Eine neue Methode der Bestimmung der Avogadroschen Zahl N.

Von

PAUL BÖHI.

Hiezu Tafel I und II.

Das Prinzip, das der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der Avogadroschen Konstanten zugrunde liegt, besteht in einer Kombination des Stokesschen Gesetzes[1]) mit der Einsteinschen Formel. Wenn eine sehr kleine Kugel etwa von der Grösse von 0,1 — 10 μ unter dem alleinigen Einfluss der Schwere in einem Medium, das sich im Gleichgewicht befindet, und das spezifisch leichter ist als die Kugel, zu Boden fällt, so ist die Gesamtgeschwindigkeit eine gleichförmige; der durchlaufene Weg ist im wesentlichen senkrecht, aber keine gerade Linie, sondern infolge der Brownschen Molekularbewegung eine komplizierte Kurve. Die Abweichungen von der senkrechten Fallinie, die um so grösser sind, je kleiner die Kugel ist, werden bewirkt durch das fortwährende Anprallen der Flüssigkeitsmoleküle an die fallende Kugel, welche ihrerseits eine mittlere kinetische Energie erhält, die nach den Gesetzen der statistischen Mechanik (Boltzmann) gleich dem Durchschnitt der Energie eines Flüssigkeitsmoleküls ist.

Aus dieser mikroskopisch direkt beobachtbaren Abweichung von der geraden Fallinie, aus der Fallzeit, aus dem spezifischen Gewicht, der Viskosität und der Temperatur der Flüssigkeit, ferner aus den mit Hülfe der Stokesschen Regel bestimmbaren Dimensionen der fallenden Kugel haben wir im Institut für gerichtliche Medizin die Konstante N zu berechnen gesucht, unter Anwendung der Einsteinschen Formel, die eine Beziehung liefert zwischen den angegebenen Grössen und der gesuchten Avogadroschen Zahl.[2])

Da es unmöglich ist, sich eine so kleine, starre, vollkommen runde Kugel von gleichmässiger Zusammensetzung und bekanntem spezifischem Gewicht zu beschaffen, verwendeten wir kleine Quecksilbertröpfchen, wobei allerdings die Stokessche Regel, die nur für starre

[1]) Stokes, Camb. Phil. Trans. IX. 1850. Math. und Phys. Papers vol. III p. 1.

[2]) Einstein, Annalen der Physik 1905, Ableitung vergleiche Zangger: Vierteljahrschrift der Naturforschenden Gesellschaft 1911.

Kugeln Gültigkeit hat, eine kleine Modifikation erfährt, welche aber nach den Arbeiten von Rybczinsky genau berücksichtigt werden kann. Deforme Körper (Doppelkörper) beeinflussen das Resultat ganz unberechenbar aber sehr stark.

Somit sind alle Daten mit den einfachen Mitteln eines horizontalen Mikroskopes mit Okularnetzmikrometer und einer Thoma-Zeissschen Zählkammer einwandfrei bekannt und eine Berechnung der Zahl N auf Grund einer grössern Zahl von Beobachtungen möglich, die einen Durchschnittswert zu bilden erlauben.

Versuchsanordnung.

Auf einem mit dem Tubus horizontal gestellten Zeissmikroskop, dessen Objektiv die Appertur 0,5, dessen Tubuslänge 160 mm beträgt, und das mit einem Okularnetzmikrometer mit verschiebbarer Augenlinse (Okular 2) versehen ist, wird an den senkrecht gestellten horizontal und vertikal durch Mikrometerschrauben verschiebbaren Messtisch eine Thoma-Zeissche Zählkammer, wie sie zur Blutkörperchenzählung verwendet wird, angebracht. Zur Kontrolle, ob die planparallele Schicht, die der Boden der Zählkammer und das sie bedeckende 0,18 mm dicke Deckglas einschliesst, wirklich vertikal gestellt sei, wird in einem Abstand von einigen Metern ein Punkt bestimmt, der genau die gleiche Höhe hat, wie die Mitte des Objektträgers der Zählkammer; indem man nun an diesen fernen Punkt ein Licht bringt, kann man sich überzeugen, dass das durch den Objektträger entstandene Spiegelbild, also die Mitte des Objektträgers und das Licht selbst in einer Horizontalen liegen. Damit kann mit sehr grosser Genauigkeit die Senkrechtstellung der Zählkammer bewirkt werden.

Die Entfernung des Bodens der Zählkammer von der Unterfläche des Deckglases beträgt 0,1 mm; auf dem Boden befindet sich eine quadratische Netzteilung; die Seitenlänge eines jeden Quadrates beträgt $^1/_{20}$ mm.

Bei oben angegebenem Objektiv und Okular decken sich die Netzteile des Okulars und der Zählplatte, wie in Fig. 2 ersichtlich ist; (die stark ausgezogenen Geraden entsprechen der Einteilung in der Zählkammer, die schwach gezeichneten denjenigen im Okular).

Zur Ausführung des Experimentes werden einige cm^3 reinen Quecksilbers in einer starken Flasche mit ca. 30 cm^3 destillierten Wassers kräftig geschüttelt; von der so erhaltenen grauschwarzen Emulsion wird mit einer Pipette ein Tropfen auf ein mit Salzsäurealkohol gereinigtes Deckgläschen gebracht, und dasselbe unter sorgfältiger Vermeidung des Eindringens von Flüssigkeit zwischen Deckglas und äusserer Platte der Zählkammer auf dieser in senkrechter Stellung fixiert.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass in der Zählkammer keine kapillaren Strömungen stattfinden, beginnt man mit der Ablesung. Zuerst sucht man sich aus den zahlreichen, durch das Gesichtsfeld aufsteigenden Quecksilbertröpfchen ein möglichst kleines und rundes aus; es finden sich nämlich häufig unregelmässige Formen, oder zwei und mehrere Tröpfchen durch Kohäsion mit einander vereinigt.

Die aufsteigende Bewegung (umgekehrtes Bild) eines derartigen Quecksilberpartikelchens ist nun nicht eine gleichförmige, sondern bald tritt für einige Momente eine Geschwindigkeitszunahme in der Richtung der Y-Achse ein, bald scheint das Tröpfchen stillzustehen oder nimmt sogar eine entgegengesetzte Bewegung an, bald kann eine Abweichung im Sinne der positiven, bald im Sinne der negativen X-Achse beobachtet werden. Vergl. auch Fig. 2, wo der von einem Quecksilbertröpfchen durchlaufene Weg durch die Kurve w wiedergegeben ist.

Zur Bestimmung der Zeit τ, welche verstreicht, bis diese Ablenkung $\varDelta$ im Sinne der X-Achse bei Emporsteigen des Kügelchens von einem Skalateil zum andern sich vollzieht, sind zwei Beobachter notwendig. Der eine Beobachter verfolgt im Mikroskop das Quecksilbertröpfchen, das selbstverständlich auch in der Richtung zur Ebene der Zählplatte, also im Sinne der Z-Achse infolge der Brownschen Molekularbewegung fortwährend Verschiebungen erleidet. Durch Handhabung der Mikrometerschraube kann der Beobachter sich diesen Abstandsänderungen des Objektes vom Objektiv anpassen und so während der ganzen Beobachtung eine scharfe Einstellung erzielen. (Doch haben wir solche Manipulationen bei den hier angeführten Beobachtungen zu vermeiden gesucht.)

Der zweite Beobachter sitzt vor einem Jaquetschen Sphygmographen, dessen berusster, 40—50 cm langer Papierstreifen horizontal gegen denselben zuläuft. Der Apparat ist auf langsame Bewegung eingestellt, so dass der Streifen in einer Sekunde 1 cm zurücklegt. Das Präzisions-Taschenuhrwerk, welches mit einer Zeitmarkierungsvorrichtung versehen ist, markiert im Fünftelsekundenrhythmus kleine Ordinaten, welche am linken Rand der Kurve als feine Zähnelung erscheinen.

In dem Moment, wo das Tröpfchen durch den untersten horizontalen Skalastrich emporsteigt, wird der Apparat in Bewegung gesetzt.

Beim Passieren der horizontalen Striche der Okularnetzmikrometerteilung gibt nun der erste Beobachter dem zweiten an, um wie viele Skalateile oder deren Bruchteile das Tröpfchen nach rechts oder nach links abgetrieben worden ist, was letzterer im gleichen Augenblick auf dem berussten Papierstreifen notiert, indem er dicht neben der kleinen Schreibspitze, welche die Zeit markiert, einen kleinen Querstrich macht und dazu die angegebene Zahl schreibt (vergl. Fig. 1).

Aus dem Abstand der aufgezeichneten Querstriche wird dann die Zeit τ, in Sekunden ausgedrückt, bestimmt, indem man die Anzahl der dazwischenliegenden kleinen Ordinaten durch 5 dividiert. Die jeweilige Verschiebung in der Richtung der X-Achse berechnet sich, indem man die Differenz von je zwei Ablesungen bildet.

Da das beobachtete Quecksilberteilchen, wie theoretische Überlegungen ergeben haben, während der Zeit τ einen ausserordentlich komplizierten Weg macht, so ist seine wahre Geschwindigkeit von Moment zu Moment eine andere und deshalb einer direkten Messung unzugänglich. Einstein hat nun auf zwei verschiedene Arten, das eine Mal unter Zuhilfenahme des Diffusionskoeffizienten, das zweite Mal mit der Stokesschen Regel eine Formel aufgestellt, welche die Konstante von Avogadro zu bestimmen gestattet, durch die mittlere geradlinige Verschiebung Δ, welche das Teilchen während der beobachteten Zeit τ erfährt. Die Formel Einsteins lautet:

$$N = \frac{R\,T}{3\,\pi\,\eta} \cdot \frac{\tau}{P\,\Delta^2}$$

worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, η die Viskosität der Flüssigkeit bedeutet, in der das Teilchen sich befindet. In obiger Formel sind nun alle Grössen zur Bestimmung von N der direkten Messung zugänglich mit Ausnahme von P, welches wir mit der Stokesschen Regel bestimmen, nach welcher suspendierte kugelförmige Teilchen, deren Radius P ist, in einer Flüssigkeit, die den Reibungskoeffizienten η hat, die Geschwindigkeit v erhalten, wenn auf die einzelnen Teilchen die Kraft K einwirkt:

$$v = \frac{K}{6\,\pi\,\eta\,P}\,.$$

In unserem Falle ist die treibende Kraft durch die auf die suspendierten Quecksilberkügelchen wirkende Schwerkraft g gegeben. Bezeichnet man das spezifische Gewicht des Quecksilbers mit $\varrho = 13{,}596$, dasjenige des Wassers mit $\varrho_0 = 1$, so hat man

$$K = \frac{4}{3}\,P^3\,\pi\,(\varrho - \varrho_0)\,g \quad \text{und}$$

$$v = \frac{2}{9}\,\frac{P^2\,(\varrho - \varrho_0)\,g}{\eta}\,,$$

woraus sich der Kugelradius des Quecksilbertröpfchens bestimmen lässt.

$$P = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta v}{(\varrho - \varrho_0) g}}.$$

Da die Temperatur zur Zeit der Ablesung 20° C. betrug, erhält man für $T = 293$. Nach Drew beträgt die Viskosität des Wassers bei 20° $C. = 0{,}0101$. Setzen wir in dieser Gleichung die Zahlenwerte ein, so erhält man

$$P^2 = \frac{9 \cdot 0{,}0101}{2 \cdot 12{,}596 \cdot 9{,}81} v = 3{,}677 \cdot 10^{-6} v \cdot$$

Aus dem arithmetischen Mittel aller beobachteten τ findet man die mittlere Geschwindigkeit v_m, indem man die Distanz von einem horizontalen Skalateil, d. h. die Fallhöhe h durch dieses dividiert.

Da bei unserer Versuchsanordnung jeweilen nur eine kleine Anzahl von Beobachtungen für $\varDelta$ und sein angehöriges τ gemacht werden können und oft grosse Unterschiede zwischen den einzelnen Ablesungen für diese Grössen τ auftreten, so ist es notwendig, dieselben nach Angaben von Einstein nach dem Gaussschen Fehlergesetz zu korrigieren:

Bedeuten $\varDelta_1, \varDelta_2, \cdots \varDelta_n$ die beobachteten Horizontalablenkungen, $\tau_1, \tau_2 \cdots \tau_n$ die zugehörigen Zeiten, h die zugehörige Fallhöhe (da im ganzen 20 solcher Skalateile $^3/_{20}$ mm entsprechen, so ist $h = \frac{3}{20 \cdot 20}$ mm $= 7{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm), v_ν die mittlere zugehörige Fallgeschwindigkeit und a das mittlere Quadrat der Brownschen Bewegung, so ist $a_1, \tau_1 - \tau_n$ so zu berechnen, dass das Produkt:

$$\prod_1^n \left\{ \frac{e^{-\frac{(h - v\tau_\nu)^2}{2 a \tau_\nu}}}{\sqrt{2 a \tau_\nu \pi}} \cdot \frac{e^{-\frac{\varDelta_\nu^2}{2 a \tau_\nu}}}{\sqrt{2 a \tau_\nu \pi}} \right\} \cdot$$

ein Maximum wird; diese Bedingung wird selbstverständlich auch erfüllt, wenn der Logarithmus dieses Produktes möglichst gross wird; dann muss die Ableitung desselben nach a und nach jeder der Grössen von τ verschwinden. Wir logarithmieren also obiges Produkt und erhalten:

$$-\sum_1^n \left\{ \frac{(h - v\tau_\nu)^2}{2 a \tau_\nu} + \frac{\varDelta_\nu^2}{2 a \tau_\nu} + \lg 2 a \tau_\nu \pi \right\} \cdot$$

Durch Ableitung dieser Summe nach τ_ν und Nullsetzen erhält man:

$$\frac{-2 a \tau_\nu \cdot 2 (h - v\tau_\nu) v - (h - v\tau_\nu)^2 2 a}{(2 a \tau_\nu)^2} - \frac{2 a \varDelta_\nu^2}{(2 a \tau_\nu)^2} + \frac{1}{2 a \tau_\nu} \cdot 2 a = 0\,,$$

woraus sich durch einfaches Umrechnen ergibt:

$$v_o^2 \tau_\nu^2 - h^2 - \varDelta_\nu^2 + 2 a \tau_\nu = 0.$$

Auf diese Gleichung kann man nun folgendes Näherungsverfahren gründen:

Man besitze für $a_1, \tau_1 \cdots \tau_n$ die Näherungswerte
$$a_1', \tau_1' \cdots \tau_n'.$$

Dann erhält man aus obiger Formel für τ_ν einen besseren Näherungswert τ_ν''. indem man setzt:

$$\tau_\nu''^2 = \frac{1}{v^2}\left\{h^2 + \varDelta_\nu^2 - 2\,a'\,\tau'\right\} \tag{1}$$

Hieraus erhält man einen bessern Wert für a (a'') durch die Formel

$$a'' = \frac{1}{n}\sum\left(\frac{\varDelta_\nu^2}{\tau_\nu''}\right). \tag{2}$$

Nun wendet man wieder Formel (1) an, um aus a'' und τ'' eine noch bessere Näherung τ''' zu erhalten, dann Formel (2), um hieraus eine bessere Näherung für a (a''') zu bekommen usw.

Als erste Annäherung würde man also bekommen:

$$a^{(0)} = \frac{1}{n}\sum\frac{\varDelta_\nu^2}{\left(\frac{h}{v_\nu}\right)}, \text{ worin } \frac{h}{v_\nu} = \tau_\nu^0 \text{ bedeutet.}$$

In allen Fällen, welche ausgerechnet wurden, genügte die hierauf folgende Näherung:

$$a^{(1)} = \frac{1}{n}\sum\frac{\varDelta_\nu^2}{\frac{1}{v_\nu}\sqrt{h^2 + \varDelta_\nu^2 - 2\,a^0\,\tau^0}}.$$

Für den Versuch Nr. 1, dessen Aufnahme durch den Sphygmographen in Fig. 1 wiedergegeben ist, haben sich für $\tau_1 \cdots \tau_n$, und $\varDelta_1 \cdots \varDelta_n$ folgende Werte ergeben:

$$\tau_1 = 4{,}8 \quad \varDelta_1 = 0{,}2 \quad \varDelta_1^2 = 0{,}04 \quad \frac{\varDelta_1^2}{\tau_1} = 0{,}0083$$
$$\tau_2 = 4{,}8 \quad \varDelta_2 = 1{,}4 \quad \varDelta_2^2 = 1{,}96 \quad \frac{\varDelta_2^2}{\tau_2} = 0{,}4083$$
$$\tau_3 = 4{,}2 \quad \varDelta_3 = 0{,}6 \quad \varDelta_3^2 = 0{,}36 \quad \frac{\varDelta_3^2}{\tau_3} = 0{,}0857$$
$$\tau_4 = 3{,}6 \quad \varDelta_4 = 1{,}0 \quad \varDelta_4^2 = 1{,}00 \quad \frac{\varDelta_4^2}{\tau_4} = 0{,}2777$$
$$\tau_5 = 6{,}0 \quad \varDelta_5 = 0{,}4 \quad \varDelta_5^2 = 0{,}16 \quad \frac{\varDelta_5^2}{\tau_5} = 0{,}0266$$
$$\tau_6 = 4{,}6 \quad \varDelta_6 = 2{,}4 \quad \varDelta_6^2 = 5{,}76 \quad \frac{\varDelta_6^2}{\tau_6} = 1{,}2521$$
$$\tau_7 = 3{,}6 \quad \varDelta_7 = 0{,}4 \quad \varDelta_7^2 = 0{,}16 \quad \frac{\varDelta_7^2}{\tau_7} = 0{,}0444$$
$$\tau_8 = 6{,}0 \quad \varDelta^8 = 1{,}0 \quad \varDelta_8^2 = 1{,}00 \quad \frac{\varDelta_8^2}{\tau_8} = 0{,}1666$$
$$\tau_9 = 4{,}8 \quad \varDelta_9 = 1{,}8 \quad \varDelta_9^2 = 3{,}24 \quad \frac{\varDelta_9^2}{\tau_9} = 0{,}6750$$
$$\overline{2{,}9447}$$

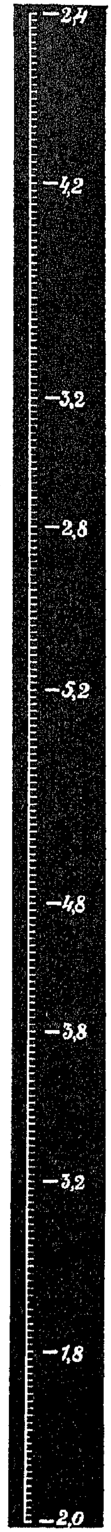

Fig. 1.

Da sich durch Vergleichung der Okularnetzteilung mit der Netzteilung der Zählkammer ergibt, dass 21 senkrechte Skalateile $^1/_{20}$ mm entsprechen (Fig. 2), so müssen obige Zahlen für Δ^2, welche Skalateile bedeuten mit $\left(\frac{1}{20 \cdot 21}\right)^2$ mm^2 $= 5{,}6689 \cdot 10^{-8}$ cm^2 multipliziert werden.

Man erhält so für

$$a^0 = \frac{2{,}9447 \cdot 5{,}6689 \cdot 10^{-8}}{9} = 1{,}85 \cdot 10^{-8}.$$

Setzen wir die gefundene Zahl in der Formel für a' ein, so findet man:

$$a' = \frac{1}{9} \sum \frac{\Delta_\nu^2 \, v_\nu}{\sqrt{56{,}25 + 5{,}669\,(\Delta_\nu - 3{,}7\,\tau_\nu)}} \quad \text{also}$$

$$a' = \frac{1}{9} \begin{Bmatrix} 0{,}010 \\ 0{,}434 \\ 0{,}097 \\ 0{,}297 \\ 0{,}034 \\ 1{,}108 \\ 0{,}050 \\ 0{,}198 \\ 0{,}669 \end{Bmatrix} \times 5{,}669 \times 10^{-8} = 1{,}825 \cdot 10^{-8}$$

Die mittlere Geschwindigkeit v_m beträgt $\frac{67{,}5 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}}{42{,}4\ \text{Sek.}} = 1{,}59 \cdot 10^{-4}$ cmsek^{-1}

Wir erhalten daher für

$$P^2 = 3{,}677 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}^2 \quad \text{und für}$$
$$P = 2{,}42 \cdot 10^{-5}\ \text{cm},$$

damit sind alle Faktoren, welche zur Berechnung von N mit der Einsteinschen Formel nötig sind, bestimmt.

Wir bekommen also für den ersten Teil der Formel:

$$\frac{R\,T}{3 \cdot \pi \cdot \eta} = \frac{8{,}31 \cdot 293 \cdot 10^7}{3 \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}0101} = 2{,}557 \cdot 10^{11}$$

und für den zweiten Teil

$$\frac{1}{P\,a^{(1)}} = \frac{1}{1 \cdot 825 \cdot 2{,}42 \cdot 10^{-13}} = 2{,}26 \cdot 10^{12},$$

woraus sich ergibt: $N = 2{,}557 \cdot 2{,}26 \cdot 10^{23} = 5{,}785 \cdot 10^{23}$.

Die so gefundene Anzahl der im Grammolekül einer nicht dissocierten Lösung enthaltenen Moleküle erfährt aber noch eine kleine Änderung, denn bei der Berechnung von N wurde bei der Anwendung der Stokesschen Formel vorausgesetzt, es handle sich um eine starre Kugel, die sich in einem zähen Medium unter dem Einfluss der Schwere zu Boden senke.

Da es sich aber bei unseren Beobachtungen um die Bewegung eines Quecksilbertröpfchens, also einer flüssigen Kugel, in Wasser handelt und nach W. Rybczynski die Geschwindigkeit einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium eine andere ist als die einer starren, so müssen wir den bei der Berechnung von P verwendeten Wert für v ersetzen durch denjenigen, den uns Rybczynski angibt in Gleichung 14 seiner Arbeit „über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium" auf Seite 44, Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau 1911:

$$U = \frac{2}{9} \frac{\sigma - \sigma'}{u'} g \cdot a^2 \cdot \frac{3\lambda + 3}{3\lambda + 2},$$

wobei U die Geschwindigkeit, σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, λ eine Abkürzung von $\frac{u}{u'}$ dem Verhältnis der Viskositäten und a den Radius der Kugel bedeutet; die gestrichenen Buchstaben sind auf die suspendierende Flüssigkeit bezogen. Die Viskosität des Wassers bei 20° beträgt 0,0101, diejenige des Quecksilbers 0,01589, daraus berechnet sich

$$\lambda = \frac{0{,}01589}{0{,}0101} = 1{,}573; \qquad 3\lambda = 4{,}719$$

$$\frac{3\lambda + 3}{3\lambda + 2} = \frac{4{,}719 + 3}{4{,}719 + 2} = \frac{7{,}719}{6{,}719} = 1{,}148.$$

Eine starre Kugel, wo λ unendlich gross wird, bewegt sich also im allgemeinen am langsamsten. Unsere Berechnungen wurden durchgeführt, als ob es sich um eine starre Kugel unter dem Einfluss der Schwere handelte, folglich sind die beobachteten Werte für v zu gross.

Es würde sich also P berechnen:

$$P'^2 = \frac{g}{2} \cdot \frac{\eta}{(\varrho - \varrho_0) g} \cdot v \cdot \frac{1}{1{,}148}, \quad \text{also für} \quad \eta = 0{,}0101$$

$$P^2 = \frac{3{,}677}{1{,}148} \cdot v. \qquad \text{und } \varrho[Hg] = 13{,}596$$

Der für P gefundene Wert müsste also mit dem Faktor:

$$\frac{1}{\sqrt{1{,}148}} = \frac{1}{1{,}071} = 0{,}93$$

oder die Zahl N mit dem Faktor $\sqrt{1{,}148} = 1{,}071$ multipliziert werden. Wir finden also für unsern Fall Nr. 1

$$N = 5{,}785 \cdot 10^{23}\, 1{,}071 = \mathbf{6{,}2 \cdot 10^{23}}.$$

Die so gefundene Anzahl N hat aber nur Gültigkeit unter der Voraussetzung, dass das Quecksilbertröpfchen sich frei im Wasser bewegen kann, d. h. dass es nicht beeinflusst wird durch die Anwesenheit einer in der Nähe sich befindenden Wand. Nach H. A. Lorentz (Abhandlungen über theoretische Physik II, S. 23) erleidet nämlich eine Kugel, die sich in einem zähen Medium parallel einer ebenen Wand bewegt, einen Widerstand in der Richtung der Bewegung, der im Verhältnis

$$1 : \left(1 + \frac{9}{8}\frac{R}{a}\right) \text{ bezw. } \left(1 + \frac{9}{16}\frac{R}{a}\right)$$

vergrössert wird, wobei R den Radius der Kugel und a ihren Abstand von der Wand bezeichnet.

J. Stokes, Krakau, der die Erwägungen von Lorentz weiterführte und höhere Potenzen von $R : a$ (bis zum 4. Grade) in Betracht zog, insbesondere zu dem Zwecke, um zu untersuchen, ob nicht auch Kräfte in normaler Richtung oder Drehungsmomente auftreten, kam zu dem Resultat, dass die Kugel einen Widerstand erfährt, der im Verhältnis

$$1 : \left[\frac{1}{1 - \frac{9}{16}\frac{R}{a}} - \left(\frac{R}{2a}\right)^3\left(1 + \frac{9R}{16a}\right)\right]$$

bei Berücksichtigung vierter Potenzen von $R : a$ vergrössert wird; dass in der Richtung senkrecht zur Wand dagegen keine Kräfte auf die Kugel wirken, und dass kein Drehungsmoment auftritt.

Wenn also das Quecksilbertröpfchen in der Zählkammer zu Boden sinkt, so setzt sich der treibenden Schwerkraft G nicht nur die innere Reibung des Wassers entgegen, sondern ein weiterer Widerstand η_1, der durch die Gegenwart einer nahen Wand bedingt ist. Den gesamten Widerstand η', den der Quecksilbertropfen beim Fallen erleidet, können wir ausdrücken durch die Gleichung:

$$\eta' = \eta + \eta_1 = \eta\left[1 + \frac{9}{8}\frac{P}{a}\right].$$

Setzen wir diesen Wert in der Stokesschen Gleichung ein, so findet man:

$$P^2 = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta\left[1 + \frac{9}{8}\frac{P}{a}\right]}{(\varrho - \varrho_0)\, g} v$$

$$= \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta\,(8a + 9P)}{(\varrho - \varrho_0)\, 8ag} v$$

$$P^2 = \frac{9 \cdot 9 \cdot \eta \cdot v}{16\,(\varrho - \varrho_0)\, g a} P + \frac{9 \cdot 8 \eta}{16\,(\varrho - \varrho_0)\, g} v$$

$$P = 2{,}068 \cdot \frac{v}{a} \mp \sqrt{\left(\frac{2{,}068}{a} v\right)^2 + 3{,}677\, v.}$$

Die Tiefe der Zählkammer beträgt 0,01 cm; a hat also im Maximum eine Länge von 0,005 cm; setzen wir diesen Wert in obige Gleichung ein, so finden wir:

$$P = \frac{2{,}068 \cdot 1{,}59}{5} \cdot 10^{-7} \mp \sqrt{(0{,}66 \cdot 10^{-7})^2 + 3{,}677 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-10}}$$

$$P_1 = -2{,}41 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}, \quad P_2 = 2{,}4245 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}.$$

Bei der Berechnung des Radius ohne Berücksichtigung der in der Nähe sich befindenden Wand hatte man gefunden

$$P = 2{,}4179 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}.$$

Aber auch auf Δ muss die Anwesenheit einer benachbarten Wand einen Einfluss ausüben; denn hier wird die Kraft, welche die Brownsche Molekularbewegung verursacht, nicht in vollem Masse zur Geltung kommen können, sondern eine Hemmung erfahren.

Die die Brownsche Molekularbewegung hervorrufende Kraft muss also in Wirklichkeit grösser sein als diejenige, welche die abgelesene Verschiebung Δ des Quecksilbertröpfchens erzeugt. Wir erhalten ihren wahren Wert, indem wir unter Anwendung der Lorentzschen Beziehung die durch Ablesung gefundenen Zahlen mit dem Faktor

$$\left(1 + \frac{9}{8}\frac{R}{a}\right)$$

multiplizieren.

Bezeichnet man die wirkliche Verschiebung, die sich an einem im unbegrenzten Medium befindlichen Quecksilbertröpfchen in der Richtung der x-Achse geltend machen würde mit Δ', so hat man

$$\Delta' = \Delta\left(\frac{8a + 9R}{8a}\right).$$

Denselben Einfluss übt eine benachbarte Wand selbstverständlich auch auf τ aus, man erhält für

$$\tau' = \tau\left(\frac{8a + 9R}{8a}\right).$$

Setzt man alle diese 3 Werte in der Einsteinschen Formel ein, so hat man

$$N = \frac{RT}{3\pi\eta} \frac{\tau}{\Delta^2 P} \frac{8a}{(8a + 9P')}\Bigg).$$

Da aber P im Vergleich zu a verschwindend klein ist, so ist der Faktor $\frac{8a}{8a + 9P'}$ nur ganz wenig kleiner als 1.

Wir sehen also, dass der Lorentzsche Faktor bei der Berechnung von P nach der Stokschen Regel, und bei der Bestimmung von Δ und τ einen so geringen Einfluss ausübt, dass er ruhig vernachlässigt werden kann.

Allerdings stellen die eben angeführten Zahlen ein Minimum der Beeinflussung dar für die Annahme, das Quecksilberkügelchen bewege sich genau in der Mitte zwischen den beiden parallelen Ebenen, welche die Zählkammer begrenzen, was selbstverständlich nie der Fall ist; aber auch wenn wir a um das 10—20fache kleiner annehmen, so ist die Beeinflussung der 3 von ihm abhängigen Grössen eine so kleine, dass wir sie ohne merklichen Fehler zu begehen ausser Acht lassen dürfen.

Die Tabelle auf folgender Seite gibt eine Zusammenstellung einiger Ablesungen der Brownschen Molekularbewegung, die genau so ausgerechnet wurden wie das im vorigen angeführte Beispiel.

Anmerkung:

Wenn sich das Hg-Tröpfchen nur unter dem Einfluss der Schwerkraft befände, d. h. wenn es nicht dazu noch die Brownschen Bewegungen ausführte, so würde es in (unserm) Fall 1. die einzelnen Fallhöhen mit einer Geschwindigkeit (v) von $1{,}59 \cdot 10^{-4}$ cmsek durchlaufen. In Wirklichkeit aber ist die Geschwindigkeit (v_ν), wie aus der Verschiedenheit der einzelnen beobachteten ($\tau - \tau_n$) hervorgeht, während der Strecke (h) eine verschiedene; wir erhalten sie, indem wir setzen: $v_\nu = \frac{h}{\tau_\nu}$

$v_1 = 1{,}56 \cdot 10^{-4}$ cmsek^{-1}		$v_5 = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ cmsek^{-1}	
$v_2 = 1{,}56$ „	„	$v_6 = 1{,}63$ „	„
$v_3 = 1{,}78$ „	„	$v_7 = 2{,}08$ „	„
$v_4 = 2{,}08$ „	„	$v_9 = 1{,}56$ „	„

Der in der Zeit τ durchlaufene Weg ist also

$$h_\nu = \frac{h}{v} \cdot v_\nu .$$

Bezeichnet man die maximale Verschiebung, die als Ausdruck der Brownschen Bewegung, sei es durch eine Vergrösserung, sei es durch eine Verlangsamung der Fallgeschwindigkeit in der Zeit τ entsteht mit Δ_z, so erhält man dieses, indem man die Differenz von je zwei auf einanderfolgenden Werten für h_ν bildet:

$$\Delta_{z\nu} = h_\nu - h_{\nu+1} = \frac{h}{v}\left(v_\nu - v_{\nu+1}\right).$$

Bei der Berechnung der Zahl N aus dieser mittleren Verschiebung wurde in Fall 1. die Zahl $9 \cdot 5 \cdot 10^{23}$ gefunden; auch bei den übrigen Beispielen wurden überall grössere Werte berechnet als aus der Bestimmung der horizontalen Abweichungen sich ergaben. Die Ursache dürfte wohl in einer Ungenauigkeit der Bestimmung der Zeiten $\tau_1 \ldots \tau_n$ liegen, denn es können dabei 3 Beobachtungsfehler enstehen: 1. bei der Ablesung des Durchtrittes des Hg-Tröpfchens durch den Skalateil, 2. bei der Mitteilung der beobachteten Abweichung an den 2. Beobachter, 3. bei der Notierung der Zahl auf dem sich bewegenden Papierstreifen des Sphygmographen. — Diese 3 Beobachtungsfehler bedingen einen Ausgleich der Zeiten τ_ν unter sich, wodurch die einzelnen Δ_z zu klein werden und die Zahl N einen zu grossen Wert erhält. Dazu kommen noch die Schleifenbahnen.

	Auf dem Sphygmographen notierte Zahlen	Das Quadrat ihrer Differenzen Δ_ν^2 Skalateile	Zugehörige Zeiten τ_ν Sek.	Mittlere Geschwindigkeit des Hg-tröpfchens v_m 10^{-4} cmsek^{-1}	$\alpha^{(0)}$ 10^{-8} cm^{2}sek^{-1}	$\alpha^{(1)}$ 10^{-8} cm^{2}sek^{-1}	P 10^{-5} cm	N mit Berücksichtigung der Faktors von Rybczinsky und unter Vernachlässigung des Lorentzschen Faktors
Fall 1	2,0 1,8 3,2 3,8 4,8 5,2 2,8 3,2 4,2 2,4	0,04 1,96 0,36 1,00 0,16 5,76 0,16 1,00 3,24	4,8 4,8 4,2 3,6 6,0 4,6 3,6 6,0 4,8	1,59	1,85	1,825	3,42	**6,2 · 10^{23}**
Fall 2	1,2 2,1 2,2 2,5 3,2 4,2	0,81 0,01 0,09 0,49 1,00	1,6 1,8 2,2 1,6 3,2	3,60	1,33	1,35	3,64	**5,6 · 10^{23}**
Fall 3	2,0 2,8 3,2 4,2 3,7 2,5 3,2 2,8 4,0 3,0	0,64 0,16 1,00 0,25 1,44 0,49 0,16 1,44 1,00	2,0 2,2 2,0 2,0 5,0 6,0 5,0 3,0 3,0	2,24	1,40	1,46	2,87	**6,5 · 10^{23}**
Fall 4	0,0 0,5 1,0 1,8 1,2 1,0 1,7 2,5 2,2 3,2 4,5	0,25 0,25 0,64 0,36 0,04 0,49 0,64 0,09 1,00 1,69	2,6 1,2 3,6 2,8 3,0 3,0 3,4 1,8 2,0 2,0	2,95	1,34	1,42	3,295	**5,9 · 10^{23}**
Fall 5	1,8 1,2 0,5 1,2 3,0 3,2 3,5 4,5 5,0 5,5	0,36 0,49 0,49 3,24 0,04 0,09 1,00 0,25 0,25	2,2 2,8 3,2 1,8 3,0 3,8 2,8 4,8 2,2	2,54	1,79	1,73	3,05	**5,2 · 10^{23}**

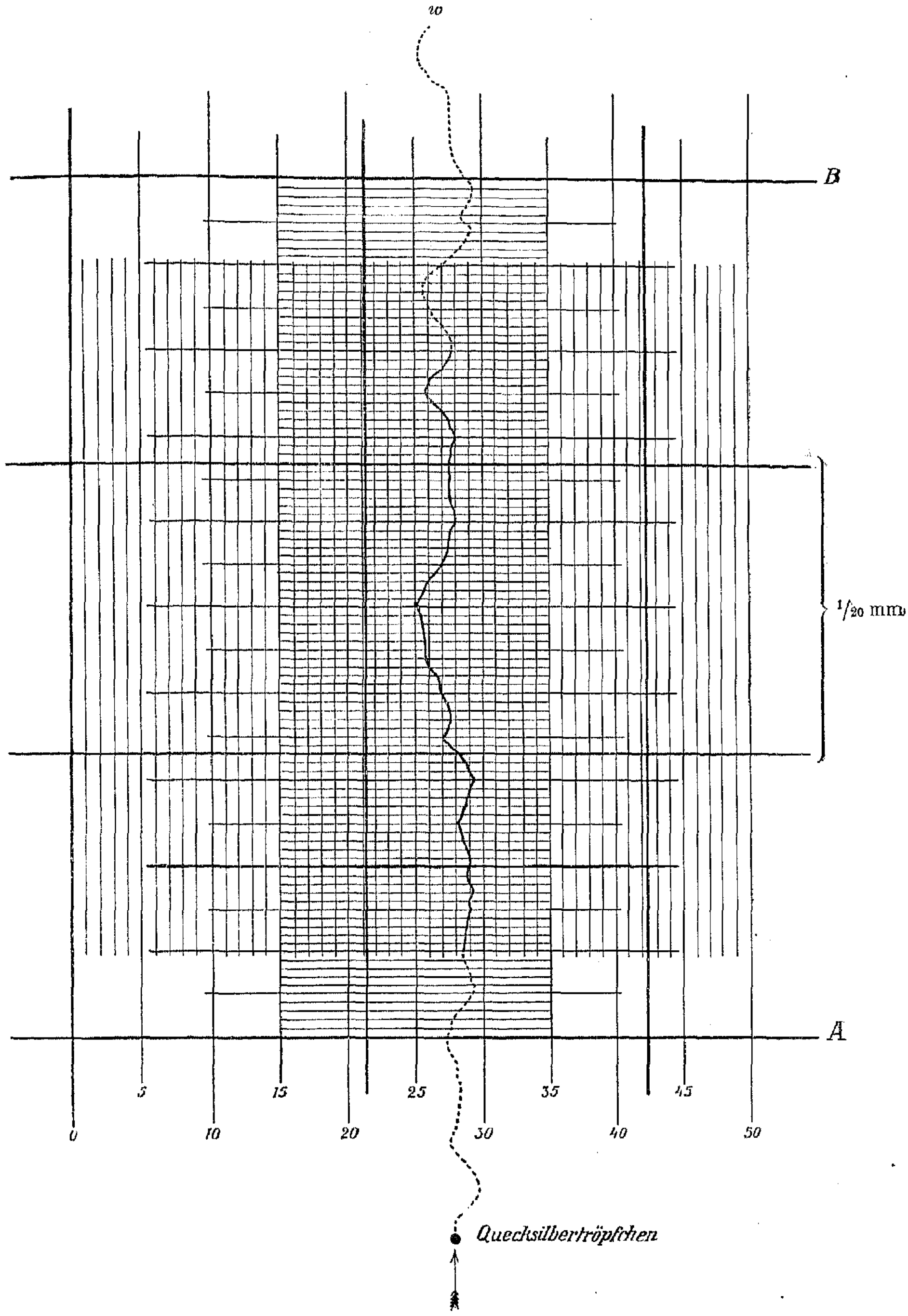

Fig. 2.

Die ausgezogene Kurve bedeutet den Weg des Hg-Kügelchens, soweit die Ablesungen gemacht werden. — Stark ausgezogen: Netzteilung der Zählkammer, schwach ausgezogen diejenige des Okularnetzmikrometers.

Eine einfachere Versuchsanordnung, die wir früher angewendet haben, die aber etwas unzuverlässigere Resultate gibt, weil die Zeiten, welche verfliessen, bis die seitliche Ablenkung sich vollzogen hat, nicht einzeln bestimmt werden können, besteht darin, dass man sich einfach die Zeit t markiert, die verstreicht, bis das Quecksilberkügelchen vom Skalateil A bis B empor gestiegen ist (Fig. 2). Die seitlichen Ablenkungen werden gleich bestimmt wie bei der vorigen Versuchsanordnung. Für die zugehörigen Zeiten wird ein Mittelwert angenommen, den man erhält, indem man die Zeit t durch die Anzahl der Skalateile dividiert. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Zahlen wurden auf diese Weise bestimmt.

	Mittlere Geschwindigkeit des *Hg*-Tröpfchens v_m 10^{-4} cmsek^{-1}	Arithmetisches Mittel der mittlern Verschiebung im Sinne der x-Achse Δ_m^2 10^{-8} cm^2	Durchmesser des *Hg*-Kügelchens P 10^{-5} cm	Arithmetisches Mittel der zu Δ gehörigen Zeiten τ Sek.	Anzahl der im Grammmolekül enthaltenen Moleküle N
1	2,020	6,90	2,72	3,68	$5{,}37 \cdot 10^{23}$
2	2,798	4,46	3,20	2,68	$5{,}16 \cdot 10^{23}$
3	0,769	33,69	1,68	9,75	$4{,}71 \cdot 10^{23}$
4	1,172	13,28	2,07	6,40	$6{,}36 \cdot 10^{23}$
5	1,042	12,77	1,96	7,2	$7{,}89 \cdot 10^{23}$
6	1,095	13,27	2,00	6,85	$7{,}09 \cdot 10^{23}$
7	1,000	13,40	1,92	7,5	$8{,}00 \cdot 10^{23}$
8	1,66	8,912	2,47	4,5	$5{,}59 \cdot 10^{23}$

Arithmetisches Mittel **6,24** $\cdot 10^{23}$

2 *Hg*-Tröpfchen durch Kohäsion mit einander verbunden ergaben folgende Zahlen:

0,802	11,97	1,72	9,35	$12{,}46 \cdot 10^{23}$

Bei der in Fig. 2 eingezeichneten Ablesung Nr. 8 haben sich folgende Zahlen ergeben:

	Differenz der Quadrate
28,5	
29,0	0,25
29,0	0,00
28,2	0,64
29,2	1,00
27,0	4,84
27,0	0,00
25,8	1,44
25,2	0,36
27,0	3,24
28,0	1,00
27,5	0,25
28,0	0,25
25,8	4,84
27,8	4,00

$$t = 90 \text{ Sek.}$$
$$\tau = \frac{90}{20} = 4{,}5 \text{ Sek.}$$
$$v_m = \frac{1}{90} \cdot \frac{3}{200} = 1{,}66 \cdot 10^{-4} \text{ cmsek}^{-1}$$
$$P^2 = 1{,}666 \cdot 3{,}677 \cdot 10^{-10}$$
$$\text{P} = 2{,}47 \cdot 10^{-5}$$
$$\frac{\tau}{P\varDelta^2} = 2{,}04 \cdot 10^{12}$$

$$22{,}11 \; : 14 = 1{,}572 \times 5{,}6689 \cdot 10^{-8} = 8{,}9115 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 = \varDelta^{-2}$$
$$N = 2{,}557 \cdot 10^{11} \times 2{,}04 \cdot 10^{12} \times 1{,}07 = \mathbf{5{,}59 \cdot 10^{23}}$$

Bei beiden Versuchsanordnungen beobachteten wir je nur eine einzige Kugel und nur während einer kurzen Zeit, aber wir kennen sehr genau ihre Form, die infolge der Oberflächenspannung absolute Kugelgestalt haben muss, ferner das spezifische Gewicht und die Viskositätsverhältnisse. Die Beobachtung eines einzelnen Kügelchens über kurze Zeit muss aber trotz alledem während einer sehr kurzen Beobachtungszeit bei der Ausrechnung auf dieser Basis ziemlich ungleiche Resultate geben, weil die zufälligen Bewegungsformen nicht ausgeglichen werden, resp. weil zufällige Abweichungen nicht ausgeglichen werden.

Die statistische Ausgleichung und mit ihr eine zuverlässige Zahl für die Grösse des Moleküls kann sich folglich erst ergeben auf Grund einer grossen Zahl von genauen Einzelbeobachtungen.

Als arithmetisches Mittel sämtlicher ausgeführter Beobachtungen ergab sich für N ein Mittelwert von $\mathbf{6{,}1 \cdot 10^{23}}$.

Wenn wir diesen Wert mit den Zahlen, die Perrin und Einstein mit Hülfe der Brownschen Bewegung 1. aus der Verteilung einer gleichförmigen Suspension ($7{,}05 \cdot 10^{23}$), 2. aus der mittlern Verschiebung in einer gegebenen Zeit ($7{,}15 \cdot 10^{23}$) und 3. aus der mittlern Rotation in einer gegebenen Zeit ($6{,}5 \cdot 10^{23}$) vergleichen, so können wir eine vollkommen befriedigende Übereinstimmung konstatieren. Dieselbe wird noch besser, wenn wir einerseits berücksichtigen, dass es sich bei unserem Werte für die Konstante Avogadros um eine untere Grenze handeln muss; denn infolge der ziemlich intensiven und immer mehrere Minuten dauernden Belichtung wird die Temperatur und die Viskosität zu Gunsten einer Vergrösserung der Zahl N verändert, trotzdem wir nur diffuses Himmelslicht von Norden verwendet haben; anderseits scheinen aber auch die neuesten Resultate von Perrin[1]) immer noch etwas zu hoch sein; denn die Perrinschen Kügelchen, die er in seiner homogenen Suspension verwendet, entstehen dadurch, dass er in Wasser unlösliche Substanzen, das Gummigutti und den Mastix mit Methylalkohol behandelt, welcher etwa $^4/_5$ der Masse löst. Diese klare alkoholische Lösung verwandelt er durch Verdünnen mit Wasser in eine gelbe undurchsichtige Emulsion; das schwach alkoholische Wasser wird durch Zentrifugieren entfernt. Es ergibt sich nun klar, dass sich ein Teil der gelösten Masse beim Wasserzusatz gelatinartig ausscheidet, ein anderer Teil wird zu Kügelchen. Diese Kügelchen erstarren aber sicher bevor aller Alkohol entwichen ist; sie sind also effektiv etwas grösser als wenn die Masse kompakt wäre. Dieser Fehler mag sehr klein sein, aber er macht die Zahl N doch etwas zu gross.

Eine weitere Möglichkeit zur Kontrolle des von uns gefundenen Wertes für N gibt uns die Ladung des Elektrizitätsatoms an die Hand. Nachdem Townsend im Jahre 1900 die Unveränderlichkeit der atomaren Ladung bewiesen hat, sind in den folgenden Jahren sehr genaue Messungen für dieselbe gemacht worden. So hat Ehrenhaft für die Ladung des Elektron im C. G. S. $4{,}6 \cdot 10^{-10}$, de Broglie $4{,}5 \cdot 10^{-10}$, Rutherfords $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ gefunden. — Berechnen wir nun auf Grund unseres Wertes für $N = 6{,}1$ die Ladung des Elektrons, so finden wir:

$$Ne = 29 \cdot 10^{13}\,;\; e = \frac{29 \cdot 10^{13}}{6{,}1 \cdot 10^{23}} = \mathbf{4{,}75 \cdot 10^{-10}}.$$

[1]) Während der Drucklegung wurde mir eine ganz neue Publikation von Perrin bekannt, in der er für die Konstante von Avogadro statt $7{,}05 \cdot 10^{23}$ $\mathbf{6{,}8 \cdot 10^{23}}$ findet. Comptes rendus.