

**2. Molekular-kinetische Theorie  
der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande,  
sowie einiger verwandter Erscheinungen;  
von M. v. Smoluchowski.**

[Bearbeitet nach einer am 2. Dezember 1907 der Krakauer Akademie vorgelegten und demnächst in dem Bullet. Intern. Crac. erscheinenden Abhandlung.]

§ 1. Der Gegensatz zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Methode beruht bekanntlich darauf, daß die erstere mit Begriffen (wie Dichte, Druck, Temperatur usw.) operiert, welche der makroskopischen Beobachtung entstammen und durch Annahme räumlicher und zeitlicher Homogenität idealisiert werden, während letztere dieselben durch statistische Begriffe ersetzt, welche die Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen erfordern.

Man kann es wohl als erwiesen betrachten, daß die kinetische Theorie mit den aus der Erfahrung abgeleiteten Grundsätzen der Thermodynamik insofern übereinstimmt, als Zustände größter Wahrscheinlichkeit oder normale Vorgänge (d. i. Übergänge aus unwahrscheinlichen Anfangszuständen in wahrscheinlichere) in Betracht kommen, indem diese den thermodynamischen Gleichgewichtszuständen und den mit Entropiezuwachs verbundenen Vorgängen entsprechen.

Nun folgt aber aus dem Begriffe der Wahrscheinlichkeit, daß neben Zuständen größter Wahrscheinlichkeit auch minder wahrscheinliche vorkommen müßten, welche somit den Regeln der Thermodynamik widersprechen würden, und dies wurde von verschiedenen Seiten als gewichtiger Einwand gegen die Kinetik vorgebracht.

Demgegenüber wurde auf die ungeheure Anzahl von Molekülen hingewiesen, welche in den kleinsten der Beobachtung zugänglichen Teilen der Materie enthalten sind, infolge deren die experimentell beobachtbaren Vorgänge im allgemeinen sehr nahe dem Gesetz der großen Zahlen entsprechen, also mit den

wahrscheinlichsten oder „thermodynamischen“ Vorgängen übereinstimmen müßten.<sup>1)</sup>

Aber nun entsteht die Frage, wie groß jene Abweichungen des *augenblicklichen, zufälligen* Zustandes von dem *wahrscheinlichsten* oder *durchschnittlichen* Zustand sind, und ob dieselben nicht doch in gewissen Fällen sich bemerkbar machen sollten, — eine Frage, deren Wichtigkeit daraus erhellt, daß derartige Fälle ein Experimentum crucis behufs Entscheidung der alten Streitfrage über die Berechtigung der Kinetik oder Thermodynamik ermöglichen könnten.

Einige Fälle dieser Art sollen im folgenden näher besprochen werden; die Folgerungen aus denselben scheinen mir, wie ich schon hier bemerken möchte, durchaus zugunsten der kinetischen Theorien zu sprechen.

§ 2. Das auffallendste derartige Beispiel bilden die Bewegungen, welche an kleinen in Flüssigkeiten oder Gasen suspendierten Körpern als Folge der Molekularbewegung auftreten. Der Thermodynamik zufolge sollte ein solcher Körper im Falle vollständigen Gleichgewichts in Ruhe verbleiben; ebenso behauptet auch die Kinetik, daß der wahrscheinlichste Wert einer Verschiebung in der beliebigen  $X$  Richtung Null ist; doch folgt hieraus nicht, daß der *absolute* Wert der Verschiebung Null bleibt. Im Gegenteil, die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung des Körpers muß durchschnittlich der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls gleich sein; zwar könnten diese Verschiebungen bei größeren Körpern wegen der Kleinheit der mittleren Weglänge nicht konstatiert werden, wohl aber sollten sie bei mikroskopisch kleinen Teilchen eine meßbare Größe erreichen.

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> sind nun gewichtige Gründe dafür angegeben worden, daß diese theoretisch zu erwartenden Bewegungen mit der den Mikroskopikern wohlbekannten Brownschen Bewegung identisch sind, und es ist auch die Übereinstimmung ihrer Größenordnung mit den diesbezüglichen Messungen F. Exners erwiesen worden.

1) Vgl. insbesondere die Kontroverse zwischen E. Zermelo und L. Boltzmann, Wied. Ann. 57. p. 485, 773. 1896; 59. p. 793; 60. p. 392. 1907.

2) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21. p. 756. 1906.

Seither ist diese Ansicht durch anderweitige Experimentaluntersuchungen gestützt worden. So hat The Svedberg<sup>1)</sup> in seinen Messungen, welche unter ganz anderen Versuchsbedingungen und mittels anderer Methoden als die bisher üblichen angestellt waren, die theoretischen Folgerungen betreffs der Abhängigkeit der Bewegung von der Zähigkeit der Flüssigkeit und mit einer gewissen Annäherung auch die Größenordnung derselben bestätigt gefunden.

Weiters hat F. Ehrenhaft<sup>2)</sup> mittels ultramikroskopischer Messungen die Richtigkeit der l. c. bezüglich des Vorkommens und der Größenordnung analoger Phänomene in Gasen ausgesprochenen Vermutungen erwiesen. H. Molisch<sup>3)</sup> hat diese Bewegungen mittels eines gewöhnlichen Mikroskops beobachtet. Ultramikroskopische Beobachtungen derselben sind auch von R. Zsigmondy bereits im Jahre 1902 an Rauchtteilchen angestellt worden, und sind dieselben in seiner Monographie „Zur Erkenntnis der Kolloide“ (Jena 1905) p. 152 erwähnt, worauf mich der Verfasser freundlichst aufmerksam machte. Letztere Beobachtungen waren allerdings nur qualitativer Natur. Ich möchte jedoch noch auf eine in jenem Werke p. 108 enthaltene quantitative Angabe hinweisen.

Zsigmondy gibt an, daß kolloidale Goldteilchen von einem Durchmesser von  $6 \cdot 10^{-7}$  cm in  $\frac{1}{6} - \frac{1}{8}$  Sekunde einen Weg von über  $10 \mu$  zurücklegen. Der theoretischen Formel zufolge, welche für Teilchen von  $10^{-4}$  cm Durchmesser den mit Exners Messungen übereinstimmenden Wert  $1,8 \mu$  für den in einer Sekunde zurückgelegten Weg ergibt, sollte für den obigen Fall die Verschiebung  $8,8 \mu$  betragen. Dies kann wohl als eine überraschend gute Bestätigung der theoretisch zu erwartenden Zunahme der Bewegungen mit Abnahme der Teilchengröße gelten, welche Zsigmondy anfänglich bewogen hatte, jenes Phänomen als ein vom Brownschen verschiedenes anzusehen.

Es scheint somit in der Brownschen Molekularbewegung

---

1) The Svedberg, Zeitschr. f. Elektrochem. 12. p. 853, 909. 1906; vgl. insbesondere die zusammenfassende Darstellung in dessen Monographie: „Studien zur Lehre von den kolloidalen Lösungen“, Upsala 1907.

2) F. Ehrenhaft, Wiener Ber. 116. p. 1175. 1907.

3) H. Molisch, Zeitschr. f. Mikroskopie p. 97. 1907.

eine augenscheinliche (und bei geeigneten Bedingungen sogar mit freiem Auge sichtbare!)<sup>1)</sup> Bestätigung der kinetischen Theorie vorzuliegen, welche zugleich beweist, daß der übliche thermodynamische Begriff der molaren Bewegung, bzw. Ruhe, schon bei Anwendung auf mikroskopisch kleine Räume versagt. Damit hängt natürlich auch die theoretische Realisierbarkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art zusammen.<sup>2)</sup>

§ 3. Eine andere Frage dieser Art möge an dieser Stelle etwas ausführlicher untersucht werden, nämlich die Ungleichförmigkeiten der Dichte, welche der Kinetik zufolge in Gasen und Flüssigkeiten auftreten müssen. Einige diesbezügliche Erwägungen wurden in einer vor mehreren Jahren erschienenen Arbeit mitgeteilt.<sup>3)</sup>

Es war erwiesen worden, daß die Dichte eines Gases nicht durchaus gleichförmig sein kann, sondern daß die nach den Regeln des Zufalles erfolgende Gruppierung der Gasmoleküle stellenweise eine etwas größere, stellenweise geringere Dichte bedingt. Befinden sich gerade  $n$  Moleküle einem Raume, auf welchen bei gleichförmiger Verteilung  $\nu$  Moleküle entfallen sollten, so nennen wir das Verhältnis  $n/\nu - 1 = \delta$  die zufällige (oder lokale) Verdichtung. Die Wahrscheinlichkeit einer zwischen  $\delta$  und  $\delta + d\delta$  enthaltenen Verdichtung ist nun für den Fall eines idealen Gases durch die folgende Formel bestimmt:

$$(1) \quad W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} d\delta,$$

woraus der Mittelwert der positiven oder negativen Verdichtung folgt<sup>4)</sup>:

$$(2) \quad \bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu\pi}}.$$

Offenbar widersprechen diese spontanen Abweichungen vom Mittelwert der Dichte dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, wie auch daraus hervorgeht, daß sie die Herstellung

1) H. Molisch, Wiener Ber. 116. I. p. 467. 1907.

2) M. v. Smoluchowski, l. c. p. 778; The Svedberg, Zeitschr. phys. Chem. 59. p. 451. 1907.

3) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift p. 626. 1904.

4) An der erwähnten Stelle ist die Zahl 2 aus Versehen in den Nenner gesetzt worden.

eines Perpetuum mobile zweiter Art ermöglichen würden, falls wir imstande wären, Ventile von verschwindend kleiner Masse und von einem Querschnitte von der Ordnung  $[1 \mu]^2$  herzustellen.

Diese Ungleichförmigkeiten der Dichte können auch die Zustandsgleichung der Gase beeinflussen; insbesondere war gezeigt worden, daß infolge derselben auch die Van der Waals'sche Gleichung gewisse Modifikationen erleiden muß.

§ 4. Doch wollen wir jetzt in diese Fragen nicht näher eingehen, sondern wollen die Wahrscheinlichkeit solcher Verdichtungen in einem beliebigen gasförmigen oder flüssigen Medium von einem allgemeineren Standpunkt aus erwägen, indem wir uns des bekannten  $e^{-h\nu}$  Theorems Boltzmanns in einer gewissen von Einstein angegebenen Form<sup>1)</sup> bedienen werden.

Stellen wir uns ein zylindrisches Gefäß vom Querschnitt  $q$  vor, welches an einem Ende verschlossen, am anderen Ende mit einem großen Gasbehälter verbunden ist, in welchem der Druck  $p_0$  und die Temperatur  $T_0$  herrscht. Eine gewisse Menge, nämlich  $q$  Gramm dieses Gases, soll in jenem Zylinder mittels eines beweglichen, für Wärme durchlässigen Kolbens abgeschlossen sein. Im Normalzustand, d. h. wenn Druck, Temperatur und die entsprechende Dichte beiderseits gleich sind, wird sich der Kolben somit in der Entfernung  $x = v_0$  vom Boden des Zylinders befinden ( $v_0 =$  das dem Drucke  $p_0$  und der Temperatur  $T_0$  entsprechende spezifische Volum), und einer Entfernung aus dieser Normallage, z. B. einer Verkleinerung von  $x$ , wird der Druckzuwachs des eingeschlossenen Gases entgegenwirken. Wenn wir aber auf den Kolben eine äußere Kraft:  $F = q(p - p_0)$  einwirken lassen, welche einerseits den Druck  $p$  des eingeschlossenen, auf das spezifische Volum  $v$  komprimierten Gases, andererseits den konstanten Druck  $p_0$  des im Behälter befindlichen Gases aufhebt, so wird der Kolben in jeder beliebigen Lage im Gleichgewicht sein, wird also infolge der unregelmäßigen, zufälligen Molekularstöße jede Lage (innerhalb des Zylinders) mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein-

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 19. p. 373. 1906 Gleichung (I).

nehmen. Die Wahrscheinlichkeit eines spezifischen Volums  $v \dots v + dv$  ist somit:

$$(3) \quad W(v) dv = a dv,$$

wo  $a$  eine Konstante bedeutet.

Vergleichen wir hiermit den früheren Zustand des Systems, vor Einführung der Kraft  $F$ . Um die Kraft  $F$  zu vernichten, führen wir eine Zusatzkraft  $-F$  ein, welche das Potential

$$\Phi = -q \int_{v_0}^v (p - p_0) dv$$

besitzt. Hierdurch wird für diesen Fall nach dem erwähnten Boltzmann-Einsteinschen Satze:

$$(4) \quad W(v) dv = b e^{-h \Phi} dv.$$

Hier bedeutet  $h$  den Koeffizienten  $N/qRT$ , wo  $N$  die Anzahl Moleküle pro  $1 \text{ cm}^3$  des Gases ( $= 4 \cdot 10^{18}$ ),  $R$  die Gaskonstante (für Luft  $2,87 \cdot 10^6$ ) bezeichnet. Da nun  $Nq/q$  gleich der Gesamtzahl der Moleküle des abgeschlossenen Gases ist, welche wir mit  $\nu$  bezeichnen, so erhalten wir allgemein die Wahrscheinlichkeit, daß  $\nu$  Gasmoleküle einen dem spezifischen Volum  $v \dots v + dv$  entsprechenden Raum einnehmen, falls der Druck  $p_0$ , das normale spezifische Volum  $v_0$  beträgt:

$$(5) \quad W(v) dv = b e^{-\frac{\nu}{RT_0} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv}$$

Das Integral im Exponenten bedeutet offenbar die Kompressionsarbeit, also die zwischen den Koordinaten  $p_0$ ,  $v$  und der Isotherme  $T_0$  eingeschlossene Fläche des  $p v$  Diagramms.

§ 5. Insofern wir uns auf Betrachtung geringfügiger Abweichungen vom Normalzustande beschränken, können wir den Exponenten nach dem Taylorschen Satz entwickeln:

$$(6) \quad \left\{ \int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \frac{(v - v_0)^2}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 + \frac{(v - v_0)^3}{2 \cdot 3} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_0 \right. \\ \left. + \frac{(v - v_0)^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_0 + \dots \right.$$

und erhalten die Näherungsformel für einen Kompressionsbetrag  $\delta \dots \delta + d\delta$ :

$$(7) \quad \begin{cases} W(\delta) d\delta = b e^{-\alpha \delta^2}, \\ \alpha = -\frac{\nu v_0^2}{2 R T_0} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 = \frac{\nu}{2 R T_0 q_0 \beta} = \frac{V}{2 \omega p \beta}, \end{cases}$$

wo  $\beta$  die Kompressibilität  $-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ ,  $V$  das durch die gegebene Gasmenge eingenommene Normalvolum,  $\omega$  das dem Drucke  $p$  entsprechende Molekularvolum bedeutet.

Durch Substitution des Gesetzes von Boyle-Charles folgt hieraus wieder die früher mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen abgeleitete Formel (1).

Die Konstante  $b$  bestimmt man zufolge der Bedingung:

$$(8) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} W(\delta) d\delta = 1$$

und für die mittlere Abweichung der Dichte vom Durchschnittswert erhält man

$$(9) \quad \bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \pi}} = \sqrt{\frac{2 R T_0 q_0 \beta}{\nu \pi}} = \sqrt{\frac{2 \omega p \beta}{V \pi}}.$$

Die zufälligen Verdichtungen und Verdünnungen sind somit offenbar um so geringer, je größer die in Betracht gezogene Molekülanzahl ist, und je steiler die Neigung der Isotherme  $\partial p / \partial v$  ist. In den Punkten eines maximalen oder minimalen  $p$ , wo  $\partial p / \partial v = 0$  ist, überschreitet das Gas die Stabilitätsgrenze; das sind mithin die äußersten Grenzen möglicher Übersättigung oder Überhitzung.

§ 6. Wenden wir uns der Untersuchung größerer Abweichungen vom Normalzustande zu. Für gegebene Werte von  $v_0$ ,  $p_0$  (und die entsprechende Temperatur  $T_0$ ) folgen die wahrscheinlichsten und unwahrscheinlichsten Werte des spezifischen Volums aus der Bedingung, daß der Exponent in (5) ein Minimum oder Maximum sei; das heißt:

$$\frac{\partial}{\partial v} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv = 0 \quad \text{oder} \quad p = p_0.$$

Innerhalb des Temperaturbereiches, wo die Zustandsgleichung für ein gegebenes  $p_0$  drei Werte des spezifischen Volums er-

gibt, entsprechen zwei davon,  $v_0$  und  $v'$ , Zuständen größter Wahrscheinlichkeit, der mittlere Wert  $v''$  einem Zustande minimaler Wahrscheinlichkeit.

Man kann sich die Dichteverteilung innerhalb der Volumenelemente eines solchen Gases mittels einer Wahrscheinlichkeitsfläche veranschaulichen, indem man (für eine gegebene Temperatur  $T_0$ ) zu jedem  $p_0, v$  das zugehörige  $W$  nach Formel (5) als dritte, zu jenen senkrechte, Koordinate aufträgt (Fig. 1).

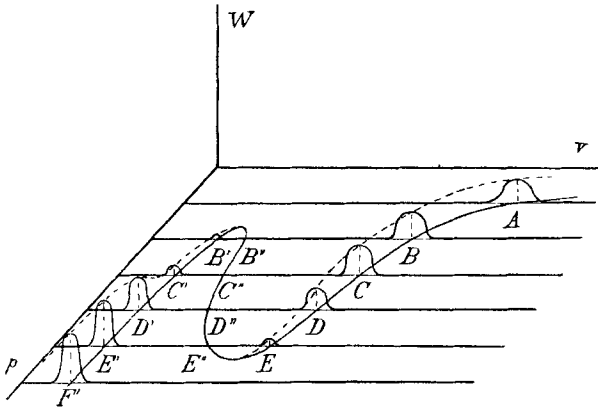


Fig. 1.

Die Punkte größter Erhebung und größter Depression bezeichnen die Lage der normalen Isotherme. Gehen wir z. B. von einem gasförmigen Zustande  $A$  aus. Bei steigendem Normaldruck  $p_0$  geht das Gas in den Zustand  $B$  über, wo eine, wenn auch anfänglich sehr geringe, Wahrscheinlichkeit eines flüssigen Aggregatzustandes  $B'$  besteht. Bei weiterem Wachsen von  $p_0$  wächst aber die dem Querschnitt  $B'$  proportionale Wahrscheinlichkeit eines flüssigen Zustandes, während die Wahrscheinlichkeit eines gasförmigen Zustandes abnimmt.

Um diese Größen zu vergleichen, bemerken wir, daß man wegen der Existenz eines sekundären Maximums im Punkte  $B'$  entwickeln kann:

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv + \frac{(v - v')^2}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)' + \dots,$$

wo die gestrichenen Zeichen den Werten der normalen Iso-



therme in  $B'$  entsprechen. Mithin hat die Schnittkurve nicht nur in  $B$ , sondern auch in  $B'$  den Charakter einer Laplace'schen Kurve, und die Flächenräume ergeben sich zu:

$$W_{\text{gas}} = \int_B W dv = b \sqrt{\frac{2 R T_0 \varrho_0 \beta_0}{\nu \pi}},$$

$$W_{\text{liq}} = \int_{B'} W dv = b e^{-\frac{\nu}{R T_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv} \sqrt{\frac{2 R T_0 \varrho' \beta'}{\nu \pi}},$$

woraus mit Rücksicht auf (8) folgt:

$$(10) \quad b = \frac{\sqrt{\frac{\nu \pi}{2 R T_0}}}{\sqrt{\varrho_0 \beta_0} + \sqrt{\varrho' \beta'} e^{-\frac{\nu}{R T_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv}}$$

und die relative Wahrscheinlichkeit eines gasförmigen oder flüssigen Zustandes ist:

$$(11) \quad \frac{W_{\text{gas}}}{W_{\text{liq}}} = \sqrt{\frac{\varrho_0 \beta_0}{\varrho' \beta'}} e^{-\frac{\nu}{R T_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv}$$

Genau genommen müßte also der Verflüssigungspunkt  $D D'$ , wo  $W_{\text{gas}}$  und  $W_{\text{liq}}$  gleich werden, von der Zahl  $\nu$ , also von der Substanzmenge abhängen. Da aber die Molekülzahl  $\nu$  auch für die kleinste direkt wahrnehmbare Substanzmenge ungemein groß ist, so wird jener Quotient (11) einen ungemein großen Wert behalten, solange als das Integral einen merklichen negativen Wert hat, dagegen wird der flüssige Zustand außerordentlich wahrscheinlicher sein, wenn das Integral einen merklichen positiven Wert erhält und der Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand wird mit ungemein großer Annäherung durch die Bedingung:

$$(12) \quad \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv = 0 \quad \text{oder} \quad \int_{v_0}^{v'} p dv = p_0 (v' - v_0)$$

bestimmt sein, in Übereinstimmung mit der bekannten Maxwell'schen Regel.

Will man sich also das Verhalten einer Substanzmenge veranschaulichen, welche aus einer größeren Zahl Moleküle besteht, so muß man sich die Erhebungen  $ABCD$ ,  $D'E'F'$  unvergleichlich höher und schmaler denken als es die Fig. 1 zeigt, dagegen müßten die Erhebungen der metastabilen Teile  $DE$ ,  $B'C'D'$  kaum merklich sein. So z. B. ist es  $10^{40}$  mal wahrscheinlicher, daß  $[0,2 \mu]^3$  Wasserdampf sich bei einer Temperatur  $100,01^\circ$  und einem Drucke 760 mm im gasförmigen als im flüssigen Zustand befindet.

Das Wahrscheinlichkeitsdiagramm beleuchtet somit die Verdampfungsvorgänge und insbesondere die Maxwellsche Regel von einer neuen Seite, wobei jedoch auch der schwache Punkt sämtlicher Beweise jener Regel deutlich hervortritt: daß nämlich der Teil  $E''D''C''B''$  der Isotherme benutzt wird, obwohl ausdrücklich bewiesen wurde, daß derselbe Zustände geringster Wahrscheinlichkeit vorstellt.

Es erscheint auch die Tendenz zu Übersättigungserscheinungen im Punkte  $D$  und zu Siedeverzügen im Punkte  $D'$  verständlich, da eine Änderung des Aggregatzustandes einen Übergang durch das Gebiet der unwahrscheinlichsten Zustände erfordert. Dabei muß jedoch bemerkt werden, daß diese Übersättigungsphänomene den Rahmen der hier dargelegten Theorie überschreiten, da in diesen Rechnungen ihre eigentliche Ursache, die Erschwerung der Tropfenbildung im übersättigten Dampf und der Bläschenbildung in der überhitzten Flüssigkeit durch spezielle Kapillaritätserscheinungen nicht in Betracht gezogen ist.<sup>1)</sup>

§ 7. Gehen wir zur Untersuchung der Verhältnisse in der Nähe des kritischen Punktes über. Ein für die kritische Temperatur entworfenes Diagramm nach Art der Fig. 1 würde

1) Eine diesbezügliche vervollständigte Theorie müßte zu dem Schlusse führen, daß bei sehr geringen Substanzmengen auch die Gestalt derselben in Betracht kommt; bei unseren ungenügenden Kenntnissen betreffs des Wesens der Kapillarkräfte scheint jedoch eine solche Vervollständigung der Theorie nicht angemessen zu sein, um so mehr als der Einfluß dieser Verbesserungen im allgemeinen recht unbedeutend sein dürfte, mit alleiniger Ausnahme der Übersättigungserscheinungen, wo die an der Grenze zweier so verschiedener Medien wie Dampf und Flüssigkeit auftretenden Oberflächenkräfte eine größere Rolle spielen müssen.

zeigen, daß dort die Tendenz zur Ausbildung von lokalen Verdichtungen und Verdünnungen außerordentlich zunehmen muß. Für den kritischen Punkt selbst haben wir in der Entwicklung (6) einzusetzen:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

und erhalten aus (5):

$$(13) \quad \begin{cases} W(\delta) d\delta = b e^{-\gamma \delta^4}, \\ \gamma = -\frac{\nu}{R T_{\kappa}} \frac{v_{\kappa}^4}{4!} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_{\kappa}. \end{cases}$$

Die mittlere Abweichung von der normalen Dichte wird:

$$(14) \quad \bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt[4]{\gamma}} \frac{\Gamma(1/2)}{\Gamma(1/4)} = \frac{0,489}{\sqrt[4]{\gamma}}.$$

Wenn wir z. B. die van der Waalssche Gleichung annehmen, so ergibt sich:

$$\left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_{\kappa} = -\frac{a}{81 b^5} = -\frac{27}{8} \frac{R T_{\kappa}}{v_{\kappa}^4},$$

somit:

$$\gamma = \frac{9 \nu}{64}$$

und die mittlere Abweichung der Dichte:

$$(15) \quad \bar{\delta} = \frac{1,13}{\sqrt[4]{\nu}}.$$

Wir bemerken, daß diese Größe von der Natur des Gases ganz unabhängig ist und nur von der Molekülzahl  $\nu$  abhängt. Zur besseren Orientierung in diesen Verhältnissen betrachten wir folgende Beispiele. Die Anzahl der in einem Würfel von der Kantenlänge einer Lichtwellenlänge  $[0,6 \mu]^3$  enthaltenen Gasmoleküle ist unter normalen Verhältnissen  $9 \cdot 10^6$ <sup>1)</sup>, und die mittlere Abweichung von der normalen Dichte wird nach (2)  $\bar{\delta} = 2,7 \cdot 10^{-4}$ . Dasselbe Volum würde im kritischen Punkt des Äthyläthers  $5,4 \cdot 10^8$  Äthermoleküle enthalten, und gemäß (15) haben wir in diesem Falle  $\bar{\delta} = 7,2 \cdot 10^{-3}$ .<sup>2)</sup> Es werden

1) J. H. B. A. Jeans, Phil. Mag. 8. p. 692. 1904.

2) Zum Vergleich geben wir noch die entsprechenden Werte für Äther unter normalem Druck und Temperatur 20°:  $\bar{\delta} = 3,7 \cdot 10^{-5}$  und für Quecksilber:  $\bar{\delta} = 0,5 \cdot 10^{-5}$  an.

also solche Volumteile im Mittel mehr als einprozentige Dichteunterschiede aufweisen.

§ 8. Eine solche „Körnigkeit“ der Struktur müßte sich aber durch das Auftreten der für trübe Medien charakteristischen optischen Erscheinungen — der Opaleszenz und des sogenannten Tyndallschen Phänomens — bemerkbar machen. Den Untersuchungen Lord Rayleighs zufolge muß nämlich ein Medium, welches kleine Teilchen suspendiert enthält, einen einfallenden Lichtstrahl nach Maßgabe eines scheinbaren Absorptionskoeffizienten  $h$  schwächen:

$$(16) \quad h = \frac{32}{3} \pi^3 N T^2 \frac{\epsilon^2}{\lambda^4}$$

und gleichzeitig eine entsprechende Energiemenge als diffuses Licht nach allen Richtungen ausstrahlen, während der Brechungsindex des Mediums eine Vergrößerung im Verhältnis von  $(1 + NT\epsilon)$  erfährt. Dabei bedeutet  $N$  die Anzahl der Teilchen pro Volumeinheit,  $T$  deren Volum,  $\epsilon$  den Bruchteil, um welchen der Brechungsindex der suspendierten Substanz größer ist als jener des Mediums.<sup>1)</sup>

Der normale Brechungsindex wird somit durch die teils positiven, teils negativen Dichteunterschiede und die zu denselben proportionalen  $\epsilon$  nicht beeinflusst (wenigstens bei diesem Grade der Annäherung). Dagegen muß der Koeffizient  $h$ , welcher für die Absorptions- und Opaleszenzphänomene maßgebend ist, und welcher vom Quadrate jener Größen abhängt, bei Annäherung an den kritischen Punkt eine enorme Vergrößerung erfahren. So würden wir für das oben angeführte Beispiel [unter Annahme:  $T = \lambda^2$ ;  $n = 1/T$ ;  $\epsilon = 0,1 \delta$ ] einen Wert  $h = 2,7$  erhalten, d. h. daß die Intensität des einfallenden Lichtes schon durch Passierung einer 0,26 cm dicken Schicht von im kritischen Zustande befindlichen Ätherdampfes auf die Hälfte vermindert würde. Demgegenüber sei bemerkt, daß eine analoge Berechnung für Luft im Normalzustand  $h = 3 \cdot 10^{-8}$  ergibt, daß also selbst die ganze Dicke der Erdatmosphäre nur eine Verminderung der Intensität um 2 Proz.

---

1) Vgl. insbesondere *Phil. Mag.* **41**. p. 167. 1871; **47**. p. 375. 1899; Lord Rayleigh, *Papers* **4**. p. 400.

hervorbringen würde, und nicht viel größere Zahlen erhält man für Ätherdampf unter Atmosphärendruck.

Diese Berechnung ist zwar in quantitativer Hinsicht sehr mangelhaft, da Rayleighs Formeln Teilchen voraussetzen, welche im Innern homogen sind und Dimensionen besitzen, die klein sind im Vergleich zur Lichtwellenlänge  $\lambda$ , aber sie ist gewiß zur Ableitung qualitativer Schlußfolgerungen vollständig geeignet.<sup>1)</sup>

§ 9. Bekanntlich tritt tatsächlich bei Gasen im kritischen Zustande eine deutliche Opaleszenz auf. Diese Erscheinung ist zuerst wohl von Altschul und Wesendonck konstatiert, und in letzterer Zeit von M. Travers und F. Usher sowie von S. Young genauer untersucht worden.<sup>2)</sup> Es hat sich gezeigt, daß die Opaleszenz ein sehr charakteristisches und empfindliches Merkmal des kritischen Punktes bildet, indem sie nur innerhalb von Zehntelgraden und innerhalb gewisser Volumgrenzen um jenen Punkt herum auftritt; und zwar erscheint sie vor dem Verschwinden des Meniskus unter entsprechenden Bedingungen sowohl in der Flüssigkeit wie im Gase, nach Verschwinden desselben in der gemeinsamen Phase. Auch die öfters bemerkten bräunlichen Nebelwölkchen dürften sich im Zusammenhang damit wohl als Farben trüber Medien im durchgehenden Licht deuten lassen.

Was nun die Erklärung dieses Phänomens anbelangt, so

---

1) Nach Lord Rayleigh ist die Luft ein trübes Medium, dessen Teilchen  $T$  die Luftmoleküle selbst sind, und daraus erklärt sich die blaue Farbe des Himmels und die Lichtabsorption in der Erdatmosphäre. Rayleighs Berechnung ergibt für  $h$  (unter Annahme  $N = 4 \cdot 10^{19}$ ) den Wert  $7 \cdot 10^{-8}$ . Obige Rechnung würde also beweisen, daß auch die lokalen Dichteunterschiede dabei in merklicher Weise mitspielen. Eine genaue Berechnung dieses Einflusses würde aber weitgehende Änderungen in Rayleighs Entwicklungen erfordern, da deren Grundvoraussetzungen, daß die Anordnung der Teilchen eine zufällige sei, und daß die in einem gewissen Volum enthaltene Anzahl derselben diesem Volum proportional sei, dem obigen zufolge miteinander in teilweisem Widerspruch stehen. Damit hängt auch die genaue Berechnung der in §§ 14, 15 zu besprechenden Erscheinungen zusammen.

2) M. Altschul, Zeitschr. f. physik. Chem. 11. p. 578. 1893; K. v. Wesendonck, Naturw. Rundschau 9. p. 210. 1894; 22. p. 145. 1907; M. Travers u. F. Usher, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 365. 1906; S. Young, Proc. Roy. Soc. 78. p. 262. 1906.

ist bisher eine solche nur von Donnan<sup>1)</sup> versucht worden. Seiner Hypothese zufolge sollte die Oberflächenspannung im kritischen Punkte zwar für ebene Flächen verschwinden, aber für kleine Krümmungsradien noch einen endlichen Wert behalten, so daß kleine Tröpfchen auch oberhalb jener Temperatur eine stabile Existenz führen könnten. Diese Hypothese scheint mir in mehrfacher Beziehung unklar zu sein. Vor allem handelt es sich nicht um zwei verschiedene Substanzen, sondern um eine Substanz, deren zwei Phasen schon bei der kritischen Temperatur identisch werden. Was ist das also für eine Flüssigkeit, von deren Existenz oberhalb der kritischen Temperatur die Rede ist? Und warum tritt die Opaleszenz auch unterhalb jener Temperatur auf? Auch scheint den üblichen Ansichten über das Wesen der Kapillarkräfte eher eine Abnahme der Oberflächenspannung mit Verkleinerung des Krümmungsradius zu entsprechen als umgekehrt.

Übrigens werden wir in eine ausführliche Diskussion dieser Fragen nicht eingehen, da Donnans Hypothese angesichts der einfachen molekular-kinetischen Erklärung jener Phänomene vollkommen überflüssig erscheint. Wir sind wohl berechtigt, diese Opaleszenz geradezu als einen augenscheinlichen Beweis für die Richtigkeit der Überlegungen des § 3—7 aufzufassen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die derart konsequent durchgeführte kinetische Theorie sich in gewissem Sinne der Theorie der liquidogenen und gasogenen Moleküle von Traube<sup>2)</sup> nähert, da man mit solchen Namen die Teile *B' C' D' E'* und *BCDE*, oder allgemein die verdichteten und verdünnten Partien bezeichnen könnte. Es sei jedoch bemerkt, 1. daß dies weder eigentliche Moleküle noch Tröpfchen sind, sondern diffuse Häufungen, von unbestimmter Größe, da zu jedem Werte  $\nu$  ein entsprechendes  $\delta$  gehört, 2. daß ihr Zustand im Falle des thermischen Gleichgewichts durch die Werte des Druckes ( $p_0$ ) und der Temperatur ( $T_0$ ) eindeutig bestimmt ist, daß also die klassische Theorie der kritischen Erscheinungen bestehen bleibt, wenigstens insoweit Verzögerungs-

1) F. Donnan, Chem. News 20. p. 139. 1904; Rep. Brit. Ass. 1904. p. 504.

2) J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 267. 1902; Zeitschr. phys. Chem. 58. p. 475. 1907.

erscheinungen ausgeschlossen werden. Diesbezüglich wird allerdings oft übersehen, daß die zur Herstellung vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts erforderliche Zeit wegen der Bedingungen

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad c_p = \infty,$$

im kritischen Punkte ausnehmend groß ist.

Unsere Ausführungen geben kein Mittel, um die Existenzdauer individueller Häufungen zu schätzen. Bei idealen Gasen wird die zu einem gewissen Volumteile gehörige Größe  $\delta$  sehr rasch zwischen positiven und negativen Werten schwanken, aber es ist nicht ausgeschlossen, daß die Existenzdauer solcher Agglomerate im kritischen Zustand größer ist. Dieselben würden sich bei Temperaturniedrigung in die Nebeltröpfchen verwandeln, aus deren Vereinigung die flüssige Phase entsteht<sup>1)</sup>.

§ 10. Ganz analoge Opaleszenzerscheinungen wie die soeben besprochenen sind auch als charakteristisches Merkmal einer anderen Art kritischen Zustandes bekannt, nämlich des sogenannten „kritischen Lösungspunktes“ oder „kritischen Trennungspunktes“ teilweise lösbarer Flüssigkeiten. Solche Flüssigkeitspaare bilden in Mischungen bei gewissen Temperaturen zwei mit der Dampfphase koexistierende Flüssigkeitsschichten verschiedener Konzentration  $x, x'$ ; der Konzentrationsunterschied  $x - x'$  nimmt meistens mit steigender Temperatur ab, bis zu einer bestimmten Temperatur  $T_*$ , der kritischen Lösungstemperatur, wo die Zusammensetzung beider Schichten identisch wird ( $= x_*$ ), infolgedessen die Oberflächenspannung der Grenzfläche verschwindet<sup>2)</sup> und beide Schichten in eine homogene Flüssigkeit zerfließen. Bei höheren Temperaturen besteht dann nur eine einzige flüssige Phase für beliebige Konzentration.

Wenn nun eine der kritischen Konzentration  $x_*$  nahe Lösung von einer die kritischen übersteigenden Anfangstemperatur abgekühlt wird, so tritt in ihr bei Annäherung an  $T_*$  eine bläuliche Opaleszenz auf, welche schließlich in eine weiß-

1) Vgl. G. Teichner, Ann. d. Phys. 13. p. 595. 1904.

2) Siehe die experimentellen Messungen Antonows, Journ. chim. phys. 5. p. 363. 1907.

liche Trübung übergeht, worauf die Spaltung in zwei Schichten erfolgt. Für andere Konzentrationen treten diese Opaleszenz- und Trübungserscheinungen bei Annäherung an die betreffende Trennungstemperatur auf, aber werden um so undeutlicher, je mehr sich die Konzentration von  $x_2$  unterscheidet, was auch quantitativ durch die von Friedländer für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen gemessenen Absorptionskoeffizienten illustriert wird<sup>1)</sup>.

Derselbe Forscher hat auch die völlige zeitliche Unveränderlichkeit dieses Phänomens bewiesen; dieser Umstand erschwert nach seiner wie auch Rothmunds<sup>2)</sup> Ansicht die Erklärung der Erscheinung durch suspendierte Tröpfchen, da gemäß Lord Kelvins Regel die größeren Tröpfchen auf Kosten der kleineren wachsen müßten, also das Phänomen sich im Laufe der Zeit ändern müßte.

§ 11. Ein Erklärungsversuch ist von Konowalow<sup>3)</sup> gegeben worden, demzufolge das eigentliche Agens kleine in der Flüssigkeit suspendierte Staubteilchen wären, welche Attraktionszentra für eine der beiden Flüssigkeiten bilden und sich infolgedessen mit einer Flüssigkeitsschicht von verschiedener Konzentration überziehen würden. Diese Schicht sollte um so dicker sein, je geringer die zu einer Konzentrationsänderung erforderliche Arbeit ist, und da diese Arbeit im kritischen Trennungspunkt verschwindend klein ist, wie Konowalow aus den Dampfdruckkurven folgert, so müßten solche Erscheinungen in jenem Punkte am deutlichsten hervortreten.

Demgegenüber ist einzuwenden, daß eine derartige Attraktionswirkung von Staubteilchen eine unbewiesene, ad hoc ersonnene Hypothese bildet, da ja die bekannte quasi-katalytische Wirkung des Staubes auf übersättigten Dampf etwas hiervon ganz Verschiedenes ist. Auch sprechen gegen eine solche Theorie, welche die Opaleszenz als eine zufällige durch Staub verursachte Erscheinung ansieht, die Regelmäßigkeit derselben, sowie auch die Versuche von Friedländer, welche die völlige Wirkungslosigkeit eines Potentialgefälles dargetan

1) I. Friedländer, Zeitschr. phys. Chem. **38**. p. 335. 1901.

2) V. Rothmund, Zeitschr. phys. Chem. **26**. p. 433. 1898.

3) D. Konowalow, Ann. d. Phys. **10**. p. 360. 1903.



haben, das z. B. eine kolloidale Kolophoniumlösung sofort zum Koagulieren brachte.

§ 12. Vor allem ist jedoch gegen Konowalows Hypothese, wie auch gegen Donnans Theorie (§ 9), welche auch hier angewendet werden könnte, einzuwenden, daß diese Hypothesen überflüssig sind. Die ganze Erscheinung erklärt sich ganz einfach, in analoger Weise wie die Phänomene der § 7—9, nämlich als Folge spontaner Konzentrationsunterschiede, welche ebenso aus den kinetischen Grundannahmen gefolgert werden müssen, wie die dort behandelten Dichteunterschiede. Ohne in eine quantitative Berechnung einzugehen, bemerken wir nur, daß man für diesen Fall Diagramme von Konzentrationswahrscheinlichkeiten analog der Fig. 1 entwerfen könnte, und daß die Ausnahmestellung des kritischen Trennungspunktes durch die Bedingungen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0$$

begründet ist, aus welchen für diesen Punkt, analog zu § 7, eine extreme Zunahme der lokalen Konzentrationsunterschiede und als Folge der optischen Inhomogenität eine enorme Steigerung des Opaleszenzvermögens folgt. Die Bildung der weißlichen Trübung kennzeichnet dagegen den Moment, wo sich wirkliche Flüssigkeitströpfchen mit einem der Lichtwellenlänge gleichen Durchmesser zu bilden beginnen, wo also eine endliche Kapillaritätskonstante und eine zweite Flüssigkeitsphase auftritt.

§ 13. Ähnliche Abweichungen von der normalen Konzentration wie die soeben besprochenen müssen, wenn auch in schwächerem Grade, in einer jeden Lösung auftreten. Im Falle verdünnter Lösungen kann man eine ganz analoge Überlegung anwenden wie in § 4, indem man voraussetzt, daß der Kolben halbdurchlässig ist, daher einen durch die van't Hoff'schen Gesetze bestimmten osmotischen Druck  $p$  erfährt. Man erhält so wieder dieselbe Formel (2):

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\nu \pi}},$$

wobei aber jetzt  $\delta$  die Abweichung von der normalen Konzentration,  $\nu$  die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes bedeutet.

Bei gegebener Stoffmenge wird also  $\delta$  desto größer sein, je größer das Molekulargewicht ist, muß also bei kolloidalen Lösungen abnorm hohe Werte erreichen. Um die Opaleszenzfähigkeit zu bestimmen, berechnen wir den Koeffizienten  $h$  nach (16), unter Rücksicht darauf, daß eine Konzentrationsänderung im Verhältnis  $1:1 + \delta$  eine Änderung des Brechungsindex um  $dn = (\partial n / \partial c) \cdot c \delta$  hervorruft. Es folgt daraus:

$$(17) \quad h = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\mu \cdot c}{\rho} \left( \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2,$$

wo  $\mu$  das Molekulargewicht der gelösten Substanz,  $\rho$  die Dichte der Lösung,  $c$  den Prozentgehalt derselben bedeutet. Für wässrige Lösungen kann man  $\rho = 1$ , und für  $\left( \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \right)$  Werte von der Größenordnung 0,2 (für Natriumchlorid, Mastix) annehmen, woraus in der Tat für Lösungen mit einem Molekulargewicht von  $10^4$  schon eine merkliche Opaleszenz folgen würde.

Bekanntlich tritt eine solche auch tatsächlich in kolloidalen Lösungen auf, und man könnte jene Konzentrationsunterschiede auch in diesem Falle für die Ursache der Erscheinung ansehen. Es scheint mir jedoch, daß dieselbe in kolloidalen Lösungen und Emulsionen in gleichem oder wahrscheinlich sogar höherem Grade der Wirkung der Moleküle des gelösten Stoffes oder der suspendierten Tröpfchen zuzuschreiben ist; die Formel (16), welche sich hierauf direkt anwenden läßt, ergibt nämlich einen Wert derselben Größenordnung wie (17). Aus diesem Grunde erscheint mir auch Konowalows Ansicht, welcher zufolge die Opaleszenz kolloidaler Lösungen und die Erscheinungen der §§ 10—12 ganz analoge Phänomene wären, nicht ganz zutreffend. Soweit jedoch eine Analogie besteht, hängt sie tatsächlich, sowohl in unserer als in Konowalows Theorie, mittelbar damit zusammen, daß die zur Herstellung von Konzentrationsunterschieden erforderliche Arbeit in diesen beiden Fällen ausnehmend klein ist.

§ 14. Hier mögen noch einige Bemerkungen betreffs einer Frage Platz finden, welche sich angesichts der Ergebnisse der §§ 3—12 aufdrängt. Sollten sich nämlich derartige Dichte- und Konzentrationsunterschiede nicht bei direkten Messungen der optischen Weglänge bemerkbar machen?

Da es sich hier nur um ungefähre Schätzungen handelt, und da uns die innere optische Struktur eines Moleküls ohnehin unbekannt ist, ersetzen wir alle Moleküle durch Zylinder, deren Achsen die Richtung des Lichtstrahles besitzen, und deren Durchmesser und Höhe dem Molekulardurchmesser  $\sigma$  gleich sind.

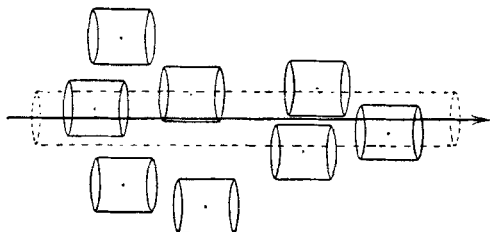


Fig. 2.

Dann ist klar, daß der Lichtstrahl alle jene Moleküle passiert, deren Mittelpunkte sich in einer geringeren Entfernung als  $\sigma/2$  befinden, indem er in jedem derselben einen gleichen Weg zurücklegt. Bei gleichförmiger Verteilung wäre deren Anzahl

$$(18) \quad v = \frac{\pi \sigma^2 l N}{4},$$

wo  $N$  die auf  $1 \text{ cm}^3$  entfallende Anzahl,  $l$  die Länge des Lichtstrahles bedeutet. Infolge der zufälligen Dichteunterschiede wird diese Zahl im Verhältnis  $1 + \delta$  vergrößert oder vermindert; und da die brechende Kraft des Gases derselben proportional ist, wird dadurch eine mittlere Phasendifferenz  $\kappa = (2\pi/\lambda)(n - 1)l\delta$  verursacht. Für ein ideales Gas haben wir somit gemäß (2)<sup>1)</sup>:

$$(19) \quad \kappa = (n - 1) \frac{4\sqrt{2}}{\lambda \sigma} \sqrt{\frac{l}{N}}.$$

Für Luft mit  $\sigma = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  würde also  $\kappa = 0,15\sqrt{l}$  resultieren, d. h. daß schon die Passierung einer 100 cm dicken Luftschicht eine mittlere Phasendifferenz von  $\pi/2$  hervorbringen würde. Da nun diese Phasendifferenz in vollkommen zufälliger Weise positive oder negative Vorzeichen erhält, so

1) Dies hängt in einfacher Weise mit der mittleren Weglänge der Gasmoleküle zusammen.

könnte man schließen, daß zwei auf verschiedenen Wegen durch derartige Luftschichten geführte Strahlen ihre Interferenzfähigkeit einbüßen müßten. Eine solche Folgerung scheint mir jedoch unzulässig zu sein; einerseits kann man nie einen einzelnen Lichtstrahl isolieren, und die mittlere Phasendifferenz für ein Strahlenbündel vermindert sich proportional mit dessen Durchmesser, so daß sie für einen Querschnitt von  $[0,2 \mu]^2$  nur ein Tausendstel des obigen Wertes beträgt; andererseits haben wir auch kein Mittel, um die *augenblickliche* Phasendifferenz zu konstatieren, denn die Messung optischer Effekte scheint im Grunde genommen immer auf Resonanzphänomenen zu beruhen, in welchen der resultierende Effekt einer Reihe von Wellen auftritt und die einzelnen Unregelmäßigkeiten verwischt werden.

Dieselben Einwände richten sich auch gegen die Ableitung szintillationsartiger Phänomene, zu welcher obige Rechnungen verleiten könnten. Allerdings wären die Aussichten einer praktischen Verwirklichung in den Fällen §§ 7, 12, 13 bedeutend besser, aber es wäre wohl gewagt, hierüber etwas Bestimmtes voraussagen zu wollen.

§ 15. Schließlich möchte ich noch auf einige theoretisch interessante Konsequenzen der Phänomene der §§ 3—13 hinweisen, welche in Medien, die eine Drehung der Polarisations Ebene aufweisen, eintreten sollten. Stellen wir uns ein linear polarisiertes Strahlenbündel vor, welches nach Durchgang durch eine solche Substanz durch den Analysator aufgefangen wird.

Streng genommen geht ein jeder Strahl durch eine Schicht von etwas verschiedener Dichte, und infolgedessen ist auch die Schwingungsrichtung eines jeden Strahles etwas verschieden. Der Analysator wird zwar nach der mittleren Richtung derselben eingestellt, aber die in jene Richtung entfallende Resultante muß geringer sein als die ursprüngliche Schwingung, wofür andererseits unregelmäßige Komponenten in einer hierzu senkrechten Richtung übrig bleiben werden. Daraus müßte also eine teilweise Depolarisation, d. i. eine teilweise Umwandlung in natürliches Licht, resultieren.

Eine auf Grund von (2), (15) und (18) ausgeführte Schätzung zeigt zwar, daß dieser Effekt im allgemeinen sehr gering sein

muß und daß er nur in Ausnahmefällen [im Falle außerordentlich starker Drehung, oder in einem der Fälle eines abnorm großen  $\delta$ ] eventuell bemerkbar sein könnte. Aber vom Standpunkt der Theorie ist es interessant, daß derartige Messungen ein Mittel an die Hand geben würden, um den Molekulardurchmesser  $\sigma$  auf Grund von (18) zu berechnen, was eine von den üblichen vollkommen verschiedene Methode vorstellt.

§ 16. In den vorhergehenden Abschnitten haben wir auf Grund molekular-kinetischer Betrachtungen eine Reihe von Folgerungen betreffs der Begriffe der molaren Bewegung, der Dichte und Konzentration entwickelt, welche mit den üblichen thermodynamischen Anschauungen in Widerspruch stehen, aber durch die Erfahrung, soweit dieselbe bisher reicht, bestätigt werden. In analoger Weise könnte man fast jeden auf materielle Körper bezüglichen Begriff analysieren und mit dessen Hilfe theoretische Mechanismen konstruieren, deren Wirkung dem Carnotschen Prinzip entgegen wäre.<sup>1)</sup> Da wir uns jedoch auf Besprechung experimentell kontrollierbarer Fälle beschränken wollen, erwähnen wir hier nur noch ein Beispiel dieser Art, nämlich die Gestalt der Flüssigkeitsoberflächen.

Bakker<sup>2)</sup> hat sehr überzeugende Gründe dafür angeführt, daß es überhaupt keine scharfe Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf gibt, sondern daß eine Übergangsschicht existiert, in welcher ein kontinuierlicher Übergang stattfindet. Überdies muß jedoch bemerkt werden, daß die Niveauflächen nicht vollkommen eben sein können, sondern daß sie infolge der zufälligen Unregelmäßigkeiten der Molekularbewegung und insbesondere infolge der lokalen Unregelmäßigkeiten der Dichte und der damit zusammenhängenden Oberflächenspannung fortwährend wechselnde Verbiegungen erfahren müssen. Diese lokalen Ausbauchungen und Vertiefungen werden desto größer, je geringer die Oberflächenspannung ist; daher müssen sie um so deutlicher werden, je mehr sich der Zustand dem kritischen

---

1) G. Lippmann (Rapports du Congrès intern. de Physique, Paris 1900. I. p. 546) schließt aus derartigen Beispielen auf die Unrichtigkeit der Kinetik, während wir dieselben als Beweise der begrenzten Anwendbarkeit der Thermodynamik ansehen.

2) Vgl. z. B. G. Bakker, Ann. d. Phys. 15. p. 543. 1904.

Punkte (oder dem kritischen Trennungspunkte, insofern es sich um Grenzflächen zweier Flüssigkeiten handelt) nähert, da in diesem die Oberflächenspannung vollständig verschwindet, und die Dichteunterschiede ihren maximalen Wert erreichen.

Diese zunehmende Rauigkeit der Oberfläche müßte sich optisch durch eine diffuse Reflexion des auffallenden Lichtes, das ist durch Weißfärbung der Oberfläche kenntlich machen. Allerdings gilt dies nur, insofern die Dicke der Bakkerschen Übergangsschicht, welche bei Annäherung an den kritischen Zustand zunimmt, kleiner bleibt als die Lichtwellenlängen, da bei größerer Dicke derselben überhaupt keine Reflexion stattfinden würde.<sup>1)</sup> Auf diese wenigen Bemerkungen wollen wir uns einstweilen beschränken, da eine nähere theoretische Untersuchung dieses letzten Beispiels in Anbetracht der Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse betreffs des Mechanismus der Kapillarkräfte nur problematischen Wert hätte.

Lemberg, Dezember 1907.

---

1) Vgl. Lord Rayleigh, Proc. L. Math. Soc. **11**. p. 51. 1880; Papers I. p. 461.

(Eingegangen 20. Dezember 1907.)