Druckes eröffnet. Dieselbe beruht auf der Beobachtung des Sedimentations-Gleichgewichtes, d. i. der Teilchen-Verteilung, welche sich in einer



vertikalen Säule der Emulsion unter Einfluss der Schwerkraft mit der Zeit von selbst herstellt.

Dem bekanntlich bleiben die Emulsionsteilchen bei der Sedimentation nicht wirklich am Boden liegen, sondern sie bilden nach Art der Erd-Atmosphäre eine Schicht von nach oben zu allmählich abnehmender Dichte. Man misst da den osmotischen Druck gewissermaßen durch Vergleich mit der Schwerkraft. Bezeichnen wir nämlich mit ω das scheinbare Gewicht eines Teilchens, also $\omega = \frac{4}{3} a^3 \rho (\rho - \rho')$, und mit n_x die Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit in einer gewissen Höhe x , so ^{heißt} ~~ist~~ (der osmotische Druck in jedem Querschnitt p_x das Gleichgewicht dem scheinbaren Gewicht sämtlicher überlagerter Teilchen, wächst also proportional mit der Gesamt-Anzahl derselben, von oben her gerechnet:

$$p_x = \omega \sum n_x$$



Der bloße Substanz einer derartigen Kammerphotographie einer vertikalen Flüssigkeitssäule lässt also die Zunahme des osmotischen Druckes von oben nach unten durch Abzählung der Teilchen quantitativ ganz genau verfolgen, und man kann sich p als Funktion ~~von~~ der Höhe x graphisch darstellen.

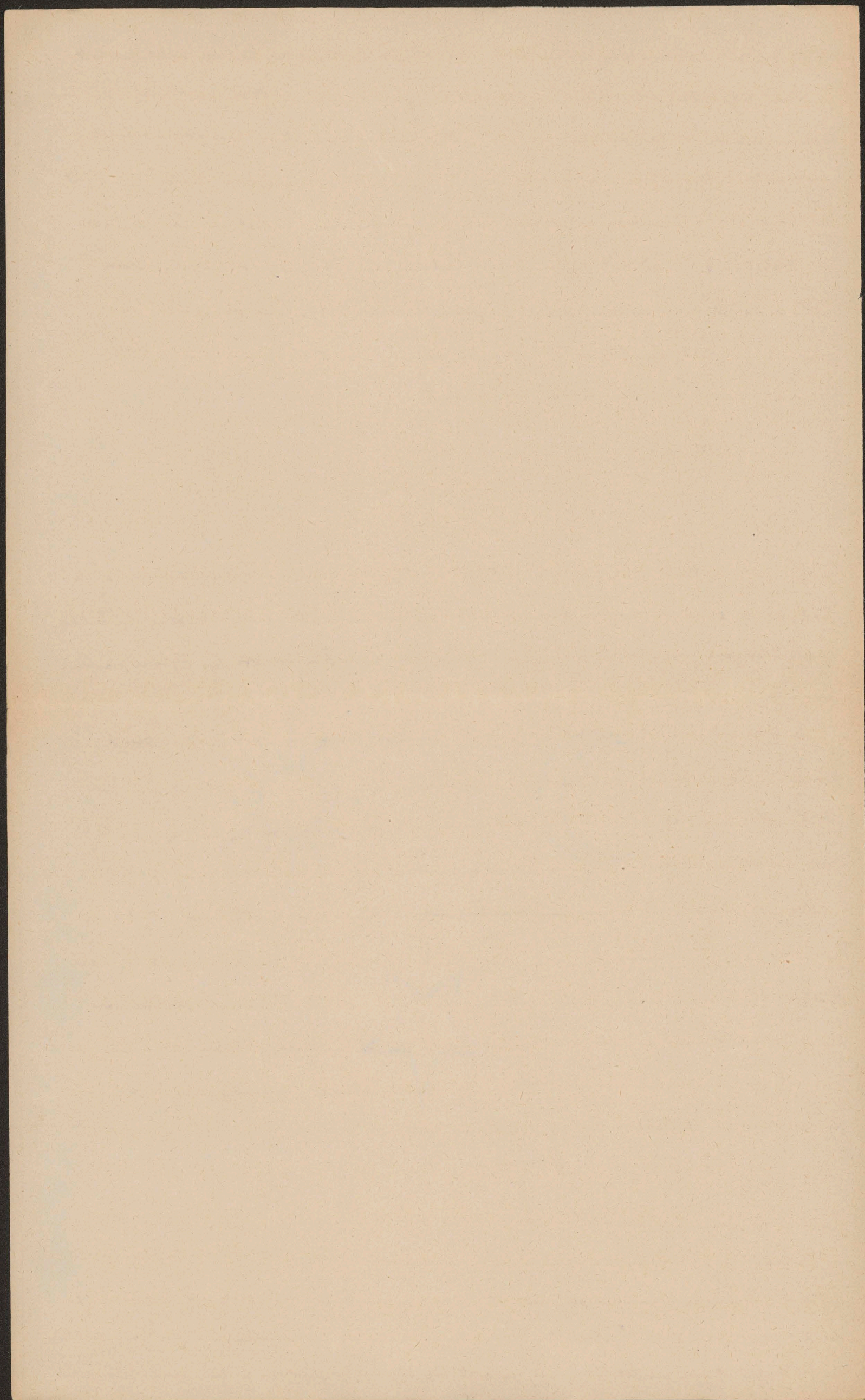
Andererseits aber ist der osmotische Druck Funktion der ⁱⁿ ~~der~~ ⁱⁿ der betreffenden ^{Höhe} ~~Stelle~~ x herrschenden Konzentration, das heißt der Teilchenzahl n_x pro Volumeneinheit, welche sich dem ρ ableiten lässt. So erhält man also zusammengehörige Werte von p_x und n_x , das heißt, man erhält direkt die empirischen Daten zur Ableitung der Zustandsgleichung $p = f(n)$.

Für geringe Verdünnung, ~~in dem Teil der~~ in den oberen Schichten, muss natürlich das Van't Hoff - Boyle'sche Gesetz gelten, wonach der Druck proportional ist der Teilchenzahl n . Dann stellt sich die bekannte exponentielle Verteilung her, welche für die Dichte der Erdatmosphäre charakteristisch ist, und es gilt ganz dieselbe Formel, wie bei der barometrischen Höhenmessung, nur mit dem Unterschiede, dass an Stelle der wirklichen Schwere g die scheinbare Schwere (mit Rücksicht auf den Auftrieb des flüssigen Mediums) tritt:

$$p = p_0 e^{-\frac{g x}{p_0} (1 - \frac{p'}{p})} = p_0 e^{-\frac{N m}{H \theta} (1 - \frac{p'}{p}) x}$$

[wobei m die wirkliche Masse der Emulsionsteilchen bedeutet].

Bekanntlich hat Perrin die Existenz dieser exponentiellen Verteilung in verdünnten Emulsionen mit grosser Genauigkeit nachgewiesen und hat daran eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Loschmidt'schen Zahl N geknüpft. Es herrschen da ganz analoge Verhältnisse wie in der Erdatmosphäre, der Unterschied ist nur quantitativer, indem daselbst auf 5500 m. Höhenabnahme eine Verminderung der



Dichte auf die Hälfte erfolgt, während hier ein Höhen-Unterschied von 30µ einer Halbierung der Konzentration entspricht. Das Verhältnis dieser Zahlen 5500 n : 30µ bedeutet das Verhältnis zwischen dem schwebenden Gewicht eines Emulgierstoff-Körnchens und eines Luftmoleküls, also sehen wir leicht, wie man auf diese Weise absolute Molekulargewichte mit der Loschmidt'schen Zahl berechnen kann.

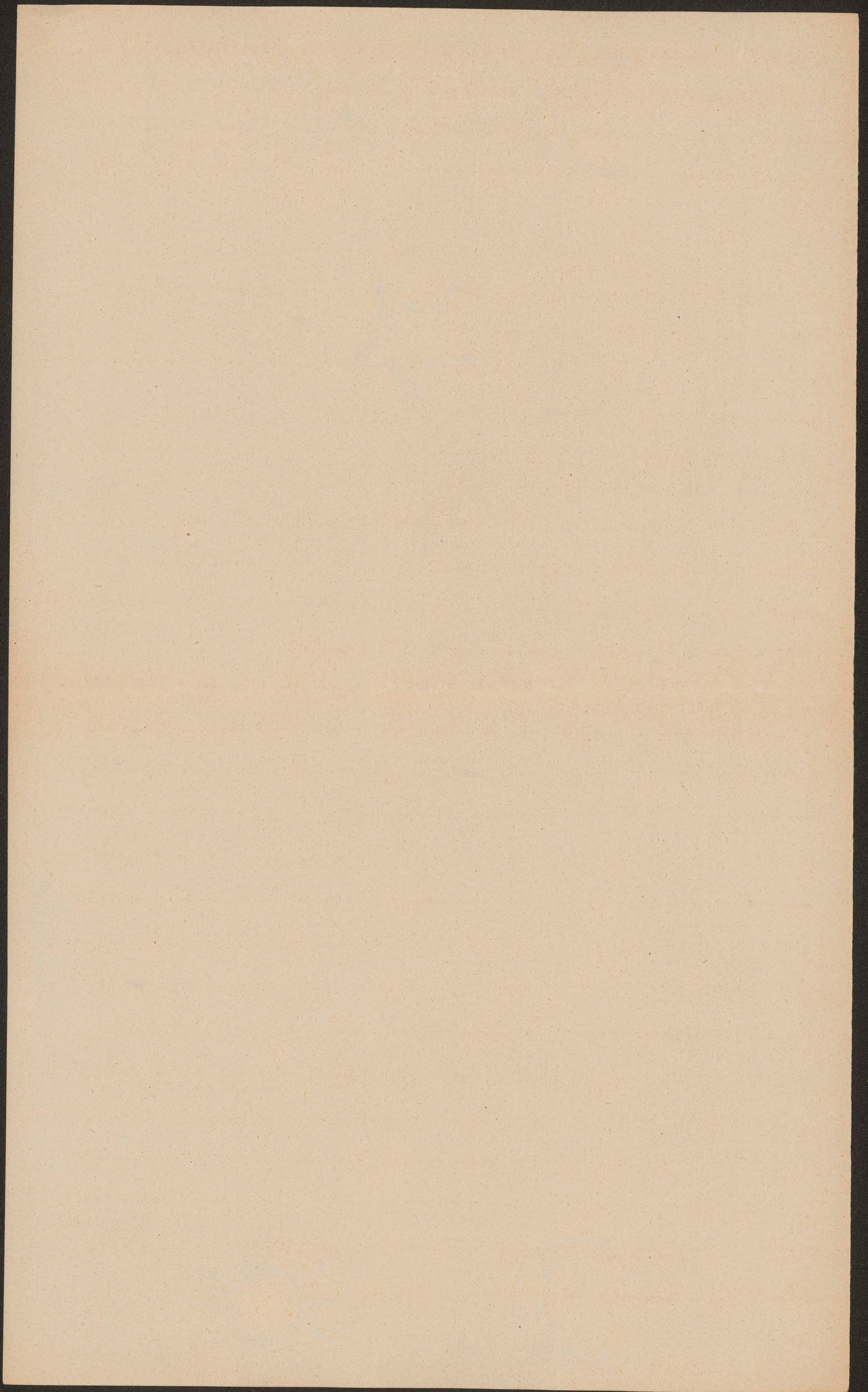
Heute wollen wir uns aber nicht mit jenen Terrin'schen Arbeiten beschäftigen, umso mehr da die Kenntnisse derselben durch Terrin's Schriften bereits genügend popularisiert ist, sondern uns interessiert diese Methode jetzt vor allem als Mittel, um die Exactheit der Van't Hoff-Doyle'schen Zustandgleichung zu kontrollieren. Jede Abweichung von der letzteren muss sich durch eine entsprechende Abweichung von ^{der} exponentiellen ~~Verteilung~~ Verteilung zu erkennen geben.

Daher hat Westgren vor einem Jahre die Terrin'schen Aussagen bei grösseren Konzentrationen der Emulsion wiederholt, bei welchen auf Grund der vorher besprochenen Arbeiten Westgren's und Svedberg's bereits sehr erhebliche Abweichungen vom Doyle'schen Gesetze bestehen wollten. Das Resultat war jedoch durchaus negativ: die Teilchen-Verteilung erwies sich sehr annähernd exponentiell. Somit bestand da ein unzweifelhafter Widerspruch zwischen den Resultaten der beiden emulsionsstatistischen Methoden, welcher ein peinliches Gefühl der Unsicherheit erzeugte.

Um die Sache klarzulegen, wollte ich in diesem Jahre einen Versuch machen, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden. Wenn man sich nämlich mit horizontal gestellten Mikroskop eine photographische Moment-Aufnahme einer ~~sedimentierten~~ sedimentierten Emulsions-Schicht herstellt, so kann man an dem Bilde beide statistischen Zählungen vornehmen. Einerseits kann man also die Zustandgleichung kontrollieren, indem man die Verteilung der Teilchen in vertikaler Richtung bestimmt, andererseits in dem man für die einzelnen Volumenteile innerhalb jeder Horizontalschicht die Schwankungen um den Mittelwert der betreffenden Teilchenzahl bestimmt und auf das experimentelle \bar{V}^2 die Formel () anwendet. Gleiches hat er ~~bei~~ noch vor Beginn der eigentlichen Messungen der Reihe nach oben worden, in dem Terrin und Copstantin eine gerade in dieser Weise angestellte Untersuchung veröffentlicht haben.

Das Resultat derselben ist sehr interessant. Es zeigt sich vor allem, dass tatsächlich beide Methoden, sowohl die der Konzentrations-schwankungen als auch die der Sedimentations-Verteilung, vollkommen übereinstimmende Werte ergeben und zwar dass tatsächlich bei stark konzentrierten Emulsionen die Kompressibilität erheblich geringer ist als dem Doyle'schen Gesetze entspricht.

*)



Als Beispiel gibt Copstantin einige Zahlen-Werte an für den Betrag der ^{durchschnittlichen} ~~mittleren~~ Schwankung ~~und~~ ^{und was} an ~~(inwieweit)~~ die unter Zugrundelegung des Doyle'schen Gesetzes — also der Formel () — berechneten Zahlen, andererseits die Werte welche aus meiner Formel () folgen, ~~was die aus demselben~~ unter Zugrundelegung der Kompressibilität, welche aus der Sedimentationsverteilung ermittelt wurde, endlich die experimentell ermittelte Schwankung:

Konz. in Proz.	Emulsions-Schwankung δ		
	nach Doyle	nach ()	exper.
4 %	0.140	0.101	0.110
4.94	0.126	0.087	0.087
5.9	0.116	0.078	0.081
6.75	0.108	0.070	0.068

Die Übereinstimmung der bei den letzten Rechen ist ganz genügend, während von Richtigkeit der Formel () keine Rede sein kann.

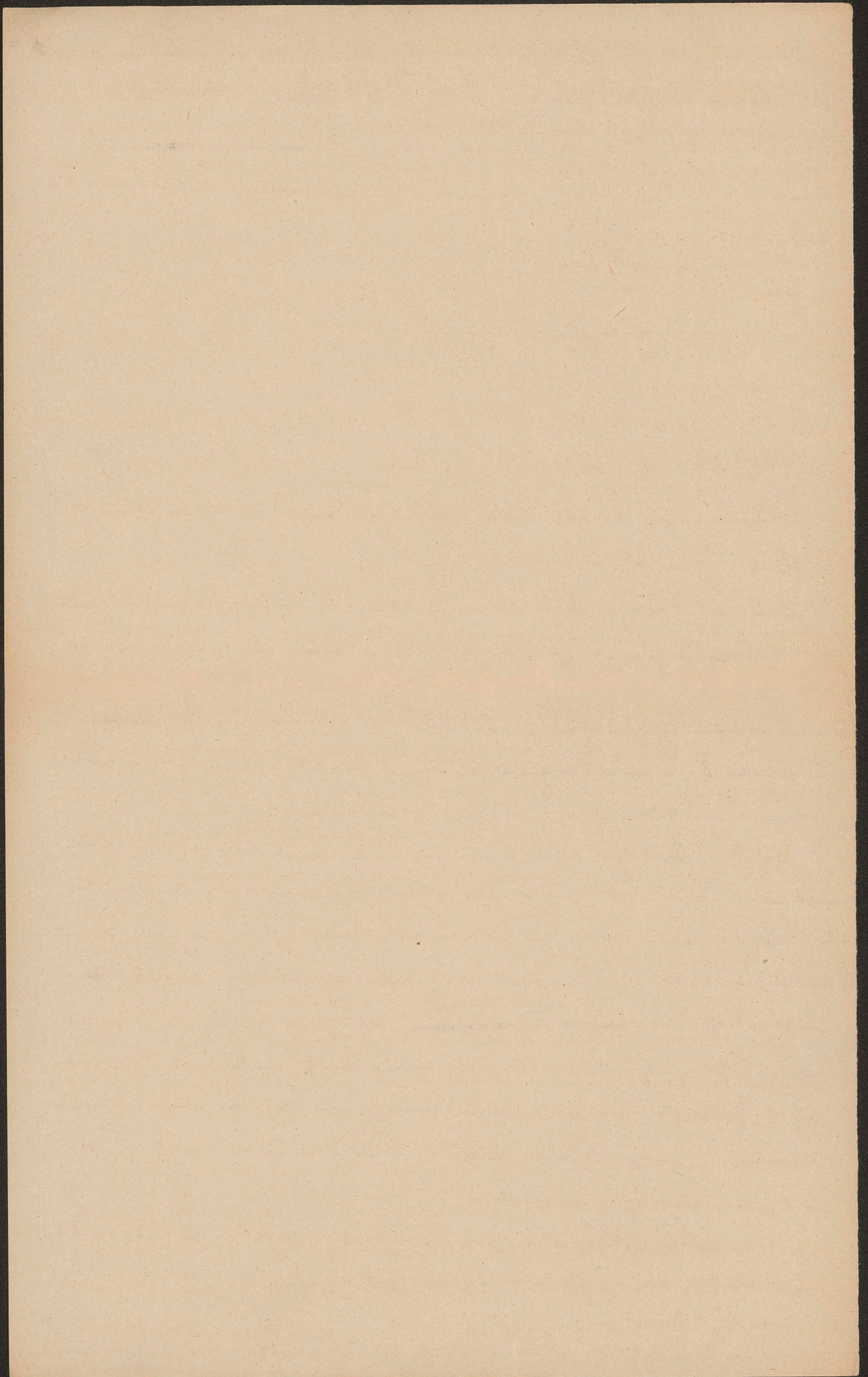
Auf den ersten Blick scheint dies also eine Bestätigung der Svedberg-Westgren'schen Resultate zu bilden. ~~Inter~~ Bei genauerer Vergleichung der betreffenden Angaben findet man aber, dass nach Perrin-Copstantin die Abweichungen vom Doyle'schen Gesetz erst bei Konzentrationen von einer ganz anderen, bedeutend höheren Größenordnung auftraten (ca 0.01 Volum-Konzentr.) ~~als bei~~ Teilchen Abstand δ mal so gross als Durchmesser) als bei jenen Beobachtungen und dass die von den letzteren verwendeten Konzentrationen sich sämtlich ganz normal verhalten sollten.

Copstantin's ~~Westgren's~~ Zählungen sind wohl aus dem Grunde vertrauenswürdig, da sie nicht subjektiv sondern objektiv an photographischen Platten vorgenommen wurden. Auch wird ihre Richtigkeit eben dadurch bewiesen, dass bei ihnen beide Messungsmethoden ganz übereinstimmende Resultate geliefert haben. Man muss somit wohl schliessen, dass bei den auf konzentrierte Emulsionen bezüglichen ^{Schwankungsmessungen} ~~Abweichungen~~ ~~Teilchenabstände~~ Svedberg's und Westgren's eine bisher unbekannte Fehlerquelle mitgespielt habe. Möglicherweise könnte dabei der Umstand mitgespielen, dass diese Beobachter inhomogene Emulsionen verwendet haben, da ja bei ultramikroskopischer Beobachtung die Sichtbarkeit von der Helligkeit und ^{von der} Grösse der Teilchen abhängt und hier leicht systematische subjektive Zählungsfehler entstehen können.

Perrin und Copstantin finden, dass ihre Beobachtungen durch die Van der Waals'sche Formel ganz gut dargestellt werden wenn man sie in der Form schreibt:

$$r = \frac{R\theta}{v} + \frac{bR\theta - a}{v^2}$$

und wenn man annimmt, dass die Grösse a einen negativen Wert besitzt (wobei für b das vierfache



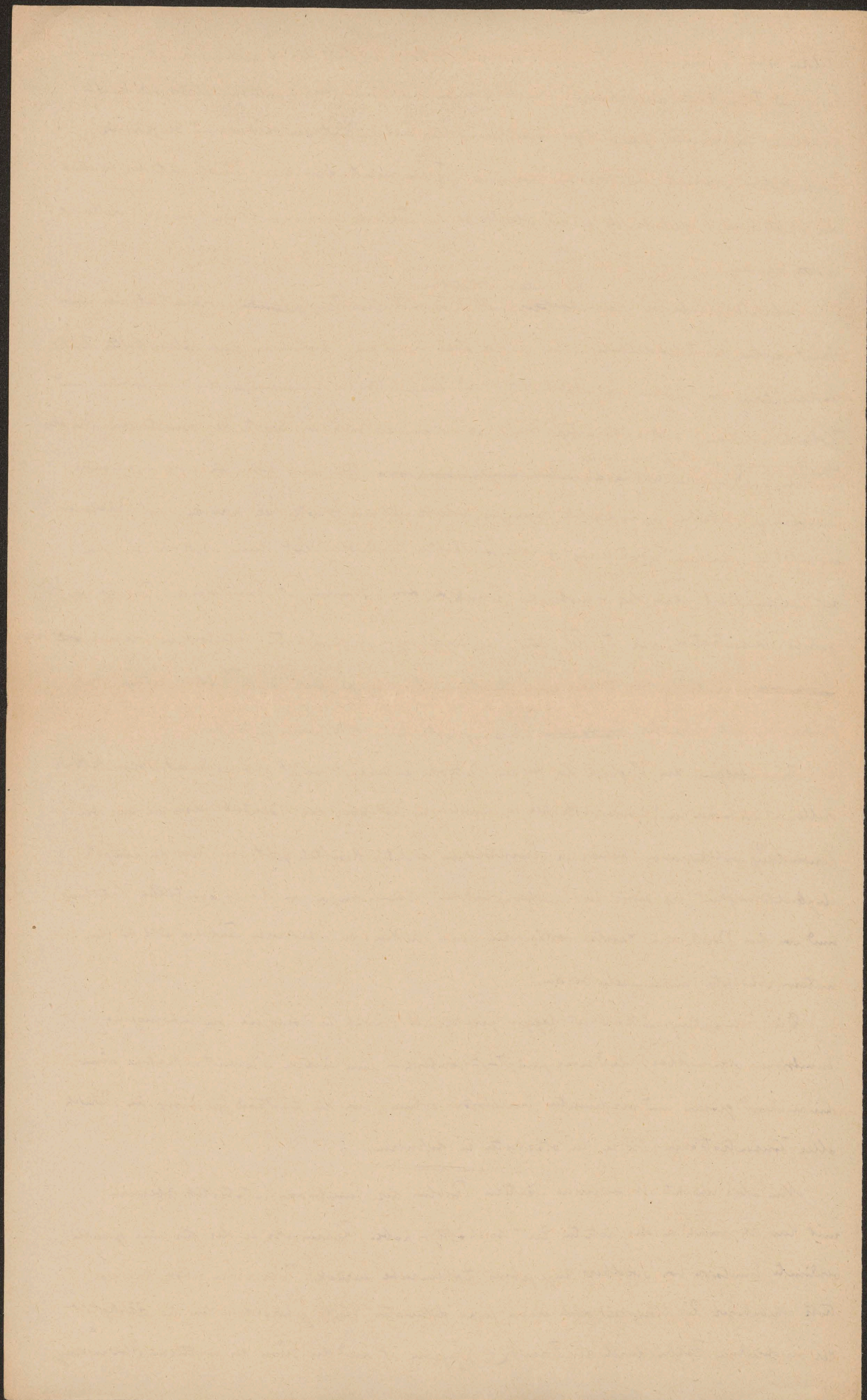
Teilchen volum angenommen wird). Mit andern Worten: anstatt der Ausdehnungskräfte, welche bei Gasen und Flüssigkeiten einen "inneren Druck" erzeugen, muss man bei Emulsionen abstoßende Kräfte annehmen, welche einer gegenseitigen Annäherung der Teilchen entgegen wirken und bei größerer Konzentration wirksam zum Vorschein kommen. Terzian meint, dass diese Kräfte mit der Existenz der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche der Teilchen zusammenhängen, was wohl vielleicht richtig sein mag.

Jedemfalls glaube ich, dass ~~die~~ ^{die Emulsionsstatistik uns} ~~einmal~~ einen Weg ~~gezeigt~~ ^{gewiesen} hat, um einem Hauptproblem der Kolloidchemie näher an den Ziel zu rücken, nämlich um jenen rätselhaften Kräften nachzuspüren, von welchen die Stabilitäts- und Koagulations-Erscheinungen der Emulsionen und Kolloide abhängen. Gibt es derartige Kräfte, so müssen sie sich im Gesetze des osmotischen Druckes als Abweichungen von Doyle'schem Gesetze äußern. ~~Wahrnehmungen der Schwere~~ ~~Abweichungen der Schwere~~ Hier aber haben wir zwei von einander unabhängige Methoden, um indirekte Messungen beliebig kleiner osmotischer Drucke mit Präzision auszuführen. Um eine Vorstellung von der fabelhaften Empfindlichkeit dieser Methoden zu geben, sei nur angeführt, dass der osmotische Druck in den Gummi-gutt-Emulsionen Terzian von größter Konzentration nur $5 \cdot 10^{-8}$ Atm., in Svedberg's verdünntesten Emulsionen, die jene ~~ist~~ ^{von} ~~der~~ ^{der} die gewisse Zahlenreihe herstammt, dagegen nur $3 \cdot 10^{-11}$ Atm. betragen hat, Größen die sich direkter ~~Abwägung~~ ^{Abwägung} Messung natürlich vollkommen entziehen.

Was übrigens den Vergleich der beiden Methoden anbelangt, so ist die Sedimentations-Methode vielleicht einfacher und übersichtlicher zu nennen, sie hat aber den Nachteil, dass sie nur bei Verwendung vollkommen homogener Emulsionen richtige Resultate gibt, und dass die geringste Ungleichförmigkeit der GröÙen der Emulsions teilchen Abweichungen von der exponentiellen Verteilung und von dem Doyle'schen Gesetze vortäuschen muss, indem die schwereren Teilchen sich in den unteren Schichten ansammeln werden.

Die Schwankeungsmethode ist dagegen prinzipiell sowohl für homogene wie inhomogene Emulsionen verwandtbar. Und zwar genügt-theoretisch- eine einzige Momentaufnahme eines hinreichend grossen und verdünnten Emulsions volums, um die Zustandsgleichung im Bereich aller Konzentrationen, bis zu den stärksten, zu definieren.

Nun aber möchte ich zu einem weiteren Problem der Emulsions-Statistik übergehen, mit dem ich mich in der letzten Zeit beschäftigt habe. Kehren wir zu der für eine spezielle verdünnte Emulsion von Svedberg angegebene Zahlenreihe zurück. Wir sehen schon, dass sie trotz scheinbarer Regellosigkeit doch einem genau definierten Gesetze gehorcht, indem die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen durch die Formel () gegeben ist und die GröÙen der mittleren Schwankeung



mit dem Betrag der normalen Teilchenzahl ν zusammenhängt.

Nun aber fragen wir noch der Geschwindigkeit der Schwankungen. Das ist etwas ganz Verschiedenes, denn da kommt der Begriff der Zeit als neues Moment hinzu. Es könnte ja in jener Reihe beispielsweise jede Zahl vier doppelte werden:

1122000000220000113322441122 u. s. w.

Dann wären die Häufigkeiten derselben und der Betrag der mittleren Schwankungen (um den Normwert) unverändert, aber die Veränderlichkeit der Teilchenzahl pro Zeiteinheit wäre gerade nur halb so gross. Von welchen Umständen hängt nun diese Veränderlichkeit ab und wie soll man sie zahlenmässig definieren?

Was vor allem die weitere Frage anbelangt, so ist es sehr wohlgegründet, als Mass der Veränderlichkeit das durchschnittliche Quadrat der Differenzen der aufeinander folgenden Zahlen einzuführen, also $\frac{(1)^2 + (1)^2 + (2)^2 + (0)^2 + (0)^2 + (2)^2 + (0)^2 + (2)^2 + \dots}{N}$, welches ich kurz als "Veränderlichkeitsquadrat" $\overline{\Delta^2}$ bezeichnen will.

Bezüglich der Primär-Ursache, welche die Veränderlichkeit bedingt, ist vor allem klar, dass dies die Brown'sche Rotularbewegung ist, denn diese bewirkt ja das regellose Hin- und Herbewegen der Teilchen. Es ist also von vorn herein klar, dass die Veränderlichkeit mit grösster Sicherheit zunimmt, wenn man die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zusatz von Zucker oder Glycerin ~~erhöht~~ erhöht und dadurch die Brown'sche Bewegung verlangsamt. Tatsächlich hat Svedberg auch solche Versuche angestellt und hat constatirt, dass die Grösse der Schwankungen unverändert blieb, aber die Raschheit derselben bedeutend abnahm. Leider gibt er keine ~~derartige~~ Zahlenreihe explizite an.

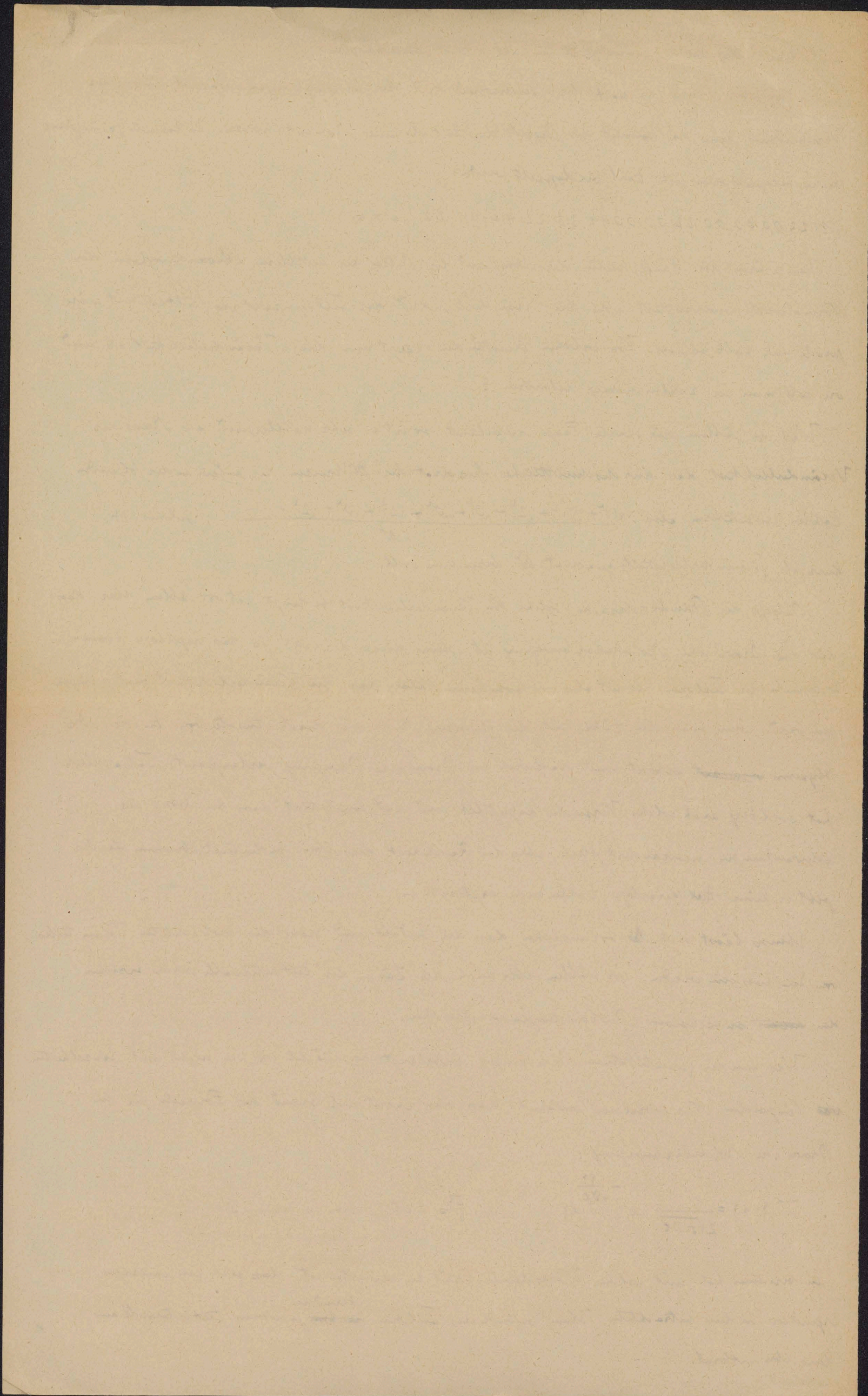
Ebenso lässt sich ~~das~~ voraussagen, dass die Gestalt und Grösse des beobachteten Volumentheils von Einfluss sein werden, vor allem aber auch die Länge der Zeitintervalle, welche zwischen den ~~einzelnen~~ successiven Beobachtungen verstreichen.

Was nun die quantitative Berechnung anbelangt, so möchte ich Sie nicht mit Einzelheiten ~~zu~~ langweilen. Nur soviel sei erwähnt, dass man zuerst auf Grund der Formeln für die Brown'sche Rotularbewegung:

$$W(\xi) d\xi = \frac{1}{\sqrt{2Dt}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi; \quad \overline{\xi^2} = 2Dt; \quad \text{wobei zur Abkürzung } D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}$$

ein Koeffizient D eingeführt wird
dessen Bedeutung im folgenden ist.

zu berechnen hat, mit welcher Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, dass sich ein einzelnes, anfangs irgendwo in dem betrachteten Volumen befindliches Teilchen ~~in~~ ^{während des} gegebenen Zeitintervall, aus demselben entfernt.



Der betreffende Wahrscheinlichkeitskoeffizient, welchen wir P nennen wollen, hängt mit der Intensität der Dosisstrahlung Bewegung, der Dicke der beobachteten Emulsionsschichte h und dem Zeitintervall t mittels der Formel zusammen:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}] \quad \text{wobei zur Abkürzung gesetzt ist: } \beta = \frac{h}{2\sqrt{D}t}$$

Darauf gestützt, berechnet man, wie gross die Wahrscheinlichkeit für den Austritt einer gewissen Anzahl Teilchen ist, unter Voraussetzung, dass im vorhergehenden Zeitintervall n Teilchen in jenem Raume vorhanden waren; ebenso berechnet man umgekehrt die Wahrscheinlichkeit des Eintritts neuer Teilchen von aussen her, und durch Kombination dieser Ausdrücke findet man endlich die Formeln welche angeben mit welcher Wahrscheinlichkeit man eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n um k Einheiten:

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

oder auch eine Verminderung um k Einheiten:

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

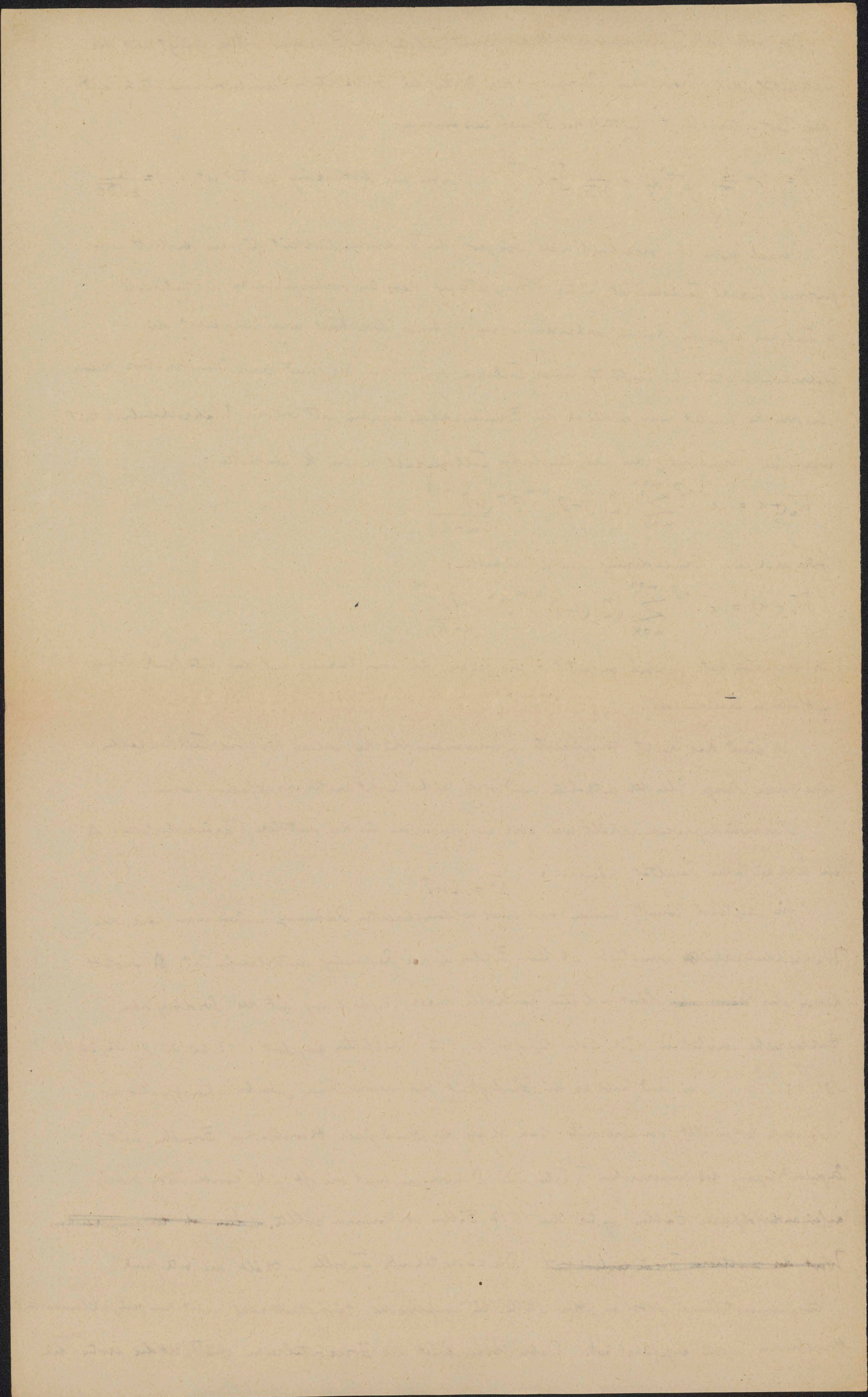
zu erwarten hat. (Dabei bedeutet ν wie früher, die normalerweise auf das betreffende Volumen zufallende Teilchenzahl).

Es sind das recht komplizierte Summenausdrücke, welche für grosse Teilchenzahlen n eine ganze Menge Glieder enthalten und sich leider nicht weiter vereinfachen lassen.

Nur durch die gewisse erhält man aber aus denselben für die mittlere Veränderlichkeit Δ^2 ein sehr einfaches Resultat, nämlich: $\Delta^2 = 2\nu P$

Ein Skeptiker könnte meinen, nach einer so komplizierten Rechnung müsse man noch die Wahrscheinlichkeiten ermitteln, ob kein Fehler in der Rechnung unterlaufen ist. ~~Das~~ Anstatt dessen aber ~~lässt~~ lässt sich eine Kontrolle durch Vergleichung mit der Svedberg'schen Zahlenreihe anführen. Ich habe dieselbe in 517 Doubletten aufgelöst: 12, 20, 00, 00, 02, 20, 00, 01, 13 usw. und habe so die Häufigkeit der verschiedenen „Anbo“-Kombinationen empirisch festgestellt. Andererseits habe ich an der Hand jener theoretischen Formeln, mit Zuzugrundelegung des empirischen Wertes für Δ^2 , nachgerechnet, wie oft jede Kombination zweier aufeinanderfolgender Zahlen unter den 517 Fällen vorkommen sollte, ~~indem ich den empirischen Wert der mittleren Veränderlichkeit~~ Die nachstehende Tabelle enthält die betreffende

Zusammenstellung, wobei an jeder Stelle die empirische Häufigkeitszahl nebst dem (in Klammern) theoretischen Werte angeführt ist. Dabei bezeichnet die Horizontalreihe ~~die~~ die ersten ^{Ziffern} die



Vertikale Reihe ~~die zweite~~ ^{Ziffer} ~~der~~ ^{der} betreffenden Ansto-Kombination:

Häufigkeit der Ansto-Kombinationen

Erste Zahl	Zweite Zahl								
	0	1	2	3	4	5	6	7	
0	45 (36)	35 (40)	19 (22)	7 (9)	5 (8)	0 (0)			<u>606</u> ber
1	40 (40)	55 (58)	40 (41)	17 (19)	10 (8)	1 (1)			<u>1</u> <u>606</u> ber
2	19 (22)	42 (41)	35 (36)	24 (20)	6 (8)	2 (13)		1	
3	6 (9)	23 (19)	22 (20)	13 (13)	5 (6)	0 (12)			
4	2 (2)	8 (8)	10 (8)	4 (6)	6 (4)	2 (07)			
5	0 (03)	1 (1)	2 (13)	2 (12)	0 (07)	0 (03)			

Angeichts des Umstandes, dass es sich da um Wahrscheinlichkeitsgitter handelt, welche bei einer relativ geringen Anzahl von Beobachtungen durch zufällige Fehler stark entstellt werden, muss man die Übereinstimmung des experimentellen und des theoretischen Nollas für sehr befriedigend erklären. Auch der Zahlenwert der „Veränderlichkeit“ $\bar{\Delta}^2 = 2 \nu P = 2 \cdot 27$.

stimmt der Serienordnung nach mit ~~dem~~ ^{dem} ~~jenen~~ ^{jenen} welchen die Formel () ergibt: $\bar{\Delta}^2 = 2 \cdot 71$, eine bessere Übereinstimmung ist in Anbetracht des Umstandes, dass die zur Berechnung dienenden Größen (Teilchendurchmesser und Schichtdicke) nur annähernd bekannt sind, gar nicht zu erwarten.

Auf Grund der theoretischen Formeln () wird man übrigens hierbei Beobachtungen besser umgekehrt dazu benutzen, um aus der beobachteten Veränderlichkeit $\bar{\Delta}^2$ den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten P und hieraus den Koeffizienten D zu ermitteln, welcher für die Intensität der Drone ^{Drone} Drone ^{Drone} Bewegung massgebend ist. Ich glaube, dass diese indirekte Methode zum Studium der Drone ^{Drone} Drone ^{Drone} Molekularbewegung manche Vorteile besitzt vor der direkten Beobachtung der umherwimmelnden Teilchen.

Ich muss gestehen, als ich diese statistischen Berechnungen ausführte, war ich nicht wenig überrascht und erfreut, zu finden, dass in einer solchen scheinbar regellosen Zahlenreihe soviel Weiskheit steckt. Auf den ersten Blick würde wohl niemand vermuten, dass ~~nicht nur~~ ^{von der} sowohl die Häufigkeit der verschiedenen Zahlen wie auch deren Anordnung, ~~welche~~ ^{von der} die zeitliche Veränderlichkeit ^{abhängt} ~~bestimmt~~, von so schönem quantitativen Gesetzmässigkeiten beherrscht wird.

[Faint, illegible handwriting on a grid background]

Aber was mir daran an Interest antreten scheint, das sind gewisse allgemeine Erwägungen, welche den Gegensatz zwischen klassischer, dogmatischer Thermodynamik und der molekular kinetisch illustriert. Hier haben wir nämlich wohl das erste Beispiel, an welchem man den Übergang zwischen mikroskopischen ~~reversiblen~~ ^{irreversiblen} Molekularerscheinungen und makroskopischen, irreversiblen Phänomenen sowohl experimentell wie theoretisch ganz exact im Detail verfolgen kann.

Diese Emulsionsvorgänge sind nämlich ein kolossal vergrößerter Akt dessen, was man sonst einen Diffusionsvorgang nennt. Es diffundieren die im beobachteten Volumen befindlichen Teilchen und die äusseren Teilchen durcheinander, gerade so als ob man ^{die obige Vermischung} ~~die Diffusion~~ einer Schichte einer Salzlösung ~~mit~~ mit der übrigen Flüssigkeit beobachten würde. Es kommt nur auf den Anfangszustand an, ob uns die Sache als Diffusion oder als ungeordnete Brown'sche Bewegung erscheint.

Ist in unserem Beispiele die Anfangszahl ~~unendlich~~ eine 0 oder 1, so lehrt uns jene Tabelle, dass hierauf am wahrscheinlichsten wieder eine 0 oder 1, eventuell 2 folgt. Ist dagegen die Anfangszahl 5, so ist es sehr wenig wahrscheinlich, dass ~~darauf wieder eine~~ ^{die} darauffolgende Zahl wieder eine 5 ^(oder eine noch grössere Zahl) sein wird; ~~sondern~~ dagegen ist sicher zu erwarten, dass eine Verminderung der Teilchenzahl auf 2 oder 3 erfolgt.

Wäre der Anfangswert ~~noch~~ ^{noch} mehr vom Mittelwert \bar{n} verschieden, würde er z.B. 17 betragen, so würde mit noch weit grösserer Sicherheit eine Abnahme zu erwarten sein — ebenso wie sich der Salzgehalt einer stark konzentrierten Schichte durch Diffusion mit der schwächer konzentrierten Umgebung ausgleicht. Dieser Vergleich stimmt in Wirklichkeit ganz exact, denn mit Hilfe unserer Formeln kann man leicht berechnen, dass die durchschnittliche Veränderung der Teilchenzahl: $\bar{\Delta} = (n - \bar{n}) P$

beträgt, was genau dem Betrage entspricht wie ihn die gewöhnliche Diffusionstheorie ~~ebenfalls~~ für einen solchen Fall liefern würde, unter Annahme, dass wir es mit einem kontinuierlichen Medium zu tun haben, welches den Diffusionskoeffizienten D besitzt.

Man kann den Koeffizienten D , welcher in der Formel für die Brown'sche Bewegung vorkommt, geradezu als „Diffusionskoeffizienten der Emulsion“ (gegenüber Wasser) bezeichnen, denn er charakterisiert die Geschwindigkeit der Ausbreitung einer Emulsion in dem umgebenden Medium. Direkte Versuche sind übrigens diesbezüglich gerade unlängst von Westgren mittels einer recht interessanten Methode ausgeführt worden, deren Beschreibung ich aber jetzt wohl unterlassen muss. Der Mechanismus der Diffusion einer Salzlösung ist ganz identisch und der ganze Unterschied besteht nur darin, dass die Brown'schen Bewegungen der Salz-moleküle infolge deren

[The page contains extremely faint, illegible handwriting, likely bleed-through from the reverse side of the paper. The text is too light to transcribe accurately.]

Kleinere Distanzen viel rascher sind.

Nun erinnern wir uns aber des ^{erbitterten} Kampfes, welchen ^{noch} vor 20 Jahren Physiker, Philosophen und Chemiker gegen die kinetische Theorie geführt haben und erinnern wir uns der ^{erst wichtigsten} Einwände, welche gegen dieselbe ~~erhoben wurden~~. ~~Der wichtigste Einwand war~~ Zerschmidt bemerkte schon im J. 1876, dass ~~es~~ sämtliche konservativen mechanischen Prozesse umkehrbar seien. Wenn man allen Rotationsgeschwindigkeiten ω ein negatives Moment des entgegen gesetzten Zeichens erteilt, so müssten alle ^{Natur-}mechanischen Vorgänge rückwärts verlaufen — entgegen dem Gesetze vom ^{einseitigen} Wachsen der Entropie. Von vornherein scheinen aber Plus und Minuszeichen gleich berechtigt zu sein, also sollten sämtliche Naturvorgänge umkehrbar ~~zu~~ sein — sogar Wärmeleitung, Diffusion u. s. w. — und wäre der von der Thermodynamik behauptete einseitige Verlauf ganz unbegründlich.

An unserem Beispiel ^{überzeugen wir} ~~sehen wir~~ tatsächlich leicht, dass die Diffusion der Emulsions- teilchen ein umkehrbarer Vorgang ist. Wir sehen ja, dass z. B. die Konzentration 5 auf 2 hinunter sinkt, aber ebenso häufig wieder von 2 auf 5 ansteigt. Allgemein lässt sich aus unseren Formeln ohne weiteres ~~erhalten~~ nachweisen, dass die Häufigkeit einer Zahlenfolge (a b) gleich ist der Häufigkeit der umgekehrten Folge (ba), und dasselbe zeigen ja auch die experimentellen Angaben der Tabelle. Abnahme und Wachstum der Konzentration sind im stationären Zustand gleich wahrscheinlich.

Nun aber, warum glauben denn die Physiker immer, dass die Diffusion irreversibel verläuft? Warum bemerken wir denn niemals, dass ein Luftvolumen sich von selbst wirklich in Sauerstoff und Stickstoff spaltet? Es müsste ja im selben Fall ebenso oft vorkommen, wie die übliche, ausgeglichene Vermischung der zwei Gase.

Mit dieser Frage hängt jener Einwand zusammen, welchen Sturmer (1896) Zerschmidt gegen die Gestheorie vorgebracht hat und welcher ihn in eine heftige Polemik mit Dalton verwickelt hat. Gemäß einem allgemeinen mechanischen Satz von Poincaré sind nämlich die Bewegungen endlicher konservativer mechanischer Systeme immer „quasi-periodisch“, so dass der Anfangszustand nach ~~kurzer~~ ^{entsprechend} langer Zeit wieder ~~zu~~ mit beliebiger Annäherung wieder erreicht wird.

~~Da~~ Diese scheinbaren Widersprüche lösen sich folgendermaßen:

Wir können in unserem Falle ganz genau berechnen, wie lange es durchschnittlich dauert, bis die Anfangszahl wiederkehrt. In der Loebberg'schen Zahlenreihe gehen erfahrungsgemäß

[The page contains extremely faint, illegible handwriting, likely bleed-through from the reverse side of the paper. The text is too light to transcribe accurately.]

durchschnittlich 4.5 Intervalle zwischen der Wiederkehr der 0; analog betragen die empirische

Wiederkehrzeiten für die Zahlen:

Zahlen	0	1	2	3	4	5
Anzahl Intervalle	4.5	3.1	4.0	7.1	16	118

Die Zahl 6 und ebenso die Zahl 7 kommen in der ganzen Reihe, welche 518 Beobachtungen umfasst, also einer Beobachtungszeit von $\frac{518}{19}$ Minuten entspricht, überhaupt nur je einmal vor.

Wie lange müsste man nun durchschnittlich warten, um einmal ab die Wiederkehr der Zahl 17 beobachten zu können?

Aus meinen Formeln finde ich das hierfür durchschnittlich ein Zeitraum von

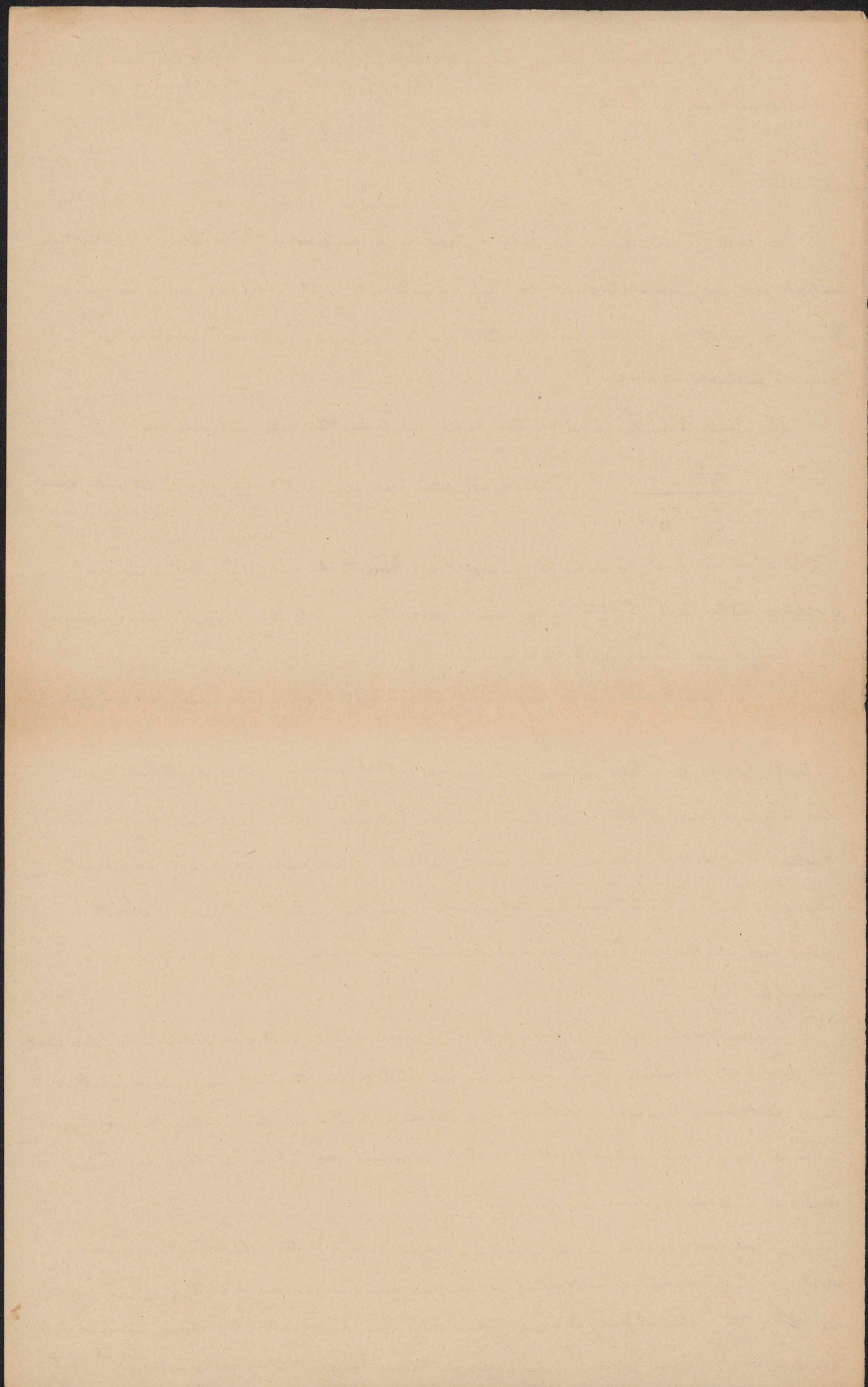
$$N = \frac{1 - \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}}{\frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} [1 - W_{17}(0)]} \quad \text{Intervalle nötig sind, was gleich } N = \frac{n!}{e^{-\nu} \nu^n} \text{ gesetzt werden kann.}$$

Wird hierin die Zahl 17 eingesetzt, so ergibt sich eine Zahl mit 10^{10} Stellen, so dass Svedberg hätte circa 50.000 Jahre seine Beobachtungen fortsetzen müssen, wenn er gewünscht hätte, einmal eine Teilchenszahl 17 zu sehen!

Das genügt wohl, um zu zeigen, wie ausserordentlich selten die automatische Wiederkehr stark abnormaler Zustände erfolgt. Wenn man also von einem stark abnormalen Anfangszustand ausgeht, so erfolgt Anfang mit ausserordentlich grosser Wahrscheinlichkeit ein Ausgleich der Konzentration, eine Zunahme der Entropie, entsprechend den wohlbekanntem Gesetzen irreversibler Vorgänge. Im Laufe der Zeit müsste auch der gerade umgekehrte Vorgang einmahl eintreten, aber die Zeitperiode, wann dies eintritt, ist so ausserordentlich gross, dass man in der Praxis nie dazu kommt eine solche Umkehr der Diffusion zu beobachten.

Der normale und der umgekehrte Diffusionsverlauf sind also wirklich gleichberechtigt und gleich wahrscheinlich, ^{aber nur} wenn es sich um den stationären Zustand, um ausserordentlich lange Zeiträume handelt. Sonst aber, für kürzere Zeiten, ist der Einfluss des Anfangszustandes massgebend und falls derselbe stark abnormal war, ist in der täglichen Praxis nur eine Entropiezunahme zu erwarten.

Noch weit krasser würden alle diese Eigentümlichkeiten hervortreten, wenn es sich nicht um einige wenige Emulsionsteilchen, sondern um eine grössere Anzahl, sagen wir um die $3 \cdot 10^{19}$ Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle eines Kubikcentimeters atmosphärischer Luft handeln würde. Dann ist der Bereich der mittleren Konzentrations-Schwankung $\bar{\delta}$ laut



Formel () ein so äusserst unger, dass man in der Praxis in allen Fällen, wo es sich um Konzentrations-Unterschiede von merklich grösserer Ordnung als $\frac{1}{3 \cdot 10^9}$ handelt, nur die irreversible Diffusion beobachten wird.

Daraus entstehen in einem im Gleichgewicht befindlichen Gasvolumen in jedem Augenblicke automatische Temperaturdifferenzen, es geht tatsächlich Wärme vom Kälteren zum wärmeren Körper über und doch scheint im Grosse Alles in Gemässheit der üblichen Wärmeleitungstheorie zu verlaufen.

Wenn man den zweiten Hauptsatz d. Wärmetheorie in einer der wohlbekannteren von Clausius, Thomson und ^{ausgesprochen} stammenden Form ~~ausdrückt~~ ^{ausdrückt} ~~absolut exacten~~ ^{absolut exacten} ~~obersten Naturgesetzes~~ ^{obersten} - wie die Energetiker es haben wollten - herab zur Stellung einer nur im Allgemeinen, für die menschliche Praxis genügend genauen Näherungsregel.

Wenn man den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in einer der verschiedenen wohlbekannteren, von Clausius, Thomson u. A. stammenden Formen ^{als Satz von Wärm. der Entropie u. z. v.} ~~ausdrückt~~ ^{ausdrückt}, so muss man sich ^{sonnit} ~~heute~~ ^{heute} damit abfinden, dass derselbe nicht den Rang eines absolut exacten ^{obersten} Naturgesetzes einnimmt - wie es die Energetiker haben wollten - sondern dass er eine nur im Grosse und Gausen, für die menschliche Praxis ~~meist~~ ^{meist} genügend genaue Näherungsregel ist.

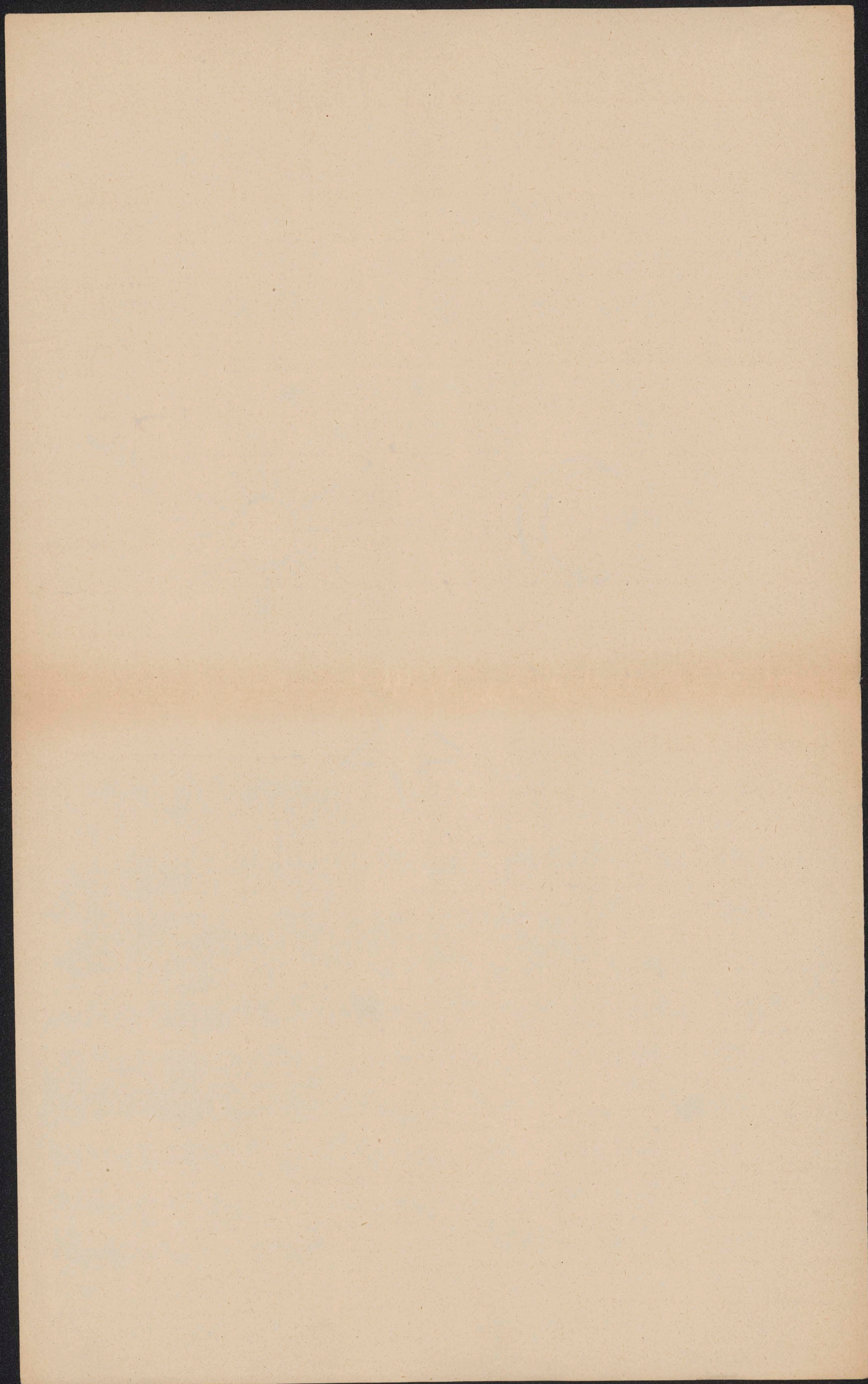
Dagegen glaube ich wohl, dass die Formulierung desselben als "Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art" noch immer zu Recht besteht. ~~Das bedarf allerdings einer näheren~~ Mit einigen Worten möchte ich das noch näher erklären.

Wenn wir sehen, dass die Teilchenzahl von Normalwerte v auf den Wert n ansteigt, so entspricht das der Leistung einer Kompressionsarbeit im Betrage von

$$A = \frac{v H \theta}{N} \log\left(\frac{n}{v}\right)$$

Wenn wir also in der Sordberg'schen Zahlenreihe die Zahl 7 erscheinen sehen, so kann man sagen, dass entgegen dem II Hauptsatz "von selbst" auf Kosten des umgebenden Wärmeinhalts eine Arbeit von 10^{-13} Erg geleistet worden ist.

Inwiefern aber, dass ^{hin und wieder} solche Arbeitsquantitäten, im Widerspruch zu Carnot und Clausius auftreten, ist die Konstruktion eines dauernd Arbeit liefernden Perpetuum mobile zweiter Art unmöglich, und zwar darum weil es nicht von unserem Willen, sondern von Zufall abhängt, ob die molekularen Schwankungen in dem einen oder im entgegen gesetzten Sinne verlaufen. Unpfehllicher habe ich diese letzteren Gedanken bereits bei einer andern Gelegenheit dargelegt.



^(eines der größten)

Die Emulsions Statistik hat uns also zu einem weiteren Ausblick auf ~~allgemeinere physikalische~~
^(der neueren Physik) Probleme ~~zu~~ verschaffen und hat uns in geradezu handgreiflicher und mathematisch exacter Weise
 die Richtigkeit ~~des~~ eines Gedankenganges demonstriert, der ^{übrigens} natürlich nicht neu ist, sondern
 im Wesentlichen bereits von Boltzmann stammt. ~~Es wäre~~ ~~zu~~ ~~bedauern~~ ~~da~~
 Ich glaube es ist Pflicht, auch bei dieser Gelegenheit des grossen Meisters zu gedenken,
 dessen wahre Bedeutung erst heute richtig gewürdigt wird; hat er doch mit wohl gesunden
 Scharfblick die ~~Gründungsrolle des~~ Rolle des Wahrscheinlichkeitsbegriffes in der Physik
 erfasst und, ^{darauf gestützt,} die ~~die~~ molekularkinetischen Anschauungen verteidigt, zu einer Zeit da nur ein
 geringer Bruchteil des heutigen experimentellen und theoretischen Beweismaterials vorhanden war.

Bibl. Jag.

三

Vortrag am 15. Dez. 1914:

Prof. N. v. Smoluchowski (Krakau) spricht über "Über statistische Untersuchungen von Emulsionen und deren Beziehungen zur Molekular^{kinetik} und Thermodynamik"

Verfasser setzt die Grundlagen einer neuen Untersuchungsmethode, der "Emulsionsstatistik" auseinander; hauptsächlich ~~sind~~ kommen hierbei zwei Verfahren in Betracht: 1. Man bestimmt ^{mittels} (unabhängig oder auch ^{indirekt}) die Anzahl von Emulsionsteilchen, welche sich in einem gewissen, optisch abgegrenzten Volumen einer Lösung in gewissen Momenten (in gewissen Zeitintervallen) enthalten. 2. Man bestimmt die vertikale Verteilung der Teilchen im "Sedimentationsgleichgewicht" der Lösung.

Die theoretische Interpretation der Resultate des ersten Verfahrens stützt sich auf gewisse von Verf. im J. 1904 und 1907 ^{mathematisch abgeleitete} Systeme Formeln, welche die Wahrscheinlichkeit ^(das Auftreten) bestimmter ^{zufälliger} Abweichung der Teilchenzahl vom normalen Mittelwerte zu erwarten ist. Dasselbe hängt mit der "osmotischen Compressibilität" ^(von der Emulsion ausgeht) zusammen, so dass aus dieser Beobachtungen das Gesetz des osmotischen Druckes abgeleitet werden kann.

Ebenso kann ^{im Falle vollständig homogener Emulsionen} das zweite Verfahren dienen, indem sich jede Abweichung von Boyle'scher ^{Vant Hoff'scher} Seite durch eine entsprechende Abweichung ^{der Verteilung} von dem aus der Statistikk bekannten ^{exponentiellen} ^{Verteilung} ^{gesetz} ^{abgeleitet} ^{werden} kann.

Beide Methoden ^{beweisen} übereinstimmend die strenge Gültigkeit des Vant Hoff-Boyle'schen Gesetzes für verdünnte Emulsionen und das Auftreten von gewissen Abweichungen, in Form vermindelter Compressibilität für ~~starke~~ Konzentrationen. ~~Letzteres~~ ^{erweist} die Existenz von Anziehungskräften zwischen den Emulsionsteilchen, welche wahrscheinlich mit der Stabilität- und Fällungserscheinung zusammenhängen dürfte.

Im weiteren Verlaufe ^{verwendet sich} ^{Vortragende} ^{bespricht} die Frage, wie ^{Veränderungen der} nach der ersten Methode gewonnenen ^{Teilchen} ^{zahlen} ^{abgeleitet} Formeln, welche den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Brown'schen Molekularbewegung klarstellen. Die statistische Untersuchung einer von Svedberg ausgeführten, 518 ^{umfangreichen} Beobachtungsreihe ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit jenen Formeln.

Emilich berührt die Vortragende die allgemeinere Frage nach der Widersprüche ^{an klarer} zwischen der Molekularkinetik und Thermodynamik, welche sich ^{hauptsächlich} im Loschmidt'schen Umkehrsatze und im Boincard'schen Widerkehrsatze ^{ausdrücken}. Beobachtungen, nach Art der Svedberg'schen Zahlenreihe zeigen, dass die Diffusion der Emulsionsteilchen ^{in Wirklichkeit} ^{besteht} ^{aus} ^{prinzipiell} ^{irreversiblen} ^{Vorgängen} ist, in Übereinstimmung mit Loschmidt'scher Behauptung, dass es nur reversible Molekularvorgänge gibt. Andererseits erklärt eine vom Verf. aufgestellte Bemerkung leicht, warum man die Diffusion gewöhnlich für irreversibel gelt: weil bei grösseren Teilchenzahlen die Wiederkehr eines vom stationären Mittelwert erheblich abweichenden Zustandes erst in so ungeschwehbaren langen Zeiträumen erfolgt, dass man in der Praxis ^{in die Lage kommt} ^{ein solches} ^{als} ^{aktive} Entropieverminderung zu beobachtenden Ereignissen wahrzunehmen. Somit sind die Widersprüche nur scheinbar.

