

11. *Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes;*
von A. Einstein.

Smoluchowski hat in einer wichtigen theoretischen Arbeit¹⁾ gezeigt, daß die Opaleszenz bei Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Zustandes sowie die Opaleszenz bei Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Mischungsverhältnisses und der kritischen Temperatur vom Standpunkte der Molekulartheorie der Wärme aus in einfacher Weise erklärt werden kann. Jene Erklärung beruht auf folgender allgemeiner Folgerung aus Boltzmanns Entropie — Wahrscheinlichkeitsprinzip: Ein nach außen abgeschlossenes physikalisches System durchläuft im Laufe unendlich langer Zeit alle Zustände, welche mit dem (konstanten) Wert seiner Energie vereinbar sind. Die statistische Wahrscheinlichkeit eines Zustandes ist hierbei aber nur dann merklich von Null verschieden, wenn die Arbeit, die man nach der Thermodynamik zur Erzeugung des Zustandes aus dem Zustande idealen thermodynamischen Gleichgewichtes aufwenden müßte, von derselben Größenordnung ist, wie die kinetische Energie eines einatomigen Gasmoleküls bei der betreffenden Temperatur.

Wenn eine derart kleine Arbeit genügt, um in Flüssigkeitsräumen von der Größenordnung eines Wellenlängen kubus eine von der mittleren Dichte der Flüssigkeit merklich abweichende Dichte bzw. ein von dem mittleren merklich abweichendes Mischungsverhältnis herbeizuführen, so muß also offenbar die Erscheinung der Opaleszenz (Tyndallphänomen) auftreten. Smoluchowski zeigte, daß diese Bedingung in der Nähe der kritischen Zustände tatsächlich erfüllt ist; er hat aber keine exakte Berechnung der Menge des durch Opaleszenz seitlich abgegebenen Lichtes gegeben. Diese Lücke soll im folgenden ausgefüllt werden.

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 25. p. 205—226. 1908.

§ 1. Allgemeines über das Boltzmannsche Prinzip.

Das Boltzmannsche Prinzip kann durch die Gleichung

$$(1) \quad S = \frac{R}{N} \lg W + \text{konst.}$$

formuliert werden. Hierbei bedeutet

R die Gaskonstante,

N die Zahl der Moleküle in einem Grammmolekül,

S die Entropie,

W ist die Größe, welche als die „Wahrscheinlichkeit“ desjenigen Zustandes bezeichnet zu werden pflegt, welchem der Entropiewert S zukommt.

Gewöhnlich wird W gleichgesetzt der Anzahl der möglichen verschiedenen Arten (Komplexionen), in welchen der ins Auge gefaßte, durch die beobachtbaren Parameter eines Systems im Sinne einer Molekulartheorie unvollständig definierte Zustand realisiert gedacht werden kann. Um W berechnen zu können, braucht man eine *vollständige* Theorie (etwa eine vollständige molekular-mechanische Theorie) des ins Auge gefaßten Systems. Deshalb erscheint es fraglich, ob bei dieser Art der Auffassung dem Boltzmannschen Prinzip *allein*, d. h. ohne eine *vollständige* molekular-mechanische oder sonstige die Elementarvorgänge vollständig darstellende Theorie (Elementartheorie) irgend ein Sinn zukommt. Gleichung (1) erscheint ohne Beigabe einer Elementartheorie oder — wie man es auch wohl ausdrücken kann — vom phänomenologischen Standpunkt aus betrachtet inhaltlos.

Das Boltzmannsche Prinzip erhält jedoch einen Inhalt unabhängig von jeder Elementartheorie, wenn man aus der Molekularkinetik den Satz annimmt und verallgemeinert, daß die Nichtumkehrbarkeit der physikalischen Vorgänge nur eine scheinbare sei.

Es sei nämlich der Zustand eines Systems in phänomenologischem Sinne bestimmt durch die prinzipiell beobachtbaren Variablen $\lambda_1 \dots \lambda_n$. Jedem Zustand Z entspricht eine Kombination von Werten dieser Variablen. Ist das System nach außen abgeschlossen, so ist die Energie — und zwar im allgemeinen außer dieser keine andere Funktion der Variablen — unveränderlich. Wir denken uns alle mit dem Energie-

wert des Systems vereinbarten Zustände des Systems und bezeichnen sie mit $Z_1 \dots Z_l$. Wenn die Nichtumkehrbarkeit der Vorgänge keine prinzipielle ist, so werden diese Zustände $Z_1 \dots Z_l$ im Laufe der Zeit immer wieder vom System durchlaufen werden. Unter dieser Annahme kann man in folgendem Sinne von der Wahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände sprechen. Denkt man sich das System eine ungeheuer lange Zeit Θ hindurch beobachtet und den Bruchteil τ_1 der Zeit Θ ermittelt, in welchem das System den Zustand Z_1 hat, so ist τ_1/Θ die Wahrscheinlichkeit des Zustandes Z_1 . Analoges gilt für die Wahrscheinlichkeit der übrigen Zustände Z . Wir haben nach Boltzmann die scheinbare Nichtumkehrbarkeit darauf zurückzuführen, daß die Zustände von verschiedener Wahrscheinlichkeit sind, und daß das System wahrscheinlich Zustände größerer Wahrscheinlichkeit annimmt, wenn es sich gerade in einem Zustande relativ geringer Wahrscheinlichkeit befindet. Das scheinbar vollkommen Gesetzmäßige nichtumkehrbarer Vorgänge ist darauf zurückzuführen, daß die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustände Z von *verschiedener Größenordnung* sind, so daß von allen an einen bestimmten Zustand Z angrenzenden Zuständen *einer* wegen seiner gegenüber den anderen ungeheuren Wahrscheinlichkeit praktisch immer auf den erstgenannten Zustand folgen wird.

Die soeben fortgesetzte Wahrscheinlichkeit, zu deren Definition es keiner Elementartheorie bedarf, ist es, welche mit der Entropie in der durch Gleichung (1) ausgedrückten Beziehung steht. Daß Gleichung (1) für die so definierte Wahrscheinlichkeit wirklich gelten muß, ist leicht einzusehen. Die Entropie ist nämlich eine Funktion, welche (innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Thermodynamik) bei keinem Vorgange abnimmt, bei welchem das System ein isoliertes ist. Es gibt noch andere Funktionen, welche diese Eigenschaft haben; alle aber sind, falls die Energie E die einzige zeitlich invariante Funktion des Systems ist, von der Form $\varphi(S, E)$, wobei $\partial\varphi/\partial S$ stets positiv ist. Da die Wahrscheinlichkeit W ebenfalls eine bei keinem Prozesse abnehmende Funktion ist, so ist auch W eine Funktion von S und E allein, oder — wenn nur Zustände derselben Energie verglichen werden — eine Funktion von S allein. Daß die zwischen S und W in Gleichung (1)

gegebene Beziehung die einzig mögliche ist, kann bekanntlich aus dem Satze abgeleitet werden, daß die Entropie eines aus Teilsystemen bestehenden Gesamtsystems gleich ist der Summe der Entropien der Teilsysteme. So kann Gleichung (1) für alle Zustände Z bewiesen werden, die zu demselben Wert der Energie gehören.

Dieser Auffassung des Boltzmannschen Prinzipes steht zunächst folgender Einwand entgegen. Man kann nicht von der statistischen Wahrscheinlichkeit eines *Zustandes*, sondern nur von der eines *Zustandsgebietes* reden. Ein solches ist definiert durch einen Teil g der „Energiefläche“ $E(\lambda_1 \dots \lambda_n) = 0$. W sinkt offenbar mit der Größe des gewählten Teiles der Energiefläche zu Null herab. Hierdurch würde Gleichung (1) durchaus bedeutungslos, wenn die Beziehung zwischen S und W nicht von ganz besonderer Art wäre. Es tritt nämlich in (1) $\lg W$ mit dem sehr kleinen Faktor R/N multipliziert auf. Denkt man sich W für ein so großes Gebiet G_w ermittelt, daß dessen Abmessungen etwa an der Grenze des Wahrnehmbaren liegen, so wird $\lg W$ einen bestimmten Wert haben. Wird das Gebiet etwa e^{10} mal verkleinert, so wird die rechte Seite nur um die verschwindend kleine Größe $10(R/N)$ wegen der Verminderung der Gebietsgröße verkleinert. Wenn daher die Abmessungen des Gebietes zwar klein gewählt werden gegenüber beobachtbaren Abmessungen, aber doch so groß, daß $R/N \lg G_w/G$ numerisch von vernachlässigbarer Größe ist, so hat Gleichung (1) einen genügend genauen Inhalt.

Es wurde bisher angenommen, daß $\lambda_1 \dots \lambda_n$ den Zustand des betrachteten Systems im phänomenologischen Sinne *vollständig* bestimmen. Gleichung (1) behält ihre Bedeutung aber auch ungeschmälert bei, wenn wir nach der Wahrscheinlichkeit eines im phänomenologischen Sinne unvollständig bestimmten Zustandes fragen. Fragen wir nämlich nach der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, der durch bestimmte Werte von $\lambda_1 \dots \lambda_\nu$ definiert ist (wobei $\nu < n$), während wir die Werte von $\lambda_\nu \dots \lambda_n$ unbestimmt lassen. Unter allen Zuständen mit den Werten $\lambda_1 \dots \lambda_\nu$ werden diejenigen Werte von $\lambda_\nu \dots \lambda_n$ weitaus die häufigsten sein, welche die Entropie des Systems bei konstantem $\lambda_1 \dots \lambda_\nu$ zu einem Maximum machen. Zwischen diesem Maximalwerte der Energie und

der Wahrscheinlichkeit *dieses* Zustandes wird in diesem Falle Gleichung (1) bestehen.

§ 2. Über die Abweichungen von einem Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes.

Wir wollen nun aus Gleichung (1) Schlüsse ziehen über den Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Eigenschaften eines Systems und dessen statistischen Eigenschaften. Gleichung (1) liefert unmittelbar die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, wenn die Entropie desselben gegeben ist. Wir haben jedoch gesehen, daß diese Beziehung keine exakte ist; es kann vielmehr bei bekanntem S nur die Größenordnung der Wahrscheinlichkeit W des betreffenden Zustandes ermittelt werden. Trotzdem aber können aus (1) genaue Beziehungen über das statistische Verhalten eines Systems abgeleitet werden, und zwar in dem Falle, daß der Bereich der Zustandsvariablen, für welchen W in Betracht kommende Werte hat, als unendlich klein angesehen werden kann.

Aus Gleichung (1) folgt

$$W = \text{konst. } e^{\frac{N}{R} S}.$$

Diese Gleichung gilt der Größenordnung nach, wenn man jedem Zustand Z ein kleines Gebiet, von der Größenordnung wahrnehmbarer Gebiete, zuordnet. Die Konstante bestimmt sich der Größenordnung nach durch die Erwägung, daß W für den Zustand des Entropiemaximums (Entropie S_0) von der Größenordnung Eins ist, so daß man der Größenordnung nach hat

$$W = e^{\frac{N}{R} (S - S_0)}.$$

Daraus ist zu folgern, daß die Wahrscheinlichkeit dW dafür, daß die Größen $\lambda_1 \dots \lambda_n$ zwischen λ_1 und $\lambda_1 + d\lambda_1 \dots \lambda_n$ und $\lambda_n + d\lambda_n$ liegen, der Größenordnung nach gegeben ist durch die Gleichung¹⁾

$$dW = e^{\frac{N}{R} (S - S_0)} \cdot d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

1) Wir wollen annehmen, daß Gebiete von Ausdehnungen beobachtbarer Größe in den λ endlich ausgedehnt sind.

und zwar in dem Falle, daß das System durch die $\lambda_1 \dots \lambda_n$ (in phänomenologischem Sinne) nur unvollständig bestimmt ist.¹⁾ Genau genommen unterscheidet sich dW von dem gegebenen Ausdruck noch durch einen Faktor f , so daß zu setzen ist

$$dW = e^{\frac{N}{R}(S-S_0)} \cdot f \cdot d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

Dabei wird f eine Funktion von $\lambda_1 \dots \lambda_n$ und von solcher Größenordnung sein, daß es die Größenordnung des Faktors auf der rechten Seite nicht beeinträchtigt.²⁾

Wir bilden nun dW für die unmittelbare Umgebung eines Entropiemaximums. Es ist, falls die Taylorsche Entwicklung in dem in Betracht kommenden Bereich konvergiert, zu setzen

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum \sum s_{\mu\nu} \lambda_\mu \lambda_\nu + \dots$$

$$f = f_0 + \sum \lambda_\nu \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_\nu} \right) + \dots$$

falls für den Zustand des Entropiemaximums $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots \lambda_n = 0$ ist. Die Doppelsumme im Ausdruck für S ist, weil es sich um ein Entropiemaximum handelt, wesentlich positiv. Man kann daher statt der λ neue Variable einführen, so daß sich jene Doppelsumme in eine einfache Summe verwandelt, in der nur die Quadrate der wieder mit λ bezeichneten neuen Variablen auftreten. Man erhält

$$dW = \text{konst.} \cdot e^{-\frac{N}{2R} \sum s_\nu \lambda_\nu^2 + \dots} \cdot \left[f_0 + \sum \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_\nu} \lambda_\nu \right) \right] d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

Die im Exponenten auftretenden Glieder erscheinen mit der sehr großen Zahl N/R multipliziert. Deshalb wird der Exponentialfaktor im allgemeinen bereits für solche Werte der λ praktisch verschwinden, die wegen ihrer Kleinheit keinen vom Zustand thermodynamischen Gleichgewichtes irgendwie erheblich abweichenden Zuständen des Systems entsprechen. Für

1) Im anderen Falle wäre die Mannigfaltigkeit der möglichen Zustände wegen des Energieprinzipes nur $(n-1)$ dimensional.

2) Über die Größenordnung der Ableitungen der Funktion f nach den λ wissen wir nichts. Wir wollen aber im folgenden annehmen, daß die Ableitungen von f der Größenordnung nach der Funktion f selbst gleich sind.

derartig kleine Werte λ wird man stets den Faktor f durch denjenigen Wert f_0 ersetzen können, den er im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes hat. In allen diesen Fällen, in denen die Variablen nur wenig von ihren dem idealen thermischen Gleichgewicht entsprechenden Werten abweichen, kann also die Formel durch

$$(2) \quad dW = \text{konst.} \cdot e^{-\frac{N}{R}(S-S_0)} \cdot d\lambda_1 \dots d\lambda_n$$

ersetzt werden.

Für derart kleine Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, wie sie für unseren Fall in Betracht kommen, hat die Größe $S - S_0$ eine anschauliche Bedeutung. Denkt man sich die uns interessierenden Zustände in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes durch äußere Einwirkung in umkehrbarer Weise hergestellt, so gilt nach der Thermodynamik für jeden Elementarvorgang die Energiegleichung

$$dU = dA + TdS,$$

falls man mit U die Energie des Systems, mit dA die demselben zugeführte elementare Arbeit bezeichnet. Uns interessieren nur Zustände, welche ein nach außen abgeschlossenes System annehmen kann, also Zustände, die zu dem nämlichen Energiewerte gehören. Für den Übergang eines solchen Zustandes in einen benachbarten ist $dU = 0$. Es wird ferner nur einen vernachlässigbaren Fehler bedingen, wenn wir in obiger Gleichung T durch die Temperatur T_0 des thermodynamischen Gleichgewichtes ersetzen. Obige Gleichung geht dann über in

$$dA + T_0 dS = 0$$

oder

$$(3) \quad \int dS = S - S_0 = \frac{1}{T_0} A,$$

wobei A die Arbeit bedeutet, welche man nach der Thermodynamik aufwenden müßte, um das System aus dem Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes in den betrachteten Zustand überzuführen. Wir können also Gleichung (2) in der Form schreiben

$$(2a) \quad dW = \text{konst.} \cdot e^{\frac{N}{R T_0} A} d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

Die Parameter λ denken wir uns nun so gewählt, daß sie beim thermodynamischen Gleichgewicht gerade verschwinden. In einer gewissen Umgebung wird A nach den λ nach dem Taylorschen Satz entwickelbar sein, welche Entwicklung bei passender Wahl der λ die Gestalt haben wird

$$A + \frac{1}{2} \sum a_\nu \lambda_\nu^2 + \text{Glieder höheren als zweiten Grades in den } \lambda,$$

wobei die a_ν sämtlich positiv sind. Da ferner im Exponenten der Gleichung (2a) die Größe A mit dem sehr großen Faktor N/RT_0 multipliziert erscheint, so wird der Exponentialfaktor im allgemeinen nur für sehr kleine Werte von A , also auch für sehr kleine Werte der λ merkbar von Null abweichen. Für derart kleine Werte der λ werden im allgemeinen die Glieder höheren als ersten Grades im Ausdruck von A gegenüber den Gliedern zweiten Grades nur vernachlässigbare Beiträge liefern. Ist dies der Fall, so können wir für Gleichung (2a) setzen

$$(2b) \quad dW = \text{konst.} e^{-\frac{N}{2RT_0} \sum a_\nu \lambda_\nu^2} d\lambda_1 \dots d\lambda_n,$$

eine Gleichung, welche die Form des Gauss'schen Fehlergesetzes hat.

Auf diesen wichtigsten Spezialfall wollen wir uns in dieser Arbeit beschränken. Aus (2b) folgt unmittelbar, daß der Mittelwert der auf den Parameter λ_ν entfallenden Abweichungsarbeit A_ν den Wert hat

$$(4) \quad \overline{A_\nu} = \frac{1}{2} a_\nu \lambda_\nu^2 = \frac{RT_0}{2N}.$$

Diese mittlere Arbeit ist also gleich dem dritten Teil der mittleren kinetischen Energie eines einatomigen Gasmoleküls.

§ 3. Über die Abweichungen der räumlichen Verteilung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen von der gleichmäßigen Verteilung.

Wir bezeichnen mit ρ_0 die mittlere Dichte einer homogenen Substanz bzw. die mittlere Dichte der einen Komponente eines binären Flüssigkeitsgemisches. Wegen der Unregelmäßigkeit der Wärmebewegung wird die Dichte ρ in einem Punkte der Flüssigkeit von ρ_0 im allgemeinen verschieden

sein. Ist die Flüssigkeit in einen Würfel eingeschlossen, welcher bezüglich eines Koordinatensystems durch

$$0 < x < L,$$

$$0 < y < L$$

und

$$0 < z < L$$

charakterisiert ist, so können wir für das Innere dieses Würfels setzen

$$(5) \quad \begin{cases} \rho = \rho_0 + \Delta, \\ \Delta = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} \cos 2\pi \rho \frac{x}{2L} \cos 2\pi \sigma \frac{y}{2L} \cos 2\pi \tau \frac{z}{2L}. \end{cases}$$

Die Größen ρ , σ , τ bedeuten die ganzen positiven Zahlen. Hierzu ist aber folgendes zu bemerken.

Streng genommen kann man nicht von der Dichte einer Flüssigkeit in einem Raumpunkte reden, sondern nur von der mittleren Dichte in einem Raume, dessen Abmessungen groß sind gegenüber der mittleren Distanz benachbarter Moleküle. Aus diesem Grunde werden die Glieder der Entwicklung, bei denen eine der Größen ρ , σ , τ oberhalb gewisser Grenzen liegt, keine physikalische Bedeutung besitzen. Aus dem folgenden wird man aber ersehen, daß dieser Umstand für uns nicht von Bedeutung ist.

Die Größen $B_{\rho, \sigma, \tau}$ werden sich mit der Zeit ändern, derart, daß sie im Mittel gleich Null sind. Wir fragen nach den statistischen Gesetzen, denen die Größen B unterliegen. Diese spielen die Rolle der Parameter λ des vorigen Paragraphen, welche den Zustand unseres Systems im phänomenologischen Sinne bestimmen.

Diese statistischen Gesetze erhalten wir nach dem vorigen Paragraphen, indem wir die Arbeit A in Funktion der Größen B ermitteln. Dies ist auf folgende Weise möglich. Bezeichnen wir mit $\varphi(\rho)$ die Arbeit, die man aufwenden muß, um die Masseneinheit von der mittleren Dichte ρ_0 isotherm auf die Dichte ρ zu bringen, so hat diese Arbeit für die im Volumenelement $d\tau$ befindliche Masse $\rho d\tau$ den Wert

$$\rho \varphi d\tau,$$

also für den ganzen Flüssigkeitswürfel den Wert

$$A = \int \varrho \cdot \varphi \cdot d\tau.$$

Wir werden anzunehmen haben, daß die Abweichungen Δ der Dichte von der mittleren sehr klein sind und setzen

$$\varrho = \varrho_0 + \Delta,$$

$$\varphi = \varphi(\varrho_0) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho}\right)_0 \Delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho^2}\right)_0 \Delta^2 + \dots$$

Hieraus folgt, weil $\varphi(\varrho_0) = 0$ und $\int \Delta d\tau = 0$ ist,

$$A = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} + \frac{1}{2} \varrho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho^2}\right) \int \Delta^2 d\tau,$$

wobei der Index „0“ der Einfachheit halber fortgelassen ist. Dabei sind im Integranden die Glieder vierten und höheren Grades weggelassen, was offenbar nur dann erlaubt ist, wenn

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} + \frac{1}{2} \varrho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho^2}$$

nicht allzu klein und die mit Δ^4 usw. multiplizierten Glieder nicht allzu groß sind. Nach (5) ist aber

$$\int \Delta^2 d\tau = \frac{L^3}{8} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\varrho, \sigma, \tau}^2,$$

da die Raumintegrale der Doppelprodukte der Fourierschen Summenglieder verschwinden. Es ist also

$$A = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} + \frac{1}{2} \varrho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho^2}\right) \frac{L^3}{8} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\varrho \sigma \tau}^2.$$

Drücken wir die Arbeit, die pro Masseneinheit geleistet werden muß, um aus dem Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes einen Zustand von bestimmtem ϱ zu erzielen, als Funktion des spezifischen Volumens $1/\varrho = v$ aus, setzt man also

$$\varphi(\varrho) = \psi(v),$$

so erhält man noch einfacher

$$(6) \quad A = \frac{L^3}{16} v^3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\varrho \sigma \tau}^2,$$

wobei die Größen v und $\partial^2 \psi / \partial v^2$ für den Zustand des idealen thermodynamischen Gleichgewichtes einzusetzen sind. Wir bemerken, daß die Koeffizienten B nur quadratisch, nicht aber

als Doppelprodukte im Ausdrucke für A vorkommen. Es sind also die Größen B Parameter des Systems von der Art, wie sie in den Gleichungen (2b) und (4) des vorigen Paragraphen auftreten. Die Größen B befolgen daher (unabhängig voneinander) das Gauss'sche Fehlergesetz, und Gleichung (4) ergibt unmittelbar

$$(7) \quad \frac{L^3}{8} v^3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \overline{B_{e\sigma\tau}^2} = \frac{RT_0}{N}.$$

Die statistischen Eigenschaften unseres Systems sind also vollkommen bestimmt bzw. auf die thermodynamisch ermittelbare Funktion ψ zurückgeführt.

Wir bemerken, daß die Vernachlässigung der Glieder mit Δ^3 usw. nur dann gestattet ist, wenn $\partial^2 \psi / \partial v^2$ für das ideale thermodynamische Gleichgewicht nicht allzu klein ist, oder gar verschwindet. Letzteres findet statt bei Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen, die sich genau im kritischen Zustande befinden. Innerhalb eines gewissen (sehr kleinen) Bereiches um den kritischen Zustand werden die Formeln (6) und (7) ungültig. Es besteht jedoch keine *prinzipielle* Schwierigkeit gegen eine Vervollständigung der Theorie durch Berücksichtigung der Glieder höheren Grades in den Koeffizienten.¹⁾

§ 4. Berechnung des von einem unendlich wenig inhomogenen absorptionsfreien Medium abgelenkten Lichtes.

Nachdem wir aus dem Boltzmann'schen Prinzip das statistische Gesetz ermittelt haben, nach welchem die Dichte einer einheitlichen Substanz bzw. das Mischungsverhältnis einer Mischung mit dem Orte variiert, gehen wir dazu über, den Einfluß zu untersuchen, den das Medium auf einen hindurchgehenden Lichtstrahl ausübt.

$\rho = \rho_0 + \Delta$ sei wieder die Dichte in einem Punkte des Mediums, bzw. falls es sich um eine Mischung handelt, die räumliche Dichte der einen Komponente. Der betrachtete Lichtstrahl sei monochromatisch. In bezug auf ihn läßt sich das Medium durch den Brechungsindex g charakterisieren, oder durch die zu der betreffenden Frequenz gehörige schein-

1) Vgl. M. v. Smoluchowski, l. c., p. 215.

bare Dielektrizitätskonstante ε , die durch die Beziehung $g = \sqrt{\varepsilon}$ mit dem Brechungsindex verknüpft ist. Wir setzen

$$(8) \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_0 \Delta = \varepsilon_0 + \iota;$$

wobei ι ebenso wie Δ als unendlich kleine Größe zu behandeln ist.

In jedem Punkte des Mediums gelten die Maxwell'schen Gleichungen, welche — da wir den Einfluß der Geschwindigkeit der zeitlichen Änderung von ε auf das Licht vernachlässigen können, die Form annehmen

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} &= \text{curl } \mathfrak{H}, & \text{div } \mathfrak{H} &= 0, \\ \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} &= - \text{curl } \mathfrak{E}, & \text{div } (\varepsilon \mathfrak{E}) &= 0, \end{aligned}$$

Hierin bedeutet \mathfrak{E} die elektrische, \mathfrak{H} die magnetische Feldstärke, c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Durch Eliminieren von \mathfrak{H} erhält man daraus

$$(9) \quad \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = \Delta \mathfrak{E} - \text{grad div } \mathfrak{E},$$

$$(10) \quad \text{div } (\varepsilon \mathfrak{E}) = 0.$$

Es sei nun \mathfrak{E}_0 das elektrische Feld einer Lichtwelle, wie es verlaufen würde, wenn ε nicht mit dem Orte variierte, wir wollen sagen „das Feld der erregenden Lichtwelle“. Das wirkliche Feld (Gesamtfeld) \mathfrak{E} wird sich von \mathfrak{E}_0 unendlich wenig unterscheiden um das Opaleszenzfeld e , so daß zu setzen ist

$$(11) \quad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + e.$$

Setzt man die Ausdrücke für ε und \mathfrak{E} aus (8) und (11) in (9) und (10) ein, so erhält man bei Vernachlässigung von unendlich Kleinem zweiter Ordnung, indem man berücksichtigt, daß \mathfrak{E}_0 die Maxwell'schen Gleichungen mit konstanter Dielektrizitätskonstante ε_0 befriedigt,

$$(9a) \quad \frac{\varepsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 e}{\partial t^2} - \Delta e = - \frac{1}{c^2} \iota \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2} - \text{grad div } e,$$

$$(10a) \quad \text{div } (\iota \mathfrak{E}_0) + \text{div } (\varepsilon_0 e) = 0.$$

Entwickelt man (10a), und berücksichtigt man dabei, daß $\operatorname{div} \mathfrak{E}_0 = 0$ und $\operatorname{grad} \varepsilon_0 = 0$ ist, so erhält man

$$\operatorname{div} \mathbf{e} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \mathfrak{E}_0 \operatorname{grad} \iota.$$

Setzt man dies in (9a) ein, so ergibt sich

$$(9b) \quad \frac{\varepsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{e}}{\partial t^2} - \Delta \mathbf{e} = -\frac{1}{c^2} \iota \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2} + \frac{1}{\varepsilon_0} \operatorname{grad} \{ \mathfrak{E}_0 \operatorname{grad} \iota \} = \mathbf{a},$$

wobei die rechte Seite ein als bekannt anzusehender Vektor ist, der zur Abkürzung mit „ \mathbf{a} “ bezeichnet ist. Zwischen dem Opaleszenzfelde \mathbf{e} und dem Vektor \mathbf{a} besteht also eine Beziehung von derselben Form wie zwischen dem Vektorpotential und der elektrischen Strömung. Die Lösung lautet bekanntlich

$$(12) \quad \mathbf{e} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\{\mathbf{a}\}_{t_0 - \frac{r}{V}}}{r} d\tau,$$

wobei r die Entfernung von $d\tau$ vom Aufpunkt, $V = c/\sqrt{\varepsilon_0}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Lichtwellen bedeutet. Das Raumintegral ist über den ganzen Raum auszudehnen, in welchem das erregende Lichtfeld \mathfrak{E}_0 von Null verschieden ist. Erstreckt man es nur über einen Teil dieses Raumes, so erhält man den Teil des Opaleszenzfeldes, welchen die erregende Lichtwelle dadurch erzeugt, daß sie den betreffenden Raumteil durchsetzt.

Wir stellen uns die Aufgabe, denjenigen Teil des Opaleszenzfeldes zu ermitteln, der von einer erregenden ebenen monochromatischen Lichtwelle im Innern des Würfels

$$0 < x < l,$$

$$0 < y < l,$$

$$0 < z < l$$

erzeugt wird. Dabei sei die Kantenlänge l dieses Würfels klein gegenüber der Kantenlänge L des früher betrachteten Würfels.

Die erregende ebene Lichtwelle sei gegeben durch

$$(13) \quad \mathfrak{E}_0 = \mathfrak{A} \cos 2\pi n \left(t - \frac{n r}{V} \right),$$

wobei \mathbf{n} den Einheitsvektor der Wellennormale (Komponenten α, β, γ) und \mathbf{r} den vom Koordinatenursprung gezogenen Radiusvektor (Komponenten x, y, z) bedeute. Den Aufpunkt wählen wir der Einfachheit halber in einer gegen l unendlich großen Entfernung D auf der X -Achse unseres Koordinatensystems. Für einen solchen Aufpunkt nimmt Gleichung (12) die Form an:

$$(12a) \quad \mathbf{e} = \frac{1}{4\pi D} \int \{\mathbf{a}\}_{t_1 + \frac{x}{V}} d\tau.$$

Es ist nämlich

$$t_0 - \frac{r}{V} = t_0 - \frac{D - x}{V}$$

zu setzen, wobei zur Abkürzung

$$t_0 - \frac{D}{V} = t_1$$

gesetzt ist, und man kann den Faktor $1/r$ des Integranden durch den bis auf relativ unendlich Kleines gleichen konstanten Faktor $1/D$ ersetzen.

Wir haben nun das über unsern Würfel von der Kantenlänge l erstreckte, in (12a) auftretende Raumintegral zu berechnen, indem wir den Ausdruck für \mathbf{a} aus (9b) einsetzen. Diese Rechnung erleichtern wir uns durch die Einführung des folgenden Symbols. Ist φ ein Skalar oder Vektor, der Funktion ist von x, y, z mit t , so setzen wir

$$\varphi\left(x, y, z, t_1 + \frac{x}{V}\right) = \varphi^*,$$

so daß also φ^x nur von x, y und z abhängig ist. Daraus folgt für einen Skalar φ sofort die Gleichung

$$\text{grad } \varphi^* = (\text{grad } \varphi)^* + i \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^*,$$

woraus folgt

$$\int (\text{grad } \varphi)^* d\tau = \int \text{grad } \varphi^* d\tau - i \frac{1}{V} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^* d\tau,$$

wobei i den Einheitsvektor in Richtung der X -Achse bedeutet. Das erste der Integrale auf der rechten Seite läßt sich durch partielle Integration umformen. Bedeutet \mathfrak{N} die äußere Einheitsnormale der Oberfläche des Integrationsraumes, ds das Oberflächenelement, so ist

$$\int \text{grad } \varphi^* d\tau = \int \varphi^* \mathfrak{N} ds.$$

Man hat also

$$(14) \quad \int (\text{grad } \varphi)^* d\tau = \int \varphi^* \mathfrak{N} ds - i \frac{1}{V} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^* dt.$$

Ist φ eine Funktion undulatorischen Charakters, so wird das Flächenintegral der rechten Seite unserer Gleichung keinen dem Volum des Integrationsraumes proportionalen, überhaupt keinen für uns in Betracht kommenden Beitrag leisten. In diesem Falle kann also ein Integral von der Gestalt

$$\int (\text{grad } \varphi)^* d\tau$$

nur zur X -Komponente einen Beitrag liefern.

Bildet man nun die beiden Integrale, welche durch Einsetzen von \mathfrak{a} (Gleichung (9b)) in das in (12a) auftretende Integral

$$\int \mathfrak{a}^* d\tau$$

entstehen, so ersieht man, daß das zweite dieser Integrale die Gestalt der linken Seite von (14) hat, wobei $\varphi = \mathfrak{E}_0 \text{grad } \iota$ ist. Da dies tatsächlich eine Funktion undulatorischen Charakters ist, welche zudem verschwindet, wenn $\text{grad } \iota$ an der Oberfläche verschwindet, so kann nach (14) dies zweite Integral nur zur X -Komponente von \mathfrak{e} einen in Betracht kommenden Anteil liefern. Eine genauere Rechnung lehrt, daß dies zweite Integral gerade die X -Komponente des ersten Integrales kompensiert. Wir brauchen dies nicht eigens zu beweisen, weil \mathfrak{e}_x wegen der Transversalität des Lichtes verschwinden muß. Vermöge des soeben Gesagten folgt aus (12a) und (9b)

$$(12b) \quad \begin{cases} \mathfrak{e}_x = 0, \\ \mathfrak{e}_y = -\frac{1}{4\pi D c^2} \int \iota \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0y}}{\partial t^2} \right)^* d\tau, \\ \mathfrak{e}_z = -\frac{1}{4\pi D c^2} \int \iota \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0z}}{\partial t^2} \right)^* d\tau. \end{cases}$$

Wir berechnen nun \mathfrak{e}_y , indem wir in die zweite dieser Gleichungen aus Gleichung (13)

$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0y}}{\partial t^2} \right)^* = -\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2 \cos 2\pi n \left(t_1 + \frac{x}{V} - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{V} \right)$$

einsetzen. Ferner ersetzen wir ι mittels der Gleichungen (8)

und (5). Wir erhalten so, indem wir Summen- und Integrationszeichen vertauschen,

$$e_y = \frac{\mathfrak{D}_y (2\pi n)^2}{4\pi D c^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\varrho\sigma\tau} \iiint \cos 2\pi n \left(t_1 + \frac{(1-\alpha)x - \beta y - \gamma z}{V} \right) \cdot \cos \left(2\pi \varrho \frac{x}{2L} \right) \cdot \cos \left(2\pi \sigma \frac{y}{2L} \right) \cdot \cos \left(2\pi \tau \frac{z}{2L} \right) dx dy dz,$$

wobei das Raumintegral über den Würfel von der Kantenlänge l zu erstrecken ist. Das Raumintegral ist von der Form

$$J_{\varrho\sigma\tau} = \iiint \cos(\lambda x + \mu y + \nu z) \cos \lambda' x \cos \mu' y \cos \nu' z dx dy dz,$$

wobei zu berücksichtigen ist, daß $\lambda, \mu, \nu, \lambda', \mu', \nu'$ als sehr große Zahlen zu betrachten sind.¹⁾ In diesem Falle ist zu setzen

$$(15) \left\{ \begin{aligned} J_{\varrho\sigma\tau} &= \left(\frac{1}{2}\right)^3 l^3 \frac{\sin(\lambda - \lambda') \frac{l}{2}}{\frac{(\lambda - \lambda') l}{2}} \cdot \frac{\sin(\mu - \mu') \frac{l}{2}}{\frac{(\mu - \mu') l}{2}} \cdot \frac{\sin(\nu - \nu') \frac{l}{2}}{\frac{(\nu - \nu') l}{2}} \\ &\quad \cos \left(2\pi n t_1 + \frac{(\lambda - \lambda') l}{2} + \frac{(\mu - \mu') l}{2} + \frac{(\nu - \nu') l}{2} \right). \end{aligned} \right.$$

Neben diesem Ausdruck sind bei der Integration solche Ausdrücke vernachlässigt, welche eine oder mehrere der sehr großen Größen $(\lambda + \lambda')$ usw. im Nenner haben. Man sieht, daß J nur für solche $\varrho\sigma\tau$ merklich von Null abweicht, für welche die Differenzen $(\lambda - \lambda')$ usw. nicht sehr groß sind. Wir merken an, daß hierbei gesetzt ist

$$(15a) \left\{ \begin{aligned} \lambda &= 2\pi n \frac{1-\alpha}{V}, & \lambda' &= \frac{\pi \varrho}{L}, \\ \mu &= -2\pi n \frac{\beta}{V}, & \mu' &= \frac{\pi \sigma}{L}, \\ \nu &= -2\pi n \frac{\gamma}{V}, & \nu' &= \frac{\pi \tau}{L}. \end{aligned} \right.$$

1) Es ist im folgenden so gerechnet, wie wenn λ, μ, ν positiv wären. Ist dies nicht der Fall, so ändern sich ein oder mehrere Vorzeichen in (15). Das Endresultat ist aber stets das gleiche.

Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2}{4\pi D c^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = A,$$

so ist

$$(12c) \quad e_y = A \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} J_{\rho\sigma\tau}.$$

Diese Gleichung ergibt in Verbindung mit (15) und (15a) den Momentanwert des Opaleszenzfeldes für jeden Moment $t_0 = t_1 + D/V$ an der Stelle $x = D, y = z = 0$. Uns interessiert besonders die mittlere Intensität des Opaleszenzlichtes, wobei der Mittelwert zu nehmen ist sowohl hinsichtlich der Zeit als auch hinsichtlich der auftretenden opaleszenz-erregenden Dichteschwankungen. Als Maß für diese mittlere Intensität kann der Mittelwert von $e^2 = e_y^2 + e_z^2$ dienen. Es ist

$$e_y^2 = A^2 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \sum_{\rho'} \sum_{\sigma'} \sum_{\tau'} B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'} J_{\rho\sigma\tau} J_{\rho'\sigma'\tau'},$$

wobei die Summe über alle Kombinationen der Indizes $\rho, \sigma, \tau, \rho', \sigma', \tau'$ zu erstrecken ist — stets für denselben Wert von t_1 . Wir bilden nun den Mittelwert dieser Größe in bezug auf die verschiedenen Dichteverteilungen. Aus (15) ersieht man, daß die Größen $J_{\rho\sigma\tau}$ von der Dichteverteilung nicht abhängen, ebensowenig die Größe A . Bezeichnen wir also den Mittelwert einer Größe durch einen darüber gesetzten Strich, so erhalten wir

$$\overline{e_y^2} = A^2 \sum \sum \sum \sum \sum \sum \overline{B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'} J_{\rho\sigma\tau} J_{\rho'\sigma'\tau'}}.$$

Da aber gemäß § 3 die Größen B voneinander unabhängig das Gauss'sche Fehlergesetz erfüllen (wenigstens soweit die von uns verfolgte Annäherung reicht), so ist, falls nicht $\rho = \rho', \sigma = \sigma'$ und $\tau = \tau'$ ist

$$\overline{B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'}} = 0.$$

Unser Ausdruck für $\overline{e_y^2}$ reduziert sich deshalb auf

$$\overline{e_y^2} = A^2 \sum \sum \sum \overline{B_{\rho\sigma\tau}^2 J_{\rho\sigma\tau}^2}.$$

Dieser Mittelwert ist aber noch nicht der gesuchte. Es muß auch bezüglich der *Zeit* der Mittelwert genommen werden. Diese tritt lediglich auf im letzten Faktor des Ausdruckes

für $J_{\rho\sigma\tau}$. Berücksichtigt man, daß der zeitliche Mittelwert dieses Faktors den Wert $\frac{1}{2}$ hat und setzt man zur Abkürzung

$$(16) \quad \begin{cases} \frac{(\lambda - \lambda') l}{2} = \xi, \\ \frac{(\mu - \mu') l}{2} = \eta, \\ \frac{(\nu - \nu') l}{2} = \zeta, \end{cases}$$

so erhält man für den endgültigen Mittelwert $\overline{e_y^2}$ den Ausdruck

$$\overline{e_y^2} = \frac{1}{2} A^2 \cdot \left(\frac{l}{2}\right)^6 \sum \sum \sum \overline{B_{\rho\sigma\tau}^2} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2}.$$

Nach (7) ist ferner $\overline{B_{\rho\sigma\tau}^2}$ von $\rho\sigma\tau$ unabhängig, kann also vor die Summenzeichen gestellt werden. Es unterscheiden sich ferner die ξ , welche zu aufeinanderfolgenden Werten von ρ gehören, nach (16) und (15a) um $\frac{\pi}{2} \frac{l}{L}$, also um eine unendlich kleine Größe. Deshalb kann man die auftretende dreifache Summe in ein dreifaches Integral verwandeln. Da nach dem Gesagten für das Intervall $\Delta \xi$ zweier aufeinanderfolgender ξ -Werte in dreifacher Summe die Beziehung

$$\Delta \xi \cdot \frac{2}{\pi} \frac{L}{l} = 1$$

ist, so ist

$$\begin{aligned} & \sum \sum \sum \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2} \\ &= \left(\frac{2}{\pi} \frac{L}{l}\right)^3 \sum \sum \sum \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2} \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta, \end{aligned}$$

welche letztere Summe ohne weiteres als dreifaches Integral geschrieben werden kann. Aus (16) und (15a) schließt man, daß dies Integral praktisch zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ zu nehmen ist, so daß es in ein Produkt dreier Integrale zerfällt, deren jedes den Wert π hat. Berücksichtigt man dies, so erhält man endlich mit Hilfe von (7) und durch Einsetzen des Ausdruckes für A für $\overline{e_y^2}$ den Ausdruck

$$\overline{e_y^2} = \frac{R T_0}{N} \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)^2}{v^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2 \pi n}{c}\right)^4 \frac{l^3}{(4 \pi D)^2} \frac{\mathfrak{A}_y^2}{2}$$

oder, wenn man konsequent das spezifische Volumen v einführt und c/n durch die Wellenlänge λ des erregenden Lichtes ersetzt:

$$(17) \quad \overline{e_y^2} = \frac{R T_0}{N} \frac{v \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2 \pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4 \pi D)^2} \frac{\mathcal{A}_y^2}{2}.$$

Hierbei ist das durchstrahlte opaleszenzerregende Volumen, auf dessen Gestalt es nicht ankommt, mit Φ bezeichnet. Eine analoge Formel gilt bezüglich der z -Komponente, während seine x -Komponente von e verschwindet. Man sieht daraus, daß für Intensität und Polarisationszustand des nach einer bestimmten Richtung entsandten Opaleszenzlichtes die Projektion des elektrischen Vektors des erregenden Lichtes auf die Normalebene zum Opaleszenzstrahl maßgebend ist, welches auch die Fortpflanzungsrichtung des erregenden Lichtes sein mag.¹⁾ Bezeichnet J_e die Intensität des erregenden Lichtes, J_0 die des Opaleszenzlichtes in der Distanz D von der Erregerstelle in bestimmter Richtung, φ den Winkel zwischen elektrischem Vektor des Erregerlichtes und der Normalebene zum betrachteten Opaleszenzstrahl, so ist nach (17)

$$(17a) \quad \frac{J_0}{J_e} = \frac{R T_0}{N} \frac{v \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2 \pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4 \pi D)^2} \cos^2 \varphi.$$

Wir berechnen noch die scheinbare Absorption infolge Opaleszenz durch Integration des Opaleszenzlichtes über alle Richtungen. Man erhält, wenn man mit δ die Dicke der durchstrahlten Schicht, mit α die Absorptionskonstante bezeichnet ($e^{-\alpha \delta}$ = Schwächungsfaktor der Intensität):

$$(18) \quad \alpha = \frac{1}{6 \pi} \frac{R T_0}{N} \frac{v \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2 \pi}{\lambda} \right)^4.$$

1) Daß unser Opaleszenzlicht diese Eigenschaft mit demjenigen Opaleszenzlicht gemein hat, das durch gegen die Wellenlänge des Lichtes kleine suspendierte Körper veranlaßt wird, kann nicht auffallen. Denn in beiden Fällen handelt es sich um unregelmäßige, örtlich rasch veränderliche Störungen der Homogenität der durchstrahlten Substanz.

Es ist von Bedeutung, daß das Hauptresultat unserer Untersuchung, das durch Formel (17a) gegeben ist, eine exakte Bestimmung der Konstante N , d. h. der absoluten Größe der Moleküle gestattet. Im folgenden soll dies Resultat auf den Spezialfall der homogenen Substanz sowie auf den flüssiger binärer Gemische in der Nähe des kritischen Zustandes angewendet werden.

§ 5. Homogene Substanz.

Im Falle einer homogenen Substanz haben wir zu setzen

$$\psi = - \int p \, dv,$$

also

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = - \frac{\partial p}{\partial v}.$$

Ferner ist nach der Beziehung von Clausius-Mosotti-Lorentz

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} v = \text{konst.},$$

also

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)^2 = \frac{(\varepsilon - 1)^2 (\varepsilon + 2)^2}{9 v^2}.$$

Setzt man diese Werte in (17a) ein, so erhält man

$$(17b) \quad \frac{J_0}{J_c} = \frac{R T_0}{N} \frac{(\varepsilon - 1)^2 (\varepsilon + 2)^2}{9 v \left(- \frac{\partial p}{\partial v} \right)} \left(\frac{2 \pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4 \pi D)^2} \cos^2 \varphi.$$

In dieser Formel, welche das Verhältnis der Intensität des Opaleszenzlichtes zum erregenden Licht ergibt, falls letzteres in der Distanz D vom primär bestrahlten Volumen Φ gemessen wird, bedeutet:

R die Gaskonstante,

T die absolute Temperatur,

N die Zahl der Moleküle in einem Grammmolekül,

ε das Quadrat des Brechungsindex für die Wellenlänge λ ,

v das spezifische Volumen,

$\frac{\partial p}{\partial v}$ den isothermen Differentialquotienten des Druckes nach dem Volumen,

φ den Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor der erregenden Welle und der Normalebene zum betrachteten Opaleszenzstrahl.

Daß $\partial p / \partial v$ der isotherm und nicht etwa der adiabatisch genommene Differentialquotient ist, hängt damit zusammen, daß von allen Zuständen, die zu einer gegebenen Dichteverteilung gehören, der Zustand gleicher Temperatur bei gegebener Gesamtenergie der Zustand größter Entropie, also auch größter statistischer Wahrscheinlichkeit ist.

Ist die Substanz, um welche es sich handelt, ein ideales Gas, so ist nahe $\varepsilon + 2 = 3$ zu setzen. Man erhält für diesen Fall

$$(17c) \quad \frac{J_o}{J_e} = \frac{R T_0}{N} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{p} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi.$$

Diese Formel vermag, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, sehr wohl die Existenz des von dem bestrahlten Luftmeer ausgesandten vorwiegend blauen Lichtes zu erklären.¹⁾ Dabei ist bemerkenswert, daß unsere Theorie nicht *direkt* Gebrauch macht von der Annahme einer diskreten Verteilung der Materie.

§ 6. Flüssigkeitsgemisch.

Auch im Falle eines Flüssigkeitsgemisches gilt der Herleitung gemäß Gleichung (17a), wenn man setzt

v = spezifisches Volumen der Masseneinheit der ersten Komponente,
 ψ = Arbeit, welche man braucht, um auf umkehrbarem Wege die Masseneinheit der ersten Komponente bei konstanter Temperatur auf umkehrbarem Wege vom spezifischen Volumen des Temperaturgleichgewichtes auf ein bestimmtes anderes spezifisches Volumen zu bringen.

Die Größe ψ läßt sich in dem Falle, daß der mit dem betrachteten Flüssigkeitsgemisch koexistierende Dampf als Gemisch idealer Gase betrachtet werden kann, und daß die Mischung als inkompressibel anzusehen ist, durch der Erfahrung zugängliche Größen ersetzen. Wir finden dann ψ durch folgende elementare Betrachtung.

Der Masseneinheit der ersten Komponente sei die Masse k der zweiten Komponente zugemischt. k ist dann ein Maß für die Zusammensetzung des Gemisches, dessen Gesamtmasse

1) Gleichung (17c) kann man auch erhalten, indem man die Ausstrahlungen der einzelnen Gasmoleküle summiert, wobei diese als vollkommen unregelmäßig verteilt angesehen werden. (Vgl. Rayleigh, Phil. Mag. 47. p. 375. 1899 und Papers 4. p. 400.)

$1 + k$ ist. Dies Gemisch besitze eine Dampfphase, und es sei p'' der Partialdruck, v'' das spezifische Volumen der zweiten Komponente in der Dampfphase. Dies System sei in eine Hülle eingeschlossen, welche einen semipermeablen Wandteil besitzt, durch den die zweite Komponente, nicht aber die erste in Gasform aus- und eingeführt werden kann. In eine zweite, relativ unendlich große Hülle sei eine relativ unendlich große Menge des Gemisches eingeschlossen von derjenigen Zusammensetzung (charakterisiert durch k_0), für welche wir die Opaleszenz berechnen wollen. Dies zweite Gemisch besitze auch einen Dampfraum mit semipermeabler Wand, und es sei Partialdruck – spezifisches Volumen der zweiten Komponente im Dampfraum mit p_0'' , v_0'' bezeichnet. Im Innern beider Hüllen möge die Temperatur T_0 herrschen. Wir berechnen nun die Arbeit $d\psi$, welche nötig ist, um durch Transportieren der Masse dk der zweiten Komponente von dem zweiten Behälter in den ersten in Gasform auf umkehrbarem Wege das Konzentrationsmaß k im ersten Behälter um dk zu erhöhen. Diese Arbeit setzt sich aus folgenden drei Teilen zusammen:

$$- \frac{dk}{M''} p_0'' v_0'' \quad (\text{Arbeit bei der Entnahme aus dem zweiten Behälter})$$

$$\frac{dk}{M''} R T_0 \lg \frac{p''}{p_0''} \quad (\text{Isothermische Kompression bis auf den Partialdruck im ersten Behälter})$$

$$+ \frac{dk}{M''} p'' v'' \quad (\text{Arbeit beim Einführen in den ersten Behälter}).$$

Hierbei ist das Flüssigkeitsvolumen neben dem Gasvolumen vernachlässigt. M'' ist das Molekulargewicht der zweiten Komponente in der Dampfphase. Da sich das erste und dritte Glied nach dem Gesetz von Mariotte wegheben, erhalten wir

$$d\psi = \frac{R T_0}{M''} dk \lg \frac{p''}{p_0''} .$$

Die Funktion ψ ist also unmittelbar aus Konzentrationen und Partialdrucken berechenbar. Wir haben nun $\partial^2 \psi / \partial v^2$ zu ermitteln für denjenigen Zustand, den wir durch den Index „0“ bezeichnet haben. Es ist

$$\lg \left(\frac{p''}{p_0''} \right) = \lg \left(1 + \frac{p'' - p_0''}{p_0''} \right) = \lg (1 + \pi) = \pi - \frac{\pi^2}{2} \dots ,$$

wobei π die relative Druckänderung der zweiten Komponente

gegenüber dem Ursprungszustande bezeichnet. Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

$$\frac{\partial \psi}{\partial v} = \frac{R T_0}{M''} \frac{\pi - \frac{\pi^2}{2} \dots}{\frac{\partial v}{\partial k}}.$$

Differenziert man noch einmal nach v und berücksichtigt, daß

$$\frac{\partial}{\partial v} = \frac{\frac{\partial}{\partial k}}{\frac{\partial v}{\partial k}}$$

ist, so erhält man, wenn man im Resultat $\pi = 0$ setzt:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \right)_0 = \frac{R T_0}{M''} \frac{\frac{\partial \pi}{\partial k}}{\left(\frac{\partial v}{\partial k} \right)^2} = \frac{R T_0}{M''} \frac{1}{p''} \frac{\partial p''}{\partial k}.$$

Berücksichtigen wir dies, und ebenso, daß

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = \frac{\frac{\partial \varepsilon}{\partial k}}{\frac{\partial v}{\partial k}},$$

so geht die Formel (17a) über in

$$(17d) \quad \frac{J_0}{J_e} = \frac{M''}{N} \frac{v \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right)^2}{\frac{\partial (\lg p'')}{\partial k}} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi.$$

Diese Formel, welche nur noch dem Experiment zugängliche Größen enthält, bestimmt die Opaleszenzeigenschaften von binären Flüssigkeitsgemischen, insoweit man deren gesättigte Dämpfe als ideale Gase behandeln darf, vollkommen bis auf ein kleines Gebiet in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes. Hier aber dürfte wegen der starken Lichtabsorption und deren großer Temperaturabhängigkeit eine quantitative Untersuchung ohnehin ausgeschlossen sein. Wir wiederholen hier die Bedeutungen der in der Formel auftretenden Zeichen, soweit sie nicht bei Formel (17b) angegeben sind; es ist

M'' das Molekulargewicht der zweiten Komponente in der Dampfphase,

v das Volumen des Flüssigkeitsgemisches, in welchem die Masseneinheit der ersten Komponente enthalten ist,

k die Masse zweiter Komponente, welche auf die Masseneinheit erster Komponente entfällt,

p'' der Dampfdruck der zweiten Komponente.

Damit es nicht wunderlich erscheine, daß in (17d) die beiden Komponenten eine verschiedene Rolle spielen, bemerke ich, daß die bekannte thermodynamische Beziehung

$$\frac{1}{M''} \frac{dp''}{p''} = - \frac{1}{M'} \cdot \frac{1}{k} \frac{dp'}{p'}$$

besteht. Aus dieser kann man schließen, daß es gleichgültig ist, welche Komponente man als erste bzw. zweite behandelt.

Eine quantitative experimentelle Untersuchung der hier behandelten Erscheinungen wäre von großem Interesse. Denn einerseits wäre es wertvoll, zu wissen, ob das Boltzmannsche Prinzip wirklich die hier in Betracht kommenden Erscheinungen richtig ergibt, andererseits könnte man durch solche Untersuchungen zu genauen Werten für die Zahl N gelangen.

Zürich, Oktober 1910.

(Eingegangen 8. Oktober 1910.)