PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1915. Redaktionsschluß für No. 17 am 11. September 1915. 16. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Fall- und Steigversuche an Teilchen mit Brownscher Bewegung.

Von Erwin Schrödinger.

I. Einleitung.

Bekanntlich haben F. Ehrenhaft und andere Physiker[1]) an submikroskopischen Metall- und Flüssigkeitsteilchen Einzelladungen und Ladungsänderungen gemessen, welche nach der Ansicht einiger unter ihnen das Elektron zum Teil erheblich unterschreiten. Die geistvolle Methode ist schon oft beschrieben worden. Es handelt sich dabei um die Messung der stationären Steig- oder Fallgeschwindigkeit, welche das Teilchen in einem homogenen elektrischen Feld oder im Schwerefeld allein annimmt. Solch kleine Partikel sind aber außerdem noch der Brownschen Bewegung unterworfen und deshalb braucht ein und dasselbe Teilchen unter ganz ungeänderten Bedingungen bald etwas kürzer, bald etwas länger, um dieselbe Strecke zwischen zwei Marken zurückzulegen. Diese „wahren Schwankungen" sind bei kleinen Teilchen sehr bedeutend, so daß z. B. die „Stopfehler" ihnen gegenüber gar nicht in Betracht kommen, die Zeitmessung also als absolut genau gelten kann.

Man hat nun die Aufgabe, aus einer Serie solcher Passagezeiten, die an demselben Teilchen bei ungeänderten Bedingungen gemessen wurden, erstens: die Schwankungen zu eliminieren und den richtigen, d. h. wahrscheinlichsten Wert der Geschwindigkeit zu ermitteln; zweitens: aus den Schwankungen die Konstante der Brownschen Bewegung, etwa das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat, zu berechnen. Da die Schwankungen nach einem etwas anderen Gesetz verteilt sind, als gewöhnliche Beobachtungsfehler, so bietet sich hier ein neues Problem der Wahrscheinlichkeitsrechnung dar, das bis jetzt meines Wissens einer korrekten Lösung nicht zugeführt worden ist. Infolgedessen fehlt erstens dem gegenwärtig üblichen Rechenverfahren die sichere Grundlage, zweitens fehlt jeder theoretische Maßstab für die Genauigkeit. Ein solcher ist aber insbesondere für das mittlere Verschiebungsquadrat dringend vonnöten, da dieses ja selbst schon eine Art mittleres Fehlerquadrat ist. Und den mittleren Fehler des mittleren Quadrats kann man empirisch bekanntlich nur aus sehr umfangreichen Versuchsreihen ermitteln.

II. Problemstellung.

Das Teilchen, dessen Bewegung wir uns auf eine Gerade beschränkt denken können, gehe zur Zeit $t = 0$ von der Stelle $x = 0$ auf dieser Geraden aus. Seine Ortsveränderung hat man als algebraische Summe zweier Verschiebungen aufzufassen, die es durch die Feldwirkung allein und infolge der Brownschen Bewegung allein erleiden würde. Die Verschiebung durch das Feld ist der Zeit proportional, etwa

$$vt.$$

Die Brownschen Verschiebungen nach einer bestimmten Zeit t verteilen sich (bei einer großen Zahl von Versuchen immer über dieselbe Zeit t) nach dem Gaußschen Fehlergesetz, wobei das mittlere Verschiebungsquadrat mit t proportional ist. D. h. eine Verschiebung zwischen λ und

1) F. Ehrenhaft, diese Zeitschr. **10**, 308, 1909; **11**, 619 u. 940, 1910; **12**, 94 u. 261, 1911; Wien. Ber. **118**, März 1909; **119**, Mai 1910; **123**, 53, 1914; Ann. d. Phys. **44**, 657, 1914; C. R. t. **158**, 1071. — K. Przibram, Wien. Ber. **119**, Juni 1910; **121**, 949, 1912. — E. Weiß, Wien. Ber. **120**, 1021, 1911; diese Zeitschr. **12**, 630, 1911. — D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123**, 1697, 1914; Ann. d. Phys. 1915. — Für etwaige Unvollständigkeit, insbesondere Nichtberücksichtigung von Arbeiten, die seit Juli 1914 erschienen sind, bitte ich aus naheliegenden Gründen um Entschuldigung.

$\lambda + d\lambda$ in einer Koordinate hat die Wahrscheinlichkeit (W.)

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha\lambda^2}{t}}\, d\lambda;$$

α ist eine Konstante, und zwar, wie leicht nachzurechnen, der halbe Reziprokwert des mittleren sekundlichen Verschiebungsquadrates. — Die Gesamtverschiebung x ist

$$x = vt + \lambda$$

und für die W., daß x zwischen x und $x + dx$ liege, ergibt sich daher

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha(x-vt)^2}{t}}\, dx. \qquad (1)$$

Es gilt nun, aus einer Beobachtungsreihe der oben angeführten Art diejenigen Werte von α und v zu berechnen, welche durch diese Beobachtungsreihe zu den wahrscheinlichsten gemacht werden; ferner die Fehler zu berechnen, die beiden Werten wahrscheinlich oder im Mittel anhaften. Die Aufgabe wäre sehr einfach, wenn wir, statt immer über die gleiche Strecke, immer über das gleiche Zeitintervall beobachten würden. Aber die Versuchsanordnung gestattet das nicht. Unser Beobachtungsmaterial besteht tatsächlich aus den n Zeiten

$$t_1,\ t_2,\ t_3,\ \ldots\ t_n,$$

die das Teilchen bei n Versuchen zur Zurücklegung immer der gleichen Strecke

$$l$$

benötigt.

III. Diskussion des Problems.

Wir müssen offenbar zuerst die W. kennen, daß eines der t in gegebene Grenzen falle, mit anderen Worten die W., daß das Teilchen eine in der Entfernung $x = l$ angebrachte Marke gerade in dem Zeitraum zwischen t und $t + dt$ zum erstenmal überschreite. Die Berechnung dieser W. ist so umständlich, daß ich nicht umhin kann, zwei einfachere Wege, die sich auf den ersten Blick darbieten und deren einer auch schon betreten worden ist, als irrig zu erweisen, um dem Verdacht zu begegnen, ich hätte sie übersehen.

Man könnte sagen: Da das Teilchen die durchschnittliche Geschwindigkeit v hat, so muß es, wenn es zwischen t und $t + dt$ die Marke bei l erreichen soll, zur Zeit t zwischen l und $l - vdt$ sich aufhalten. Hierfür besteht nach (1) die W.

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\, v\,dt. \qquad (2)$$

Demnach wäre dies auch die W. für ein Überschreiten der Marke zwischen t und $t + dt$. Das ist aber falsch, denn (2) verschwindet für $v = 0$ und jedes endliche Wertepaar (l, t), während tatsächlich auch ein Teilchen, das nur der Brownschen Bewegung unterworfen ist, eine in endlicher Entfernung angebrachte Marke jedenfalls in vielen (de facto in allen) Fällen irgendeinmal überschreiten wird.

Ein zweiter naheliegender Weg ist der: ich berechne die W., daß sich das Teilchen zur Zeit t, und die W., daß es sich zur Zeit $t + dt$ diesseits der Marke aufhalte. Die Differenz — könnte man glauben — wird die W. für das Überschreiten der Marke in der Zwischenzeit liefern. Man findet

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\left(lt^{-3/2} + vt^{-1/2}\right) dt. \qquad (3)$$

Mit diesem Wert hat Konstantinowsky[1]) gerechnet. Er erweist sich als falsch, und zwar aus zwei Gründen. Erstens stellt er nur die Differenz der W. für ein Überschreiten in positivem oder negativem Sinne dar; zweitens sind im Minuend auch jene Fälle berücksichtigt, in denen die Marke zwar in dem betrachteten Zeitraum überschritten wird, aber nicht zum erstenmal.

Die Sache wird anschaulicher, wenn man sich statt eines Teilchens deren sehr viele (N) zur Zeit $t = 0$ von $x = 0$ aus „diffundieren" denkt. Man überblickt dann eine sehr große Zahl von Versuchen gleichzeitig. Formel (1) gibt dann (mit N multipliziert) die Zahl der Teilchen an, die jeweils zwischen x und $x + dx$ liegen. Die Gesamtzahl diesseits der Marke ist

$$N\int_{-\infty}^{l} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha(x-vt)^2}{t}}\, dx = \frac{N}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{(l-vt)\sqrt{\frac{\alpha}{t}}} e^{-y^2}\, dy;$$

man erkennt, daß der Ausdruck (3) nichts anderes ist, als die Abnahme dieser Zahl während dt (abgesehen von dem Faktor N); d. i. die Zahl der positiven vermindert um die Zahl der negativen Passagen, ohne Rücksicht auf die Vorgeschichte der betreffenden Teilchen.

Der Experimentator wird vielleicht geneigt sein, diesen Fehler gering zu achten, da er vielleicht eine Rückkehr über die Marke nur selten beobachtet hat. Daß die Möglichkeit der Rückkehr gleichwohl nicht außer acht gelassen werden darf, geht aber daraus hervor, daß Minuend und Subtrahend der Differenz (3) bei genügend kleinem Zeitdifferential von viel höherer Größenordnung sind als (3).

Um uns hiervon zu überzeugen, berechnen wir die Zahl der Teilchen, die der doppelten Bedingung genügen, daß sie zur Zeit t diesseits, zur Zeit $t + \Delta t$ aber jenseits der Marke anzutreffen sind. Diese Zahl gibt jedenfalls eine untere Schranke für die Zahl der positiven Pas-

1) D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123**, 1717, 1914.

sagen, denn alle Teilchen, von denen das Gesagte gilt, müssen in $\triangle t$ mindestens eine positive Passage vollzogen haben. Greifen wir nun zur Zeit t irgendein Intervall $(x', x'+dx')$ diesseits der Marke heraus. Es enthält nach (1)

$$N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha(x'-vt)^2}{t}}\, dx' \tag{4}$$

Teilchen. Von ihnen werden alle jene und nur jene zur Zeit $t+\triangle t$ jenseits der Marke sein, die während $\triangle t$ eine positive Verschiebung $> l - x'$ erlitten haben. Hierfür besteht, nach (1), die W.

$$\int_{l-x'}^{\infty}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi\triangle t}}\, e^{-\frac{\alpha(x-v\triangle t)^2}{\triangle t}}\, dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{(l-x'-v\triangle t)\sqrt{\frac{\alpha}{\triangle t}}}^{\infty} e^{-y^2}\, dy. \tag{5}$$

Mit dieser W. ist (4) zu multiplizieren und dann nach x' von $-\infty$ bis l zu integrieren. Das gibt

$$\frac{N}{\pi}\int_{-\infty}^{l} dx' \sqrt{\frac{\alpha}{t}}\, e^{-\frac{\alpha(x'-vt)^2}{t}} \int_{(l-x'-v\triangle t)\sqrt{\frac{\alpha}{\triangle t}}}^{\infty} dy\, e^{-y^2} =$$

$$= \frac{N}{\pi}\int_{-\infty}^{z_0} dz\, e^{-z^2} \int_{(z_0-z)\sqrt{\frac{t}{\triangle t}}-v\sqrt{\alpha\triangle t}}^{\infty} dy\, e^{-y^2} \tag{6}$$

Hier wurde zur Abkürzung

$$(l-vt)\sqrt{\frac{\alpha}{t}} = z_0 \tag{7}$$

gesetzt. Umkehrung der Integrationsfolge liefert

$$\frac{N}{\pi}\int_{-v\sqrt{\alpha\triangle t}}^{\infty} dy\, e^{-y^2} \int_{z_0-(y+v\sqrt{\alpha\triangle t})\sqrt{\frac{\triangle t}{t}}}^{z_0} dz\, e^{-z^2}. \tag{8}$$

Nun läßt sich die Limite für $\triangle t = 0$ bilden. Man erhält als Glied niedrigster Ordnung in $\triangle t$

$$\frac{N}{2\pi\sqrt{t}}\, e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\sqrt{\triangle t}. \tag{9}$$

Der Ausdruck (8) geht also in der Limite nur wie $\sqrt{\triangle t}$ gegen 0. Da er eine untere Schranke[1]) für die Zahl der positiven Passagen während $\triangle t$ bildet, so muß auch diese Passagenzahl, der Minuend in (3), mindestens von der Größenordnung $\sqrt{\triangle t}$ sein, also von höherer Größenordnung als die Differenz (3) selbst. W. z. b. w.

IV. Lösung des Problems.

a) Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Erstpassagezeit.

Um Worte zu sparen, wollen wir ein Teilchen, solange es die Marke noch nicht überschritten hat, „weiß" nennen, später hingegen „rot". Diesseits der Marke gibt es also weiße und rote Teilchen, jenseits der Marke nur rote. Nun sei $p(t)\,dt$ die gesuchte Wahrscheinlichkeit einer Erstpassagezeit zwischen t und $t+dt$, also $Np(t)\,dt$ die Zahl der Erstpassagen während dt. Dann ist offenbar

$$N p(t)\, dt = \text{Abnahme der weißen Teilchen während } dt. \tag{10}$$

Im Falle $v=0$ ist die jeweilige Zahl der weißen Teilchen leicht anzugeben. Denn da verteilen sich die roten von der Marke aus gleichmäßig auf den Raum diesseits und jenseits. Die Zahl der weißen ist also gleich der Gesamtzahl N vermindert um die doppelte Zahl jenseits der Marke.

Wenn $v \neq 0$ ist, ist eine so einfache Überlegung nicht mehr möglich, denn da verteilen sich die roten Teilchen nicht mehr gleichmäßig auf die Halbstrahlen zu beiden Seiten der Marke. Die W., ein individuelles rotes Teilchen diesseits der Marke anzutreffen, hängt davon ab, wie lange es schon rot ist.

Wir können uns aber in jedem Falle die Dichteverteilung der weißen Teilchen durch folgenden Kunstgriff anschaulich machen. Erstens denken wir uns immer $v=0$ und erteilen dafür der Marke die Geschwindigkeit $-v$, mit welcher sie zur Zeit $t=0$ von der Stelle $x=l$ ausgehen soll. Die Marke befindet sich also dann jeweilig an der Stelle $x = l - vt$. Das ist lediglich eine Koordinatentransformation, die wir nachher wieder rückgängig zu machen haben. Nun beachten wir, daß die Dichteverteilung aller Teilchen

$$\varrho(x,t) = N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\, e^{-\frac{\alpha x^2}{t}} \tag{11}$$

eine Lösung der Fourierschen Gleichung

$$\frac{1}{4\alpha}\frac{\partial^2\varrho}{\partial x^2} = \frac{\partial\varrho}{\partial t} \tag{12}$$

ist. Das ist übrigens kein Zufall, sondern hängt mit der Wesensverwandtschaft der Diffusion und der Brownschen Bewegung zusammen. Wir können (12) geradezu als die Diffusionsgleichung der Brownschen Teilchen bezeichnen. (11) ist jene Lösung von (12), welche für $t=0$ an der Stelle $x=0$ die wohlbekannte Singularität[1]) zeigt, für alle anderen x verschwindet, und für alle positiven t und alle x regulär ist.

Die Dichte der weißen Teilchen, die wir mit $\varrho_w(x,t)$ bezeichnen wollen, wird nun ebenfalls die Differentialgleichung (12) erfüllen müssen. Nur kommt noch die Randbedingung hinzu, daß ϱ_w an der jeweiligen Stelle der Marke verschwinden muß:

$$\varrho_w(l-vt, t) = 0. \tag{13}$$

Denn die weißen Teilchen werden ja von der Marke verschluckt, wie Gasionen von einer Metallplatte.

Würde die Marke ruhen ($v=0$), so ließe sich die neue Lösung aus (11) durch das bekannte „Spiegelungs"verfahren gewinnen. Man

1) Faktisch gibt (9) in der Limite die Passagenzahl selbst, da mehrmalige Passage desselben Teilchens während $\triangle t$ von höherer Ordnung unwahrscheinlich wird.

1) Das Charakteristische dieser Singularität besteht darin, daß die Funktion (11) von x an der Stelle $x=0$ zwar für $t=0$ nicht definiert ist, daß jedoch ihr bestimmtes Integral über jede feste, beliebig kleine aber endliche Strecke, welche den Punkt $x=0$ als inneren Punkt enthält, sich für $t=0$ der Grenze N nähert.

spiegelt (11) an der Marke und an der x-Achse [im (ϱ, x) Koordinatensystem]:

$$-N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\,e^{-\frac{\alpha(x-2l)^2}{t}} \tag{14}$$

und fügt diese gespiegelte Lösung zu der ursprünglichen hinzu:

$$\varrho_w(x,t)=N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\left(e^{-\frac{\alpha x^2}{t}}-e^{-\frac{\alpha(x-2l)^2}{t}}\right). \tag{15}$$

Ist $v>0$, so darf man natürlich nicht die gespiegelte Lösung mit der doppelten Geschwindigkeit der Marke fortschwimmen lassen, weil sie dann aufhört, Lösung der Differentialgleichung (12) zu sein. Es genügt aber, den zweiten Bestandteil von (15) im Verhältnis $e^{4\alpha l v}$ zu vergrößern, um der O-Stelle die gewünschte Geschwindigkeit $-v$ zu erteilen; wir haben also

$$\left.\begin{aligned}&\varrho_w(x,t)=N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\\&\left(e^{-\frac{\alpha x^2}{t}}-e^{4\alpha l v}\,e^{-\frac{\alpha(x-2l)^2}{t}}\right).\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Dieser Ausdruck gilt natürlich nur diesseits der Marke, d. i. für $x<l-vt$. Hier genügt er der Gleichung (12), erfüllt die Bedingung (13) und verhält sich für $t=0$ wie (11). Für $x>l-vt$ hat natürlich $\varrho_w\equiv 0$ zu gelten.

Machen wir noch die Koordinatentransformation rückgängig, indem wir x durch $x-vt$ ersetzen, so erhalten wir schließlich

$$N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}}\left(e^{-\frac{\alpha(x-vt)^2}{t}}-e^{4\alpha l v}\,e^{-\frac{\alpha(x-vt-2l)^2}{t}}\right)dx \tag{17}$$

für die Zahl der weißen Teilchen zwischen x und $x+dx$.

Indem wir (17) nach x von $-\infty$ bis l integrieren, finden wir die Gesamtzahl der weißen Teilchen zur Zeit t:

$$\frac{N}{\sqrt{\pi}}\left[\int\limits_{-\infty}^{(l-vt)\sqrt{\frac{\alpha}{t}}}e^{-y^2}\,dy-e^{4\alpha l v}\int\limits_{-\infty}^{-(l+vt)\sqrt{\frac{\alpha}{t}}}e^{-y^2}\,dy\right]. \tag{18}$$

Nach (10) erhalten wir daraus durch Differentiation nach t die Wahrscheinlichkeit einer Erstpassagezeit zwischen t und $t+dt$:

$$p(t)\,dt=l\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\,e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\,t^{-\frac{3}{2}}\,dt. \tag{19}$$

Obwohl ich den Weg über die partielle Differentialgleichung für vollkommen einwandfrei halte, mag er doch im ersten Augenblick befremden. Wir können aber jetzt nachträglich die Richtigkeit von (19) auf ganz direktem Wege erhärten, indem wir ohne Kenntnis von (19) eine Integralbeziehung ableiten, der $p(t)$ genügen muß.

Im Zeitraum $(\vartheta, \vartheta+d\vartheta)$ überschreiten $Np(\vartheta)\,d\vartheta$ weiße Teilchen die Marke, d. h. werden zu roten. Von diesen roten Teilchen werden zur Zeit t $(0\leq\vartheta\leq t)$ alle jene und nur jene diesseits der Marke anzutreffen sein, die in der Zwischenzeit $(t-\vartheta)$ eine Verschiebung zwischen $-\infty$ und 0 erlitten haben. Nach (1) sind das

$$Np(\vartheta)\,d\vartheta\int\limits_{-\infty}^{0}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi(t-\vartheta)}}\cdot e^{-\frac{\alpha[x-v(t-\vartheta)]^2}{t-\vartheta}}\,dx$$

Teilchen. Integrieren wir noch nach ϑ von 0 bis t, so erhalten wir die Gesamtzahl der roten Teilchen, die sich zur Zeit t diesseits der Marke befinden. Ziehen wir diese Zahl von der Gesamtzahl der Teilchen diesseits der Marke, die sich aus (1) leicht berechnen läßt, ab, so gibt das die Zahl der weißen Teilchen. Ihr negativer Differentialquotient nach t muß wieder $=Np(t)$ sein. So gelangt man zu der Integralbeziehung

$$\begin{aligned}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,p(t)&=e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}}\left(l\,t^{-\frac{3}{2}}+v\,t^{-\frac{1}{2}}\right)\\&-v\int\limits_0^t e^{-\alpha v^2(t-\vartheta)}\,\frac{p(\vartheta)\,d\vartheta}{\sqrt{t-\vartheta}}.\end{aligned}$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes (19) und Ausführung der Quadratur überzeugt man sich leicht, daß die Beziehung identisch erfüllt wird. Dagegen erfüllen die schon früher als unrichtig erwiesenen Ausdrücke (2) und (3) die Bedingung natürlich nicht.

b) Die wahrscheinlichsten Werte von α und v.

Erinnern wir uns nun der eingangs formulierten Aufgabe: es sind bei n Versuchen die Zeiten $t_1, t_2 \ldots t_n$ gemessen worden; welches ist das wahrscheinlichste Wertepaar (α, v)? — Nun offenbar jenes, welches, wenn man damit eine sehr große Zahl solcher Versuchsreihen ausführt, relativ am häufigsten das Wertesystem $t_1, t_2 \ldots t_n$ auftreten läßt. Nach (19) ist nun bei gegebenen Werten von α und v, die W., daß der erste Zeitwert zwischen t_1 und t_1+dt_1 liege:

$$l\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\,e^{-\frac{\alpha(l-vt_1)^2}{t_1}}\,t_1^{-\frac{3}{2}}\,dt_1.$$

Analog sind die W. zu bilden, daß t_2 zwischen t_2 und t_2+dt_2, ... t_n zwischen t_n und t_n+dt_n liege. Diese Ereignisse sind voneinander unabhängig, daher ist die W., daß sie alle zugleich eintreffen, gleich dem Produkt:

$$\left.\begin{aligned}&l^n\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{n}{2}}e^{-\alpha\sum\limits_{i=1}^{n}\frac{(l-vt_i)^2}{t_i}}\times\\&\left(\prod_{i=1}^{n}t_i\right)^{-\frac{3}{2}}dt_1\,dt_2\ldots dt_n.\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Das wahrscheinlichste Wertepaar (α_w, v_w) wird nun jenes sein, welches dieser W. den größten Betrag erteilt. Man findet durch Differenziation

$$v_w=\frac{l}{\frac{1}{n}\sum t_i},\quad \alpha_w=\frac{1}{2l\left(\frac{1}{n}\sum\frac{l}{t_i}-\frac{l}{\frac{1}{n}\sum t_i}\right)};$$

oder wenn man (21)

$$\frac{1}{n}\sum t_i = \overline{t_i}, \quad \frac{1}{n}\sum \frac{l}{t_i} = \overline{v_i} \tag{22}$$

setzt:

$$v_w = \frac{l}{\overline{t_i}}, \quad \alpha_w = \frac{1}{2l(\overline{v_i} - v_w)}. \tag{23}$$

Für das wahrscheinlichste „mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat" der Brownschen Bewegung ergibt sich

$$\Lambda_w^2 = \frac{1}{2\alpha_w} = l(\overline{v_i} - v_w). \tag{24}$$

Die Resultate (21) bis (24) sind nicht befremdend. Sie erweisen den Rechenvorgang, der meines Wissens bisher immer befolgt wurde, als korrekt. Bemerkenswert und erfreulich ist es, daß er strenge korrekt ist, während z. B. Konstantinowsky durch den oben beleuchteten Irrtum dazu veranlaßt wurde, Korrektionen daran anzubringen.

Tatsächlich ergibt auch Formel (19) für die „mittlere Erstpassagezeit bei unendlich vielen Versuchen" genau

$$\overline{t} = \frac{l}{v}.\text{[1]} \tag{25}$$

Man kann Formel (19) noch dazu benutzen, um das sogenannte „$\sqrt{t}$-Gesetz" in einer dieser Versuchsanordnung besser angepaßten Form streng zu formulieren, nämlich als „$\sqrt{l}$-Gesetz". Setzt man

$$\overline{t} - t = \triangle t,$$

so ist

$$\overline{\triangle t^2} = \overline{(\overline{t} - t)^2} = \overline{t^2} - (\overline{t})^2.$$

Nun ergibt (19)

$$\overline{t^2} = l\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\int_0^t t^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha(l-vt)^2}{t}} dt = \frac{l^2}{v^2} + \frac{l}{2\alpha v^3}.$$

Demnach

$$\frac{\sqrt{\overline{\triangle t^2}}}{\sqrt{l}} = \frac{1}{\sqrt{2\alpha v^3}} = \text{konst.} \tag{26}$$

In Worten: Der quadratische Mittelwert der Zeitabweichungen ist mit der Wurzel aus der Fallstrecke proportional. Tatsächlich wurde auch das „$\sqrt{t}$-Gesetz" bei Fall- und Steigversuchen stets in dieser Form geprüft, die sich aber aus (1) direkt nicht streng ableiten läßt.

1) Im Gegensatz zu Konstantinowsky, der aus (3) $\overline{t} = \frac{l}{v} + \frac{1}{4\alpha v^2}$ berechnet. Dies ist die „mittlere Aufenthaltsdauer diesseits der Marke". — Für die „wahrscheinlichste Zeit der Erstpassage" findet man aus (19) annähernd (d. h. bei großem v): $\frac{l}{v} - \frac{3}{4\alpha v^2}$; sie wächst aber für $v = 0$ nicht über alle Grenzen, sondern hat den endlichen Wert $\frac{2\alpha l^2}{3}$. — Auch aus (9) kann man ein Zeitmittel berechnen, das „Mittel aus allen Passagezeiten". Es hat den Wert: $\frac{l}{v} + \frac{1}{2\alpha v^2}$. — Wieder einen anderen Wert wird vermutlich die „wahrscheinlichste mittlere Passagezeit" haben, worunter man das wahrscheinlichste Mittel aller Passagezeiten eines Einzelversuches verstehen könnte. Man sieht, der Begriff der mittleren oder wahrscheinlichsten Passagezeit ist ungefähr so vieldeutig wie die mittlere Weglänge in der Gastheorie.

V. Die theoretische Häufigkeit der „Rückkehr".

Auf noch eine sehr interessante Anwendung der Formel (19) möchte ich nicht unterlassen hinzuweisen, da sie dazu dienen kann, die geltende Theorie der Brownschen Bewegung bei solchen Versuchen einer neuerlichen Prüfung zu unterziehen. Wir können nämlich jetzt die im II. Abschnitt gestreifte Frage nach der Wahrscheinlichkeit einer Rückkehr exakt beantworten. Wir legen uns also jetzt die Frage vor: wie groß ist die W., daß ein Teilchen, welches die Marke einmal um die Strecke ε überschritten hat, überhaupt noch einmal zur Marke zurückkehre?

Die Frage ist gleichbedeutend mit der anderen: wie groß ist die W., daß ein Teilchen eine in der Entfernung $-\varepsilon$ vom Ausgangspunkt angebrachte Marke irgendeinmal, d. h. in der Zeit zwischen 0 und $+\infty$ zum erstenmal[1]) überschreite?

Die Formel (19) ist auch hier anwendbar. (Wenn man es vorzieht, kann man sich vorstellen, daß nicht l, sondern v das Vorzeichen wechselt.) Man erhält für die gefragte W.

$$\varepsilon\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\int_0^\infty e^{-\frac{\alpha(\varepsilon+vt)^2}{t}} t^{-\frac{3}{2}} dt = e^{-4\varepsilon\alpha v} = e^{-\frac{2\varepsilon v}{\Lambda^2}},$$

wenn $\Lambda^2 = \frac{1}{2\alpha}$ wieder das mittlere sekundliche Verschiebungsquadrat.

Die W. sinkt also einfach in geometrischer Progression mit der Entfernung von der Marke. Interessant ist die Größenordnung der Überschreitungen, nach welchen die Rückkehr noch einigermaßen wahrscheinlich ist. Fordern wir etwa

$$e^{-\frac{2\varepsilon v}{\Lambda^2}} = \frac{1}{e},$$

so wird

$$\varepsilon = \frac{\Lambda^2}{2v}.$$

Es betrug z. B. bei einer Beobachtungsreihe Konstantinowskys (l. c. S. 1749) rund: $v = 20 \times 10^{-4}$ cm/sec, $\Lambda^2 = 2 \times 10^{-6}$ cm^2/sec. Daraus berechnet sich

$$\varepsilon = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

1) Dieser Zusatz ist auch hier wieder notwendig, weil sonst die verschiedenen Fälle nicht reinlich getrennt wären.

Die gesamte Fallstrecke l hatte $61 \cdot 3 \times 10^{-4}$ cm betragen; sie wurde durchschnittlich in 3 Sek. zurückgelegt. Eine Reversion nach Überschreitung der Fallstrecke um 8 Proz. konnte der Beobachtung wohl nicht entgehen und muß nach der Theorie bei den 56 Versuchen dieser Serie unbedingt öfters vorgekommen sein. Ebenso muß es vorgekommen sein, daß Teilchen, nachdem sie an der ersten Marke schon abgestoppt waren und schon ca. 8 Proz. der Fallstrecke zurückgelegt hatten, wieder bis an die erste Marke oder hinter dieselbe zurückkehrten. Es wäre sehr interessant zu wissen, ob diese Folgerung der Theorie qualitativ und quantitativ zutrifft.

VI. Präzisionsmasse.

Es fragt sich nun noch, in welchem Grade wir hoffen dürfen, mit (α_w, v_w) bzw. (A_w^2, v_w) den wahren Werten (α, v) bzw. (A^2, v) nahegekommen zu sein. Gegenwärtig ist für die Beurteilung dieser Frage ein Kriterium üblich, dem ich nicht zustimmen kann. Man berechnet beispielsweise bei einer Beobachtungsreihe von 70 Einzelmessungen A_w^2 aus den ersten 20, 30, 40, 50, 60 und schließlich aus allen 70 Erstpassagezeiten[1]). Die Tatsache, daß die Oszillationen der so erhaltenen Zahlenfolge gegen das Ende zu genügend klein werden, wird als Beweis dafür angesehen, daß eine genügende Genauigkeit erreicht ist. Das kann dazu verleiten, aus den Oszillationen der letzten 2 oder 3 Zahlen die Größenordnung des Fehlers zu beurteilen, mit welchem die letzte Zahl wahrscheinlich behaftet ist. Diese Auffassung wäre aber durchaus irrig. Denn der wahrscheinliche Fehler einer Versuchsreihe von 70 Einzelversuchen ist von derselben Größenordnung wie die wahrscheinliche Abweichung zweier Versuchsreihen zu je 70 unabhängigen Einzelmessungen. Zwei Versuchsreihen, deren eine vollständig in der zweiten enthalten ist, ja sogar das Hauptkontingent der Versuche der zweiten Reihe bildet, sind nichts weniger als unabhängig und werden „wahrscheinlich" viel weniger abweichende Resultate liefern.

Ein brauchbares Präzisionsmaß liefern uns die Quadratwurzeln aus den mittleren Fehlerquadraten von v_w und A_w^2 und diese lassen sich verhältnismäßig leicht berechnen. Denn das Differential (20) stellt ja die Wahrscheinlichkeit dar, daß bei einer Versuchsreihe mit bestimmten Werten A^2 und v das Wertesystem der $t_1 \dots t_n$ und folglich auch die nach (22) bis (24) als Funktionen der $t_1 \dots t_n$ dargestellten

1) F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **123**, 53, 1914; D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123**, 1697, 1914; F. Zerner, diese Zeitschr. **16**, 10, 1915.

Resultate A_w^2 und v_w in bestimmte infinitesimale Grenzen fallen. Wir brauchen also nur das Differentiale (20) mit den jeweiligen Fehlerquadraten

$$(v_w - v)^2 = \left(\frac{l}{\frac{1}{n}\sum t_i} - v\right)^2 \tag{27}$$

bzw.

$$(A_w^2 - A^2)^2 = \left[l\left(\frac{1}{n}\sum \frac{l}{t_i} - \frac{l}{\frac{1}{n}\sum t_i}\right) - \frac{1}{2\alpha}\right]^2 \tag{28}$$

zu multiplizieren und nach $t_1 \dots t_n$ von 0 bis ∞ zu integrieren, um die mittleren Fehlerquadrate zu erhalten[1]).

Die Ausführung der Quadraturen ist ziemlich langwierig und erfolgt, zum mindesten bei (28), am besten gesondert für die 6 Glieder des Quadrates. Man gelangt dann in allen Fällen, entweder direkt oder durch Einführung der Variabeln

$s_1 = t_1,\ s_2 = t_1 + t_2,\ \dots s_n = t_1 + t_2 + \dots + t_n$
zum Ziel[2]). Man findet

$$\left.\begin{aligned} \frac{\sqrt{\overline{(v_w - v)^2}}}{v} &= \frac{A}{\sqrt{l v n}} \sqrt{1 + \frac{3A^2}{l v n}} \\ \frac{\sqrt{\overline{(A_w^2 - A^2)^2}}}{A^2} &= \frac{\sqrt{2n - 1}}{n}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Ich wiederhole: die Bedeutung der Zeichen v_w und A_w^2 sind Fallgeschwindigkeit und mittleres sekundliches Verschiebungsquadrat der Brownschen Bewegung, wie sie sich aus einer Reihe von n Versuchen nach den Formeln (22) bis (24) ergeben. v und A^2 sind die wahren Werte dieser Größen. l ist die Fallstrecke.

Natürlich ist es praktisch unmöglich, auf der rechten Seite der ersten Gleichung die wahren Werte A und v einzusetzen. Zur Fehlereinschätzung genügt es aber, hier die fehlerhaften Werte A_w und v_w zu verwenden, sowie den von 1 nur wenig verschiedenen Faktor $\sqrt{1 + \frac{3A^2}{l v n}}$

1) Diese dritte Art von Mittelbildung: über eine (gedachte) unendliche Zahl von Versuchsreihen zu je n Versuchen, ist wohl auseinanderzuhalten von den beiden früheren: Mittel über eine (gedachte) unendliche Zahl von Einzelversuchen, wie in Gleichung (25) und: Mittel über die n Versuche einer bestimmten Reihe wie in Gleichung (22). Daß der Querstrich in drei verschiedenen Bedeutungen verwendet wurde, dürfte wohl kaum zu Verwechselungen führen.

2) Dabei tritt das bestimmte Integral auf

$$\int_0^s \frac{ds'}{(s-s')^{3/2} s'^{3/2}} e^{-\left(\frac{a^2}{s-s'} + \frac{b^2}{s'}\right)} = \frac{(a+b)\sqrt{\pi}}{a b s^{3/2}} e^{-\frac{(a+b)^2}{s}},$$

und andere, die sich daraus leicht ableiten lassen.

fortzulassen. Für den praktischen Gebrauch ergibt sich dadurch die Näherungsformel

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{\sqrt{(v_w - v)^2}}{v} = \dfrac{A_w}{\sqrt{l\, v_w\, n}} = \\[2ex] \dfrac{\sqrt{\left(\dfrac{1}{n^2}\sum\dfrac{1}{t_i}\cdot\sum t_i\right) - 1}}{\sqrt{n}}.\end{array}\right\} \quad (30)$$

Der relative Fehler des Verschiebungsquadrates hängt, wie vorauszusehen, nur von der Zahl der Versuche ab und ist bei längeren Versuchsreihen nahezu $= \sqrt{\frac{2}{n}}$. Die Formel gibt übrigens auch für $n = 1$ natürlich den richtigen Wert. Denn aus (22) bis (24) ergibt sich in diesem Falle $A_w{}^2 = 0$, der Fehler beträgt also immer 100 Proz. vom wahren Wert.

An einem willkürlich herausgegriffenen Beispiel möchte ich noch zeigen, daß das von mir oben angefeindete Kriterium wirklich unzureichend ist. Aus einer Reihe von 34 Fallzeiten und 33 Steigzeiten ergab sich[1])

$$A^2_{20, 30, 40, 50, 60, 67} = \begin{array}{l}1{,}047,\ 1{,}363,\ 2{,}135,\ 2{,}034,\\ 2{,}022, 2{,}095 \times 10^{-6}\,\mathrm{cm^2/sec.}\end{array}$$

Aus dieser Zahlenreihe ist man versucht, zu schließen, daß dem letzten Wert schon eine Genauigkeit von etwa 4 Proz. zukommt. Formel (29^2) aber gibt 17,2 Proz. für $n = 67$.

Zusammenfassung.

Leider muß ich es mir aus Mangel an Hilfsmitteln und Literatur zurzeit versagen, das vorhandene Zahlenmaterial auf Grund der vorgetragenen Theorie einer kritischen Durchsicht zu unterziehen. Nur soviel möchte ich zusammenfassend bemerken:

Bei der Berechnung der Ladungen submikroskopischer Teilchen aus Fall- und Steigversuchen haben nach dem derzeitigen Stande der Theorie der Brownschen Bewegung unbedingt die Formeln (21) bis (24) dieser Abhandlung Anwendung zu finden. Selbst geringfügige Abweichungen davon können insbesondere beim „mittleren sekundlichen Verschiebungsquadrat" zu recht erheblichen Fehlern führen. Denn bei letzterem handelt es sich um eine Art Fehlerrechnung und die große Empfindlichkeit solcher Rechnungen gegen geringfügige Varianten des Rechenvorganges ist bekannt. — Als Maßstab der erzielten Genauigkeit haben die Formeln (29) bzw. (30) dieser Abhandlung zu gelten und nicht das „Kriterium der kleinen Oszillationen".

Nachtrag bei der Korrektur: Herr Konstantinowsky macht mich brieflich auf einen fatalen Irrtum aufmerksam. Ich habe den unrichtigen Ausdruck (3) und die daraus folgende unzutreffende Korrektion (vgl. die auf Gl. (24) folgenden Sätze) fälschlich Herrn Konstantinowsky in die Schuhe geschoben. Tatsächlich hat aber Herr Konstantinowsky die Formel (3) und die ganze Korrektionsrechnung von H. Fletcher[1]) übernommen, den er auch auf S. 1716 und nochmals auf S. 1718 seiner Abhandlung[2]) zitiert. Ich spreche Herrn Konstantinowsky auch an dieser Stelle mein lebhaftes Bedauern über dieses Versehen meinerseits aus.

1) D. Konstantinowsky, l. c. S. 1750.

1) H. Fletcher, Phys. Rev. **33**, 1911, August, Nr. 2, 82.
2) D. Konstantinowsky, Wien. Ber. **123**, 1914.

Komárom, Ungarn, Juli 1915. [Aus dem II. physikal. Institut der k. k. Universität Wien.]

(Eingegangen 26. Juli 1915.)

Über die graphische und mechanische Berechnung chemischer Affinitäten aus thermischen Messungen.

(Eine Bemerkung zu der Notiz der Herren R. Gans und Pereyra Míguez über einen „thermodynamischen Integrator".)

Von W. Drägert.

In Jahrg. **16**, 247, 1915 dieser Zeitschr. brachten die Herren Richard Gans und Adrián Pereyra Míguez die Beschreibung eines thermodynamischen Integraphen, der mechanisch die Kurve der „maximalen Arbeit" aus der Energiekurve zu zeichnen vermag. Mit der Arbeit jetzt bekannt geworden, kann ich nicht umhin, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die genannte Aufgabe in allen Teilen und darüber hinaus durch Angabe eines graphischen Verfahrens von mir bereits im Frühjahr 1914 gelöst worden ist. Sie ist in meiner Dissertation[1]) niedergelegt, deren Drucklegung im Juli und August vorigen Jahres erfolgte. Mein Eintritt ins Heer und meine spätere Beschäftigung in der Rüstungsindustrie einerseits, andererseits die bisher nicht ausgeführte Absicht des Herrn Geheimrat Nernst, mit mir über diesen Gegenstand und einige nach dem angegebenen Verfahren kontrollierte Gleichgewichte zu publizieren, hielten mich von einer zeitschriftlichen Veröffentlichung ab. Nunmehr veranlaßt mich die Arbeit der Herren R. Gans und A. P. Míguez, zum Belege, daß die angezogene Aufgabe bereits 1914 von mir gelöst worden

1) „Thermodynamische Untersuchungen am Kalziumhydroxyd sowie über die graphische und mechanische Berechnung chemischer Affinitäten aus thermischen Messungen", Berlin 1914.