

Werk

Titel: Der Wettkampf zweier Weltanschauungen in der Physik

Autor: Loria , Stanislaw

Ort: Berlin

Jahr: 1918

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0006 | LOG_0129

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Sechster Jahrgang.

12. April 1918.

Heft 15.

Der Wettkampf zweier Weltanschauungen in der Physik¹⁾.

Von Privatdozent Dr. Stanislaw Loria, Krakau.

Inhalt: I. Thermodynamische Weltanschauung. II. Das Weltbild der Atomistik. III. Der Konflikt und das Problem. IV. Die Lösung des Problems.

I.

Thermodynamische Weltanschauung.

§ 1. Gegen Mitte des XIX. Jahrhunderts legten R. Mayer, Joule und Helmholtz den Grundstein unter den monumentalsten, unverwüstlichen Bau der Thermodynamik. Sie formulierten das Prinzip der Erhaltung der Energie, stellten die Unmöglichkeit des „Perpetuum mobile“ fest und fanden somit den Schlüssel, der die Bilanz der Einkommen und Ausgaben in der ewig tätigen Werkstätte der Natur zu entziffern gestattet. Jedem Körper bzw. jedem Körpersystem kann eine, nur von seinem augenblicklichen Zustande abhängige Zahl (E) zugeordnet werden. Sie stellt seinen momentanen Energievorrat dar. Ihre Änderung darf als Maß der dem System zugeführten oder von ihm gelieferten Arbeit, der von ihm verausgabten bzw. absorbierten Wärme angesehen werden.

Aber schon in den Jahren 1850 und 1852 bemerkten Clausius und Kelvin, daß der Satz von der Erhaltung der Energie allein zur Bestimmung des tatsächlichen Weltgeschehens nicht ausreichen kann. Es wäre diesem Prinzip gemäß nicht unmöglich, daß ein Stein, anstatt zu fallen, sich aus eigenem Antriebe in die Höhe erhebe; nur müßte die dann aufgespeicherte Energie durch entsprechende Wärmeabgabe kompensiert werden. Es widerspricht auch keineswegs dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik, daß ein heißer Körper der kälteren Umgebung Wärme entziehe und auf

¹⁾ In einem der früheren Hefte dieser Zeitschrift (H. 50, 11. Dez. 1917) hat Herr A. Einstein dem unlängst verstorbenen polnischen Physiker M. v. Smoluchowski einen warmen Nachruf gewidmet und seine Verdienste für die Entwicklung der modernen Atomlehre hervorgehoben. Die Abhandlungen v. Smoluchowski können, infolge ihrer mathematischen Ausstattung, nur von Fachphysikern studiert werden. Die Grundideen aber und insbesondere die wichtigsten Ergebnisse seiner theoretischen Betrachtungen können jedem Naturforscher, welcher mit den allgemeinen Prinzipien der Physik vertraut ist, zu eigen gemacht werden. Auch bieten die dort behandelten Probleme jedem wissenschaftlich Denkenden so viel allgemein-philosophisches Interesse, daß es mir geboten schien, sie in populärer Form einem größeren Leserkreise zugänglich zu machen. Das Verzeichnis sämtlicher Abhandlungen v. Smoluchowski findet der Leser in dem Aufsätze von A. Sommerfeld, Phys. Zeitsch. Bd. 18, Nr. 22, S. 4.

ihre Kosten sich noch höher erhitze, oder daß Luft sich in einem Raume selbständig verdichte und den Energiezuwachs durch entsprechende Abkühlung vergüte.

§ 2. In der gewöhnlichen, alltäglichen Erfahrung treten jedoch derartige Erscheinungen nie auf. Alles was sich in unserer Umgebung abspielt, alles was in Zeiträumen, welche mit der Lebensdauer eines Individuums, einer Generation oder der ganzen Menschheit vergleichbar sind, in der materiellen Welt geschieht, ist irreversibel. Was sich einmal zugetragen hat, kann nie wieder spurlos rückgängig gemacht werden. Der Verlauf der Erscheinungen in der Natur spielt sich in einer Richtung ab; und wenn die Wissenschaft ein treues Bild des Naturgeschehens liefern soll, so muß sie auch die Richtung anzugeben wissen, in der sich die Zustandsänderungen eines geschlossenen, von der übrigen Welt isolierten und sich selbst überlassenen Systems in lückenloser Kette abspielen werden. Ein solches System wird, sofern es sich nicht etwa zufällig von Anfang an im indifferenten Gleichgewichtszustande befindet, mit der Zeit solchen Veränderungen unterliegen, als ob es auf vorgeschriebenem Wege einem bestimmten Endziele zustrebe. Clausius und Kelvin berufen sich auf die Beobachtung und stellen fest, daß bei diesen Veränderungen der Wärmeübergang immer nur vom heißen zum kalten Körper vor sich geht, daß kein arbeitender Motor auf Kosten der dem Kühler entnommenen Wärme getrieben werden kann. Auf diese Beobachtung stützen sie weiterhin die Behauptung, daß es möglich ist, die aufeinander folgenden, aber in bezug auf Energieinhalt einander äquivalenten Zustände des Systems gesetzmäßig zu numerieren. Es genügt zu diesem Zwecke, das System vom Anfangszustande in einen beliebigen der nächstfolgenden möglichen Zustände auf umkehrbarem, fiktivem Wege (Carnot) zu überführen. In entsprechenden Übergangsstadien muß man dann dem System gewisse Wärmemengen zu- oder abführen. Notiert man alle diese Wärmemengen als Einkommen bzw. Ausgaben, dividiert jeden Posten durch die Temperatur (T), bei welcher diese Transaktion erfolgte und zieht endlich die Bilanz des ganzen Unternehmens, so bekommt man für jeden Zustand des Systems eine Zahl (S), die um so größer ausfällt, je kleiner das T war.

$$S = \sum \frac{Q}{T}$$

Diese Zahl bezeichnet man nach Clausius mit dem Namen Entropie. Sie erlaubt das sog. zweite Prinzip der Thermodynamik in einem Satze zu formulieren. Er besagt: Ein geschlosse-

nes, von der übrigen Welt abgesondertes, sich selbst überlassenes System kann nur in einen solchen Zustand übergehen, dessen Entropie größer ist als die Entropie des Anfangszustandes.

§ 3. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wurde bekanntlich bald zu einem der mächtigsten Werkzeuge der Physik und Chemie. Mit seiner Hilfe wurde in den Jahren 1873—1889 die moderne physikalische Chemie geschaffen. Unter dem Banner der sog. Energetik sammelte sich eine zahlreiche Schar der Repräsentanten exakter Naturforschung. Insbesondere den Chemikern schien diese neue, mit allen Hilfsmitteln mathematischer Analysis ans Werk gehende, in den Verlauf der chemischen Prozesse eindringende und überaus fruchtbare Forschungsmethode besonders verlockend. Unter dem Zauber ihrer Erfolge fiel es ihnen nicht schwer, ihre erprobte, gestern noch einzige Führerin, die alte, verdienstvolle Atomtheorie, gänzlich zu vergessen (*Ostwald*).

II.

Das Weltbild der Atomistik.

§ 4. Die moderne Atomlehre verdankt nur ihren Namen den alten Griechen. Ihr Inhalt ist neueren Ursprungs. *Gassendi*, *Boyle* und *Daniel Bernoulli* haben an ihren Grundlagen gearbeitet; *Dalton* und *Avogadro* bildeten sie zu einer wissenschaftlichen Theorie aus; nach *Berselius* war sie zur Alleinherrscherin auf dem Gebiete der Chemie geworden.

Diesem raschen Aufschwung folgte zu Ende der ersten Hälfte des XIX. Jahrhunderts ein Stadium vorübergehenden Stillstands. Die Aufstellung des Satzes von der Erhaltung der Energie bildete auch für die Atomtheorie den Anfang neuer Blüte. Wärme und Bewegung sind nicht nur äquivalent — hieß es für die Atomisten —, sie sind identisch. Was sich als Wärme in der Erscheinungswelt den Sinnen darbietet, ist Bewegung, und zwar Bewegung der Atome oder Moleküle materieller Körper. Diese Auffassung vereinfacht in willkommener Weise die Aufgaben der physikalischen Theorie aller Wärmeerscheinungen. Denn von diesem Standpunkte aus genügt es, anzunehmen, daß zwischen den Molekülen der Materie lauter Positionskräfte nach einem bestimmten Gesetze wirken, — um jede Gesamtheit materieller Körper als ein rein mechanisches System betrachten zu können. Dieses System wird dann zwar sehr kompliziert, denn es muß als aus einer überaus großen Anzahl von Teilchen bestehend gedacht werden. Es wird aber dennoch unserem Verständnis näher gerückt, weil es nur bekannten, einfachen Gesetzen der klassischen Mechanik gehorcht. Die Aufgabe der Wärmetheorie wird von diesem Standpunkte aus als gelöst betrachtet werden, wenn es gelingt, alle den Zustand des Systems charakterisierenden Größen, wie etwa Dichte, Druck, Temperatur, Energie und Entropie, kinetisch zu interpretieren.

§ 5. Es ist allgemein bekannt, daß dieses Programm nur in bezug auf flüssige Körper und insbesondere auf Gase vollständig durchgeführt worden ist. *Joule* und *Krönig*, *Clausius* und *Maxwell* arbeiteten planmäßig an diesem Werke. Sein Inhalt ist in der einfachen Formel der Zustandsgleichung eines idealen Gases enthalten. Es sei m die Masse und c die Geschwindigkeit jedes Teilchens. Wir wollen mit N die Anzahl der Teilchen in einer Grammolekel eines idealen Gases und mit V ihr Volumen bezeichnen. Dann wird bekanntlich die Dichte dieses Gases durch

$$\rho = \frac{Nm}{V} \dots \dots \dots (1)$$

sein Druck bei konstanter Temperatur durch

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nm c^2}{V} \dots \dots \dots (2)$$

ausgedrückt werden. Die Berechnung des sog. mittleren Geschwindigkeitsquadrats \bar{c}^2 wird durch das berühmte *Maxwellsche* Verteilungsgesetz ermöglicht.

Maxwell hat uns gelehrt, den Sinn dieser Zustandsgleichung (2) von einem anderen Standpunkte aus zu erfassen: Denken wir uns jedes, auf zickzackförmiger Bahn sich beständig hin- und herbewegendes Teilchen mit einem mikroskopischen Beobachter besetzt; geben wir allen diesen fiktiven Beobachtern den Auftrag, in bestimmten Zeitintervallen die Geschwindigkeit ihrer Fahrzeuge zu registrieren. Während der abenteuerlichen, durch zahlreiche Zusammenstöße gestörten Reise wird die Geschwindigkeit jedes Teilchens recht beträchtlichen und plötzlichen Änderungen unterliegen. Auf Grund der Rapporte unserer fiktiven mitreisenden Beobachter wären wir aber imstande, den Mittelwert der kinetischen Energie jedes Teilchens für eine längere Zeitperiode zu bestimmen. Es würde sich dann zeigen, daß diese mittlere kinetische Energie

$$K = \frac{1}{2} m c^2$$

für alle Teilchen gleich ist. Demnach kann der Druck auch durch

$$p = \frac{2}{3} \frac{NK}{V}$$

ausgedrückt werden, und der Vergleich dieser Formel mit dem empirisch bestätigten Ausdrucke

$$p = \frac{RT}{V}; R = 8,3 \cdot 10^7$$

erlaubt

$$K = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}$$

als Maß der Temperatur zu interpretieren. Die Gesamtenergie unseres Gases ergibt sich durch einfache Multiplikation dieser Größe mit N :

$$E = KN = \frac{3}{2} RT.$$

Boltzmann bemerkte, daß im Protokoll unseres fiktiven, mikroskopischen Beobachters noch mehr Wissenswertes enthalten ist. War nämlich die Temperatur des Gases gleichmäßig und konstant,

so wird das Zahlenregister ein Bild vollkommener Unordnung darbieten. Der Wert und die Richtung der Geschwindigkeit jedes Teilchens ändert sich dann vollständig regellos, weil jedes Teilchen dem blinden Zufall preisgegeben ist. Wären sogar zu Anfang die Moleküle geordnet gewesen, z. B. alle rascheren am Boden, alle langsameren in oberen Schichten gesammelt, so müßte dennoch in dem sich selbst überlassenen Systeme diese Ordnung recht bald durch Zusammenstöße gestört werden: Das unter Arbeitsaufwand geordnete System würde dann von selbst zur Unordnung zurückkehren.

Statistische Überlegungen belehren, daß ein Zustand des Systems, in welchem die Teilchen irgendwie geordnet sind, im Durchschnitt viel unwahrscheinlicher ist als der Zustand völliger Unordnung. *Ein geschlossenes, von der übrigen Welt isoliertes, sich selbst überlassenes System wird demnach von durchschnittlich weniger wahrscheinlichen zu mehr wahrscheinlichen Zuständen übergehen.* Laut dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird die Zustandsänderung dieses Systems durch das Wachsen der Entropie bestimmt. Zwischen Entropie (S) und Wahrscheinlichkeit (W) eines Zustandes muß demnach eine einfache Beziehung bestehen, die nach *Boltzmann* durch die Formel

$$S = \frac{R}{N} \log W$$

ausgedrückt wird. Durch diese Beziehung wurde die kinetische Interpretation der Entropie gewonnen. Damit war das Programm der kinetischen Wärmetheorie, im Prinzip wenigstens, restlos vollführt.

§ 6. Die Atomtheorie erwies sich bald als ebenso leistungsfähig wie die Thermodynamik: Ihre Methoden, Behauptungen und Gesetze genügten zur Erklärung empirisch festgestellter Eigenschaften der Gase, ihrer Ausdehnung, Kompressibilität, Wärmeleitung, innerer Reibung und Diffusion. Besonders wertvoll erschien aber die Atomistik wegen ihrer heuristischen Vorzüge. Einige Erscheinungen, die als Konsequenz der Theorie vorausgesagt worden waren, konnten „a posteriori“ experimentell erwiesen werden. Die Feststellung der Tatsache, daß der Reibungskoeffizient eines Gases von seiner Dichte unabhängig ist, ebenso wie der richtig berechnete Wert der spezifischen Wärme des Quecksilberdampfes wurden mit Recht als Triumph der Atomtheorie gepriesen.

III.

Der Konflikt und das Problem.

§ 7. Gegen das Jahr 1880 stand also die kinetische Gastheorie als mächtige und ebenbürtige Rivalin der Thermodynamik gegenüber. Um diese Zeit aber begann sich gegen die Atomistik eine immer stärkere Opposition fühlbar zu machen. Zuerst waren es die Erkenntnistheoretiker, die ihr

mit metodologischen und philosophischen Argumenten entgegentraten. Sie hielten die Grundhypothesen der Atomtheorie für allzu problematisch; es beunruhigte sie der Antropomorphismus des ihr unentbehrlichen Kraftbegriffes; als ein „circulus vitiosus“ erschien ihnen das Bestreben, die Eigenschaften der Materie durch Atombewegungen erklären zu wollen. „Atome“, — so etwa führten sie aus — „die nie gesehen, nie unmittelbar beobachtet werden können, sind ja nur eine Fiktion, ein Gebilde wissenschaftlicher Phantasie, kleine, zierliche Bausteine, die sich der Gelehrte ausgedacht hat, um aus ihnen nach Belieben mosaikartige Bilder seiner Theorien zusammenzulegen. Diese ‚Bilder‘ und ‚Modelle‘ können wohl manchmal recht geschickt eine Erscheinung illustrieren, sind aber nie als ihre notwendige, geschweige denn ihre einzig mögliche Erklärung zu betrachten. — Wer den modernen Anforderungen exakter Naturforschung genügen will, der nehme sich die Methoden der Thermodynamik und der *Maxwell-Hertzschen* Theorie elektromagnetischer Vorgänge zum Muster. Ohne geheimnisvolle ‚Kräfte‘, ohne ‚Atome‘, ohne alle Hilfsmittel der mechanisierenden Physik, erlauben diese Doktrinen die unmittelbar beobachtbaren Eigenschaften materieller Systeme durch gewisse Konstanten zu charakterisieren und den Verlauf der zu erforschenden Vorgänge durch Differentialgleichungen naturgetreu zu beschreiben. Durch dieses Verfahren wird das Ziel aller Naturforschung, eine nüchterne, klare, exakte — nach *Kirchhoffs* und *Machs* berühmter Aussage — möglichst einfache, kurzgefaßte, ‚ökonomische‘ Schilderung des Naturgeschehens, auf unmittelbarem Wege erreicht.“

Jeder Naturforscher erinnert sich noch lebhaft an den heißen Kampf um Prinzipien der Forschung, der vor etwa 20 Jahren das Interesse aller wissenschaftlich Arbeitenden erweckte. Heute wissen wir, daß es sich damals meistens um Mißverständnisse gehandelt hat; daß der Ursprung der Meinungsverschiedenheit in bezug auf die Aufgaben einer wissenschaftlichen Theorie in dem Unterschiede der Temperature und der intellektuellen Eigenschaften der Wissenschaftler selbst zu suchen war. Es ist uns klar, daß alle oben erwähnten Einwände nur gegen die Mittel und Wege der Forschung, nicht gegen den Wert der Theorien selbst gerichtet werden durften. Aber vor 20 Jahren war es anders. Damals trugen diese Einwände nicht wenig dazu bei, daß die Atomistik „als eine naive, kindische, zumindest entbehrliche Hypothese“ bezeichnet worden ist (*Mach*).

§ 8. Bedenklicher war der Einwand, mit dem die Physiker der Atomistik entgegentraten. Alle mechanischen Vorgänge, auf die, laut der kinetischen Theorie, auch Wärme zurückgeführt werden soll — sind reversibel. Jeder augenblickliche Zustand eines Systems von diskreten Teilchen, deren Lagen und Geschwindigkeiten

bestimmt sind, kann sich ebensowohl in der gegebenen, wie auch in der ganz entgegengesetzten Richtung verändern. Es genügt, in einem beliebigen Momente die Richtung aller Geschwindigkeiten einfach umzukehren, um das System gewissermaßen rückwärts in seinen Anfangszustand zurückzubringen.

Demgegenüber sind alle Wärmeerscheinungen irreversibel. Zwei einander berührende Stücke eines Metalls von derselben Temperatur werden nie selbständig verschiedene Temperaturen annehmen. Man könnte also meinen, daß zwischen einer Wärme- und einer mechanischen Erscheinung ein prinzipieller Unterschied besteht: daß sich Wärme auf Bewegung überhaupt nicht zurückführen läßt. — Wenn *Boltzmann* hervorhebt, daß die Wärmebewegung ungeordnet, zufällig ist, so müßte er auch zulassen, daß zufällig manchmal alle Moleküle eines Körpers gleich gerichtet werden könnten; dann müßte sich aber der Körper auf Kosten seiner Wärme, also dem Satze vom Wachsen der Entropie zuwider, von selbst bewegen. Bei ganz zufälligen Bewegungen der Teilchen einer Mischung von Sauerstoff- und Stickstoffmolekülen könnte es auch manchmal vorkommen, daß sich alle Sauerstoffteilchen in einer, alle Stickstoffteilchen in gerade entgegengesetzter Richtung bewegen. Die Mischung würde sich dann von selbst entmischen — ein Vorgang, der offenbar dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik widerspricht und demnach als unmöglich gilt.

§ 9. *Boltzmann* bemühte sich, zu zeigen, daß der Widerspruch nur scheinbar ist; daß solche, dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik widersprechende Erscheinungen in der Tat möglich, aber äußerst unwahrscheinlich sind. Die Entmischung von Sauerstoff und Stickstoffmolekülen in 1 cm³ Luft ist z. B. 10¹⁹-mal unwahrscheinlicher als ihre gleichmäßige Verteilung. Die Irreversibilität thermischer Vorgänge ist nur vorge täuscht durch den statistischen Charakter aller Erfahrungsgesetze, der es eben mit sich bringt, daß immer nur Mittelwerte zum Ausdruck gelangen, während alle zufälligen Abweichungen sich verwischen oder unmerklich bleiben.

Aber weder die Berechnungen, noch die feinsinnigen Betrachtungen (*Boltzmanns*¹⁾, in denen er auf die Möglichkeit hinweist, der hoffnungslosen Konsequenz der Thermodynamik, dem Wärmetode auszuweichen, waren beweiskräftig genug, um die Kritiker zu überzeugen.

Die kinetische Theorie galt als überwunden. Ihr Konflikt mit der Thermodynamik blieb zwar unaufgeklärt, schien aber immer weniger Interesse zu erregen. Die Atomistik war — wie sich *Boltzmann* ausdrückt — „aus der Mode gekommen“.

¹⁾ *L. Boltzmann*, Vorlesungen über Gastheorie II, S. 257 u. f. (1896).

IV.

Die Lösung des Problems.

§ 10. Bald aber änderte sich wieder die Stimmung.

Die Entwicklung der *Lorentz'schen* Elektronentheorie, die Untersuchungen *J. J. Thomsons* und seiner Schüler über den Elektrizitätsdurchgang durch Gase, die Entdeckung der Kathoden- und Kanalstrahlen, die radioaktiven und photoelektrischen Erscheinungen usw. brachten neue Beweise der Leistungsfähigkeit atomistischer Denkweise in der Physik.

Boltzmanns Schüler und Anhänger, die ihrer Neigung zur Spekulation nicht widerstehen konnten, aber angesichts der allgemeinen Abneigung gegen derartige „naive“ Theorien sich unlängst noch zögernd mit der Publikation ihrer Beiträge zurückhielten, — fanden jetzt plötzlich wieder wohlwollende, aufmerksame Zuhörer. Wie ein Manifest einer zur Macht wiederkehrenden kleinen Schar treuer Jünger der Atomistik erschien im Jahre 1904 die *Boltzmann-Festschrift*. Sie brachte u. a. die Abhandlung *M. v. Smoluchowskis* „Über die Unregelmäßigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluß auf Entropie und Zustandsgleichung“.

§ 11. Der Verfasser wendet sich unmittelbar dem Probleme des Konfliktes der Atomistik mit der Thermodynamik zu. Er sieht ein, daß der von den Physikern erhobene Einwand unrichtig, daß *Boltzmanns* Antwort zutreffend war. Sie erschien den Kritikern wenig überzeugend, weil sie tatsächlich nicht ausreichend ist. In Anbetracht der großen Anzahl von Teilchen, die nur als Gesamtheit während verhältnismäßig kurzer Zeit zur Beobachtung gelangen, ist es wirklich kaum zu erwarten, daß seltene, unwahrscheinliche, der Thermodynamik widersprechende Erscheinungen deutlich hervortreten. Aber dieses Argument wird erst dann als überzeugend gelten dürfen, wenn es uns gelingt, nachzuweisen, daß solche Erscheinungen wirklich existieren, wenn wir ein Beispiel anzugeben wissen, in dem ein sog. irreversibles Phänomen in umgekehrter Richtung vor sich geht. Wer solche Beispiele finden will, der muß sie in Systemen suchen, die aus verhältnismäßig kleiner Anzahl von Teilchen bestehen. Er muß die gewöhnlichen makroskopischen Beobachtungsmethoden durch mikroskopische ersetzen; nicht nach den Vorgängen in der Gesamtheit von Teilchen, sondern nach dem Schicksal einzelner Individuen fragen. Ein Mikroskop, durch welches wir ein und dasselbe Teilchen längere Zeit hindurch verfolgen könnten, würde uns alles das offenbaren, was im Protokoll unseres fiktiven Beobachters enthalten war, aber bei makroskopischer Beobachtung sich der Aufmerksamkeit entzog. Es würde uns nämlich diese „unwahrscheinlichen“ Abweichungen vom Durchschnitt zeigen, die sich als kleine Schwankungen um den Mittelwert der Zahl, der Verrückung oder

der Geschwindigkeit der Teilchen kundgeben und unter geeigneten Bedingungen festgestellt werden müßten.

§ 12. Stellen wir uns ein mit Gas unter normalen Bedingungen gefülltes, geschlossenes Gefäß vor. Das Gas möge sich im thermodynamischen Gleichgewichte befinden und einfachheitshalber der Wirkung der Schwere entzogen gedacht werden. Wir denken uns in der Mitte des Gefäßes einen unsichtbaren Würfel von 1 cm^3 Volumen angebracht, und fragen nach der Zahl der Teilchen, die sich innerhalb der Wände dieses Würfels befinden. Die kinetische Theorie gibt auf diese Frage eine ganz bestimmte Antwort: $2,76 \cdot 10^{20}$.

Wenn wir aber bedenken, daß die Gasteilchen in beständiger, unregelmäßiger Bewegung sind, daß durch die gedachten Wände unseres Würfels immer andere Individuen hinein- und hinausgehen, daß die Lage, der Wert und die Richtung der Geschwindigkeit jedes Teilchens infolge der Zusammenstöße ganz zufälligen Änderungen unterliegen, — dann werden wir geneigt sein, zuzugeben, daß der oben genannten Zahl nur die Bedeutung eines Durchschnittswertes beizulegen ist. Die Anhäufung der Teilchen im Würfel wird sich in der Tat von Moment zu Moment ändern, jetzt etwas größer, dann wieder kleiner sein und die Abweichung vom Durchschnitt kann manchmal, zufällig, recht beträchtlich werden.

Smoluchowski zeigte, daß man mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung den Mittelwert dieser Abweichung vom normalen Durchschnitt berechnen kann. Wenn nämlich v die „normale“, n die momentan, faktisch im Würfel sich befindende Zahl von Teilchen bezeichnet, so ist der „Abweichungsgrad“ oder die „Verdichtung“ durch

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

und ihr Mittelwert durch

$$\sqrt{\delta^2} = \frac{1}{\sqrt{v}}$$

gegeben. Die Wahrscheinlichkeit, daß gerade n Teilchen sich in einem bestimmten Raume befinden, wird durch die einfache Formel

$$P(n) = \frac{v^n e^{-v}}{n!}$$

ausgedrückt. Die Brauchbarkeit dieser, durch statistische Überlegungen abgeleiteten Formeln für die Kolloidchemie ist in der letzten Zeit von mehreren Beobachtern durch direkte Zählung mikroskopischer und ultramikroskopischer suspendierter Teilchen erwiesen worden; sie werden jetzt auch vielfach und mit Vorteil zur Untersuchung physikalischer Eigenschaften disperser Systeme verwendet¹⁾.

¹⁾ *Th. Svedberg*, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 147 (1911).

B. Iijm, ebenda 83, 592 (1913).

R. Constantin, C. R. 158, 1341 (1914).

A. Westgren, Archiv f. Mat. Svensk. Vet. Akad. II, Nr. 8 (1916).

§ 13. Wenn demnach die Dichte des Gases beständigen Fluktuationen unterliegt, so müssen alle Formeln und alle Gleichungen der kinetischen Gastheorie, in welchen die Dichte als Faktor vorkommt, revidiert bzw. korrigiert werden. Das gilt sowohl für die Zustandsgleichung eines idealen, insbesondere aber eines nichtidealen Gases, wie auch für den Ausdruck seiner Entropie. Die Diskussion der entsprechend korrigierten *van der Waalschen* Zustandsgleichung zeigte, daß durch die Anwesenheit einer Attraktionskraft zwischen den Molekülen die Wahrscheinlichkeit lokaler Verdichtungen vergrößert wird und daß in der Nähe des kritischen Zustandes der Betrag des Abweichungsgrades gewaltig zunimmt. *Smoluchowski* erkannte, daß durch diese beträchtlichen Fluktuationen der Dichte sich das Phänomen der Opaleszenz, welches in der Nähe des kritischen Zustandes in Gasen und binären Mischungen aufzutreten pflegt, in zwangloser Weise erklären läßt. Die *Rayleighsche* Theorie der Opaleszenz beruhte bekanntlich auf der Annahme einer optischen Inhomogenität des trüben Mediums. Die Strahlungsenergie wird nämlich durch Beugung an kleinen Körnern nach allen Seiten zerstreut; das auffallende Bündel erweist sich infolgedessen nach dem Durchgang durch eine Schicht des Mediums geschwächt; diese „Auslöschung“ erfolgt nach einem Exponentialgesetz, und der Exponent, welcher als Maß der sog. Extinktion gilt, hängt sowohl von dem Brechungsexponenten der Körner, wie auch von dem des reinen Mediums ab. *Smoluchowski* machte die Voraussetzung, daß die optische Inhomogenität des Mediums in der Nähe des kritischen Zustandes lediglich auf lokale Schwarmbildung von Molekülen zurückzuführen ist. Auf Grund dieser Annahme berechnete er den Extinktionskoeffizienten und fand einen Ausdruck, der später von *Einstein* näher theoretisch begründet werden konnte. Diese Theorie der Opaleszenz ist von *Kamerlingh-Onnes* und *Keesom* im flüssigen Äthylen und von *Friedländer* in binären Mischungen experimentell geprüft und bestätigt worden.

Es sei nebenbei bemerkt, daß die *Smoluchowski'sche* Extinktionsformel, auf ideale Gase angewendet, zu der bekannten Gleichung¹⁾ führt, auf der die *Rayleighsche* Theorie des Himmelsblaus beruht. Die letzte kann demnach als ein Spezialfall der allgemeinen, auf die Tatsache der experimentell erwiesenen Schwarmbildung gestützten Theorie der Opaleszenz angesehen werden.

§ 14. Ähnliche Schwankungen, wie die der Dichte, müßten sich auch an anderen Zustandsparametern des Gases nachweisen lassen. Um z. B. die Schwankungen des Druckes festzustellen, müßte man die Verrückungen einer einzelnen Gasmolekel während längerer Zeit verfolgen können. Es gibt kein Mikroskop, welches einzelne Moleküle zu unterscheiden gestattet. Denken wir uns

¹⁾ $h = \frac{32}{3} \frac{\pi^3}{n \lambda^4} (\mu_0 - 1)^2$

aber im Schwarm unsichtbarer Flüssigkeits- oder Gasmoleküle ein Körnchen Materie verirrt, groß genug, um unter dem Mikroskop gesehen zu werden, aber dennoch so klein, daß es dem Antriebe allseitiger Stöße wie ein Spielball zu folgen vermag. Beständig hin- und hergestoßen, wird es offenbar selbst unregelmäßige, zuckende Bewegung ausführen müssen.

Diese Bewegung wird viel einfacher sein als die Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle; jede geradlinige Strecke der Bahn des sichtbaren Teilchens wird schon eine Resultante zahlreicher unsichtbarer Verrückungen darstellen; nichtsdestoweniger darf die beständige, regellose, zuckende Bewegung als Folge der Molekularbewegung selbst erklärt und als ihr vergrößertes Bild aufgefaßt werden. Unter dem Namen „*Brownscher Molekularbewegung*“ war diese Erscheinung schon seit dem Jahre 1827 bekannt und ist auch ähnlich gedeutet worden (*Ch. Wiener, Gouy, Bodaszewski*). *Einstein* und *Smoluchowski* erkannten, daß durch das Studium dieses Phänomens der Widerspruch zwischen der Atomistik und der Thermodynamik aufgeklärt werden kann. Wir wollen den Spuren *Smoluchowskis* folgen.

Er stützt sich auf die Voraussetzung, daß die mittlere kinetische Energie des suspendierten Teilchens, der mittleren kinetischen Energie der umgebenden Moleküle gleich ist. Das suspendierte Teilchen wird demnach gewissermaßen als eine riesige Molekel betrachtet. Man kann demgemäß nach dem Mittelwerte und nach der Wahrscheinlichkeit einer Verrückung des Teilchens in einer bestimmten Richtung während einer bestimmten Zeit fragen. Statistische Berechnungen führen dann zu Formeln, die von allen empirisch festgestellten Eigentümlichkeiten der Brownschen Bewegungen Rechenschaft geben. Sie erlauben z. B. die Beziehung zwischen der Beweglichkeit eines Teilchens und seiner Größe, die Abhängigkeit von der Temperatur und der inneren Reibung der Flüssigkeit in einer quantitativ mit der Erfahrung übereinstimmenden Weise wiederzugeben. Sie führen aber unter anderem auch zum Schluß, daß im Gravitationsfelde die Verteilung der Suspensionsteilchen der Verteilung der Gasdichte in der Atmosphäre entsprechen wird. Diese Konsequenz der Theorie, die in glänzender Weise durch die Erfahrung bestätigt wird, ist von weittragender Bedeutung für unser Problem; sie zeigt, daß die Brownsche Bewegung dem Sinken der Teilchen auf den Boden des Gefäßes entgegenwirkt. Jedes Teilchen der Suspension wird zwar am häufigsten in den untersten Schichten der Flüssigkeit verbleiben; es kann aber auch vorkommen, daß manche Teilchen zufällig in die Höhe gelangen und somit potentielle Energie auf Kosten der kinetischen Energie, d. h. der Wärme umgebender Flüssigkeitsmoleküle, aufspeichern werden.

§ 15. Durch eingehende Diskussion solcher

Beispiele von Vorgängen, welche im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik stehen, nichtsdestoweniger aber direkt festgestellt und verfolgt werden konnten, gelangte *Smoluchowski* zu einer Konsequenz von weittragender theoretischer Bedeutung. Er erkannte, daß die „par excellence“ irreversible Erscheinung, die wir gewöhnlich als „*Diffusion*“ bezeichnen, in einer engen, inneren Beziehung zu dem Phänomen der „*Brownschen Bewegungen*“ und dem der „*Konzentrationschwankung*“ steht. Die verschiedenen Benennungen beziehen sich nämlich im Grunde genommen auf denselben physikalischen Vorgang, der nur, von verschiedenen Standpunkten aus gesehen, sich dem Beobachter in verschiedener Erscheinungsform darbietet. Dem Thermodynamiker, der mit verhältnismäßig plumpen Werkzeugen eine makroskopische Untersuchung des Vorganges vornimmt, — erscheint er als *Diffusion*, zu deren Erklärung ein Gefälle „osmotischen Druckes“ hinzugedacht werden muß. Dem Atomistiker dagegen, der durch ein Mikroskop die Einzelheiten des Prozesses verfolgen kann, wird er sich entweder als Brownsche Bewegung oder als Konzentrationschwankung zu erkennen geben. Ein Beobachter, welcher „diffundierende“ Teilchen unterm Mikroskop verfolgt und seine Aufmerksamkeit dem Schicksal eines individuellen Teilchens zuwendet, — wird von Brownscher Molekularbewegung reden. Derselbe Beobachter wird aber Konzentrationschwankungen registrieren, wenn er die Zahl der Teilchen, welche sich während bestimmter Zeit, in einem bestimmten Teile des Gesichtsfeldes befinden, zum Gegenstand seiner Untersuchung wählt.

An diesem Beispiele treten die charakteristischen Merkmale der Thermodynamik und Atomistik, als zweier diametral verschiedener wissenschaftlicher Forschungsmethoden, besonders klar zutage. Dort, wo die Thermodynamik durch den Begriff eines „fiktiven“ osmotischen Druckes die „unsichtbaren“ Molekularbewegungen und die „hypothetischen“ Molekularkräfte ersetzt, um damit höchstens das Schema eines durchaus irreversiblen Vorganges zu entwerfen, dort erlaubt die kinetische Theorie, in den inneren Mechanismus der Erscheinung einzudringen und die Ursachen ihrer scheinbaren Irreversibilität zu ergründen. *Smoluchowski* zeigte das an einem Beispiele, dessen Diskussion deswegen so lehrreich ist, weil sie in fast jedem Stadium der Rechnung der Kontrolle des Experimentes unterworfen werden kann.

§ 16. Es handelt sich um die Frage, wie schnell sich die Schwankungen um den Normalzustand abspielen? Wie lange muß man warten, bis sich ein zufälliger, abnormer, unwahrscheinlicher Zustand des Systems zum zweiten Male einstellt? Zur Beantwortung dieser Frage gelangt *Smoluchowski* durch verwickelte statistische Überlegungen, die an ein Beobachtungsprotokoll *Sved-*

bergs anknüpfen. *Svedberg*¹⁾ untersuchte die Konzentrationsschwankungen ultramikroskopischer Teilchen einer kolloidalen Goldlösung. Das Gesichtsfeld seines Mikroskops wurde automatisch verdunkelt und für kurze Zeitintervalle, $\frac{1}{30}$ Teil der Minute, periodisch beleuchtet. In dem untersuchten Raume erschienen nacheinander:

1 2 0 0 2 0 0 1 3 2 4 . . . usw.

Teilchen. *Svedberg* wiederholte die Beobachtung 518-mal und fand, daß die Zahlen 0 1 2 3 4 5 ziemlich oft vorkommen; es ereignete sich aber während der ganzen Serie von Beobachtungen nur einmal, daß 6 oder 7 Teilchen im untersuchten Raume beisammen waren. Die durchschnittliche Zahl der gleichzeitig anwesenden Goldteilchen lag zwischen 1 und 2. Die Anwesenheit von 7 Teilchen kann demnach schon als eine beträchtliche Abweichung von der Norm gelten. Die Rechnungen *Smoluchowski's* zeigten, daß bei der Geschwindigkeit des *Svedberg'schen* Zählungsverfahrens (39 Beobachtungen in der Minute) diese ungewöhnliche Erscheinung durchschnittlich alle 27 Minuten wiederkehren wird. Sollte es sich aber einmal ereignen, daß nicht 7, sondern 17 Teilchen im untersuchten Raume zusammentreffen, so wird die Wiederkehr eines solchen „unwahrscheinlichen“ Zustandes erst nach 500 000 Jahren zu erwarten sein.

Nicht minder lehrreich ist folgendes Beispiel:

Denken wir uns ein mit Luft im Gleichgewichtszustand gefülltes Gefäß. Es ist a priori nicht unmöglich, daß in einem Teile dieses Gefäßes die Konzentration des Sauerstoffs infolge selbständiger Entmischung um 1% zunimmt. Wie lange müßte man warten, bis dieser unwahrscheinliche Zustand in dem beobachteten Raume wiederkehrt? Die Rechnung zeigt, daß die Wiederkehrzeit sich in bedeutendem Maße mit der Größe des in Betracht kommenden Raumes verlängert.

Wenn wir uns auf einen kugelförmigen Raum vom Radius 10^{-5} cm beschränken, dann wird dieser „abnorme“ Zustand je 10^{-11} Sekunden wiederkehren; er wird also praktisch nicht festgestellt werden können; was als „abnorm“ bezeichnet worden war, wird zum Dauerzustand werden.

In einer Kugel, deren Radius nur 3-mal größer ist, beträgt die Wiederkehrzeit schon 10^6 Sekunden; die Erscheinung wird also praktisch als reversibel gelten. Würde aber dieselbe Beobachtung in einer Kugel von 1 cm Radius angestellt, so müßte der Beobachter auf dieselbe 1-prozentige Konzentrationsschwankung des Sauerstoffs 10^{16} Sekunden warten; sie wäre für ihn, der mit bloßem Auge beobachtet, — praktisch irreversibel.

§ 17. Wir schließen: Die Reversibilität bzw. Irreversibilität darf nicht für eine Eigenschaft gewisser Erscheinungstypen (Diffusion, Wärme-

leitung usw.) angesehen werden. Reversibel erscheint ein Vorgang, wenn sein Anfangszustand eine im Vergleich mit der Beobachtungsdauer kurze Wiederkehrzeit besitzt. Irreversibel erscheint derselbe Vorgang, wenn umgekehrt die Beobachtungsdauer kurz im Vergleich mit der Wiederkehrzeit seines Anfangszustandes ist.

Von diesem Standpunkte aus verschwindet offenbar der Gegensatz zwischen der Atomistik und der Thermodynamik. Der langjährige Streit wird gegenstandslos. Nur in bezug auf praktische Leistungsfähigkeit können beide Theorien miteinander konkurrieren; dann aber fällt das Urteil, vorläufig wenigstens, zugunsten der Atomtheorie aus.

§ 18. Diese Entscheidung nötigt naturgemäß zu weiteren Schlüssen. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in seiner bis jetzt üblichen Fassung läuft bekanntlich darauf hinaus, daß es unmöglich ist, ein „Perpetuum mobile zweiter Art“, einen Motor, der auf Kosten der Wärme seiner kälteren Umgebung arbeitet, zu konstruieren. Demgegenüber haben wir gesehen, daß ein Teilchen der Suspension auf Kosten der kinetischen Energie umgebender Flüssigkeitsmoleküle, der Schwerkraft entgegen, in die Höhe steigen, also potentielle Energie sammeln kann. Diese Energie könnte man offenbar unter geeigneten Bedingungen in Arbeit umwandeln, d. h. eben einen Motor bauen, der gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verstößt. Man müßte zu diesem Zwecke nur eine geeignete Vorrichtung, eine Art Ventil herstellen, welches zufällig verirrte Teilchen an der Rückkehr hindern, die unwahrscheinlichen Ausnahmefälle planmäßig ausnützen und die Arbeitsfähigkeit einzelner, besonders energiereicher Individuen verwerten würde. Im Prinzip ist eine solche mechanische Konstruktion denkbar. Ihre technische Ausführung könnte allerdings an der Herstellung des Hauptbestandteiles, des Ventils, scheitern. Dieses müßte nämlich wegen seiner Zartheit und Empfindlichkeit selbst Brownschen Bewegungen unterliegen.

Mit Recht bemerkt auch *Smoluchowski*, daß ein solcher Motor praktisch wertlos wäre. Manchmal, zufällig würde er seine Arbeit tun; aber seine Leistung wäre Null. Denn je größer die in Arbeit umgewandelte Energiemenge sein sollte, desto länger müßte auf die zufällige, günstige Konjunktur gewartet werden. Praktisch bleibt daher der zweite Hauptsatz der Thermodynamik weiter geltend; — nur seine Formulierung muß etwas strenger und etwas . . . bescheidener werden. Es ist unmöglich, einen Motor zu konstruieren, welcher der kälteren Umgebung Wärme entziehen und auf ihre Kosten *beständig* Arbeit liefern könnte.

Eine unscheinbare Änderung, jedoch von prinzipieller Wichtigkeit, ein einziges Wort, — welches aber die Frucht langjähriger Gedankenarbeit birgt.

¹⁾ l. c.