

Smoluchowski's Oeuvre: Its impact for Physics and Chemistry

Peter Hänggi, Institut für Physik, Universität Augsburg



Marian Ritter von Smolan Smoluchowski [May 28, 1872 - 5 September 1917 (aged 45)]

Smoluchowski's Oeuvre: Its impact for Physics and Chemistry

Peter Hänggi, Institut für Physik, Universität Augsburg



It is remarkable that a science which began with the consideration of games of chance should have become the most important object of human knowledge.

Laplace

Marian Ritter von Smolan Smoluchowski [May 28, 1872 - 5 September 1917 (aged 45)]

4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications

July 3-6, 2012 Lviv, Ukraine

Dedicated to the 140-th anniversary of Prof. Marian Smoluchowski

Peter Hänggi, Dept. of Physics Univ. Augsburg, Germany

Smoluchowski's Oeuvre: Its Impact for Physics and Chemistry

In my presentation I will make an attempt to cover the salient scientific achievement by Marian von Smoluchowski during his life which ended far too early with his sudden death on September 05, 1917 at his young age of only 45.

Being the godfather for what is nowadays known as "Stochastic Physics" he made ground-breaking contributions to (1) the theory of Brownian motion, (2) the theory of sedimentation (Smoluchowski equation), (3) the statistical nature of the Second Law, (4) experiments and theory of density fluctuations (critical Opalescence) and last but not least, during his final years of scientific creativity (5) his pioneering theory of coagulation and diffusion-limited reaction rate theory. These outstanding achievements present true gems which dominate the description of soft matter physics and chemical physics, as well as related areas, to these very days!

Hochtöbliches k. und k. Professoren-Collegium!



Ich im aller Ergebenheit Unterzeichnete erlaubte sich um die Zulassung zu den strengen Prüfungen aus dem Hauptfache Physik mit Mathematik als Nebenfach und aus Philosophie die ganz ergebene Bitte zu stellen und legt zur Begründung dieser Bitte vor:

- A). Naturforsch.-zeugnis
- B). Index
- C). Die Abhandlung: „Akustische Untersuchungen über die Elasticität weicher Körper.“
- D). Curriculum vitae.
- E). Die Intimation betreffs Ablegung der Rigorosen im VIII. Semester.

Wien, den 27. Mai 1894.

IMPACT OF HIS OEUVRE

I. Theory of density fluctuations

as early as 1904: in Boltzmann-Festschrift

WIEN Ber. **123**: 2381 (1914); Phys. Z. **16**: 321 (1915)

Concepts like: **mean free path**

recurrence of time

life time of state fluctuation



concept of Markov processes

summary: 3 talks on diffusion, Brownian motion & coagulation

June lecture series in Göttingen (Wolfskehl Foundation)

debating Loschmidt's reversibility and Zermelo's recurrence (Poincaré) paradox

M. v. S.: "a process appears irreversible if the initial state is characterized by a long average time of recurrence compared to the times during which the system is under observation"

TABLE III. The Poisson distribution for $W(n)$. $\nu = 1.428$.

$n =$	0	1	2	3	4	5	6	7
$W(n)_{\text{obs}}$	381	568	357	175	67	28	5	2
$W(n)_{\text{calc}}$	380	542	384	184	66	19	5	2

$$+ \frac{1}{\alpha \pi^{\frac{1}{2}}} [1 - \exp(-\alpha^2)]. \quad (388)$$

For the second of Westgren's arrangements

Westgren has made several series of counts with both of his experimental arrangements. We give below a sample extract from one of his sequences:

$$\begin{array}{cc} 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 2 & 2 & 1 & 1 & 1 & 2 & 3 & 2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 3 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 4 & 2 & 2 & 1 & 2 & 1 & 3 & 2 & 0 & 2 & 2 & 1 & 0 & 2 & 2 & 2 & 1 & 2 & 3 & 2 & 2 & 2 & 3 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 1 & 3 & 3 & 4 & 2 & 2 \end{array} \quad (392)$$

The foregoing counts were obtained with the first of the two experimental arrangements described with the following values for the various physical parameters:

$$\begin{array}{ll} h = 6.56\mu; & D = 3.95 \times 10^{-8}; \\ \tau = 1.39 \text{ sec.}; & a = 49.5\mu\mu; \\ T = 290.0^\circ\text{K}; & \nu = 1.428. \end{array} \quad (393)$$

others with intervals between consecutive observations which are integral multiples of that characterizing the original sequence. Thus, by considering only the alternate numbers we obtain a new sequence in which the interval τ between two observations is twice that in the original sequence.

As we have already remarked, for any given

TABLE VI. The observed and the theoretical frequencies of occurrence of the pairs (n, m) in a given sequence ($\nu=1.428$; $P=0.374$). [In each case the top figure gives the observed number while the bottom figure (*italicized*), the number to be expected on the basis of Eq. (383).]

n	$m=0$	1	2	3	4	5	6
0	210 221	126 119	35 32	7 6	0 1	1 —	— —
1	134 119	281 262	117 122	29 31	1 5	1 1	— —
2	27 32	138 122	108 149	63 63	16 15	3 3	— —
3	10 6	20 31	76 63	38 56	24 22	6 5	0 1
4	2 1	2 5	14 15	22 22	13 15	11 6	3 2
5	— —	0 1	2 3	10 5	10 6	1 3	3 1

nature of these states. For, according to Eq. (376)

$$\Theta_n \sim (\tau/W(n)) = \tau(e^n n!/\nu^n) \quad (n \gg \nu). \quad (395)$$

which increases extremely rapidly for large values of n . For example, the number 7 was recorded only once in Svedberg's entire sequence of 518 counts; but the average time of recurrence for this state is 1105τ . Again, the number 17 (for instance) was never observed by Svedberg; and this is also understandable in view of the average time of recurrence for this state which is $\Theta_{17} \sim 10^{13} \cdot \tau$!

TABLE VIII. The average time of recurrence of a state of fluctuation in which the molecular concentration in a sphere of air of radius a will differ from the average value by 1 percent. $T = 300^\circ\text{K}$; $\nu = 3 \times 10^{19} \times (4\pi a^3/3)$.

$a(\text{cm})$	1	5×10^{-4}	3×10^{-5}	2.5×10^{-5}	1×10^{-5}
$\Theta(\text{sec.})$	$10^{10^{14}}$	10^{68}	10^6	1	10^{-11}

II. pragmatic approach to “Theory of Brownian motion”

use of combinatorics – molecular collisions –

kinetic picture – in distinct contrast to Sutherland & Einstein

random walks  diffusion

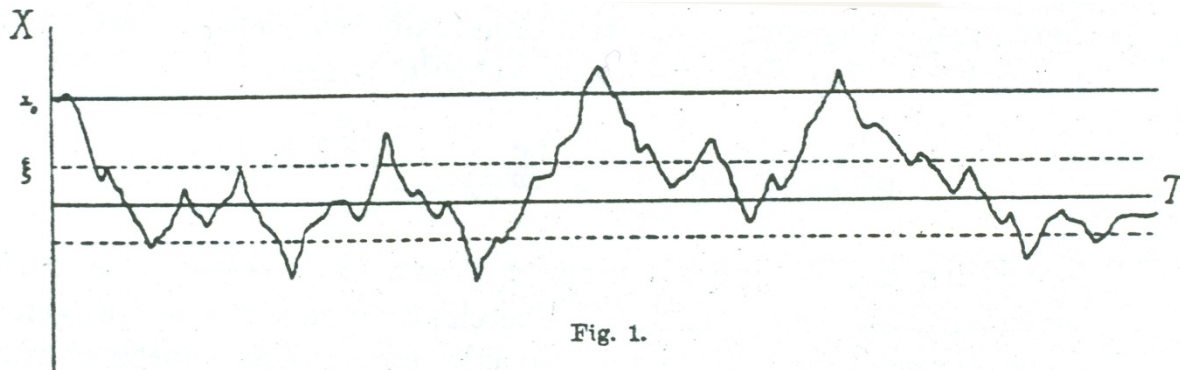
- Bull. Int. Acad. des Sci. de Cracovie 1906; pp. 202-213

“On the mean free path of molecules of gas and its relationship to the theory of diffusion”

$$D = c \lambda / 3$$

- Ann. Physik **21**: 756 – 780 (1906)

“The kinetic theory of Brownian motion and suspensions”



Krix-Krax Bild from Felix Exner

Theory of Brownian motion

W. Sutherland (1858-1911)

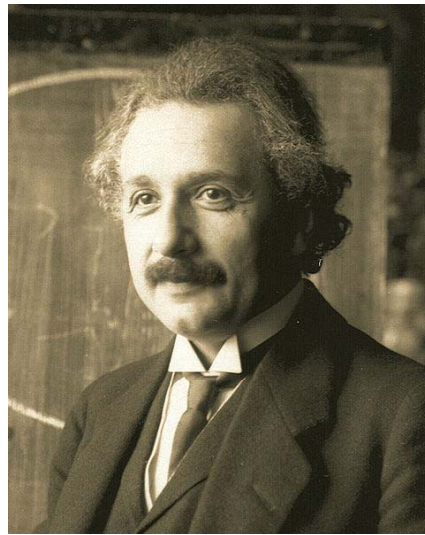


Source: www.theage.com.au

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta aC}$$

Phil. Mag. **9**, 781 (1905)

A. Einstein (1879-1955)



Source: wikipedia.org

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$$

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP}$$

Ann. Phys. **17**, 549 (1905)

M. Smoluchowski
(1872-1917)

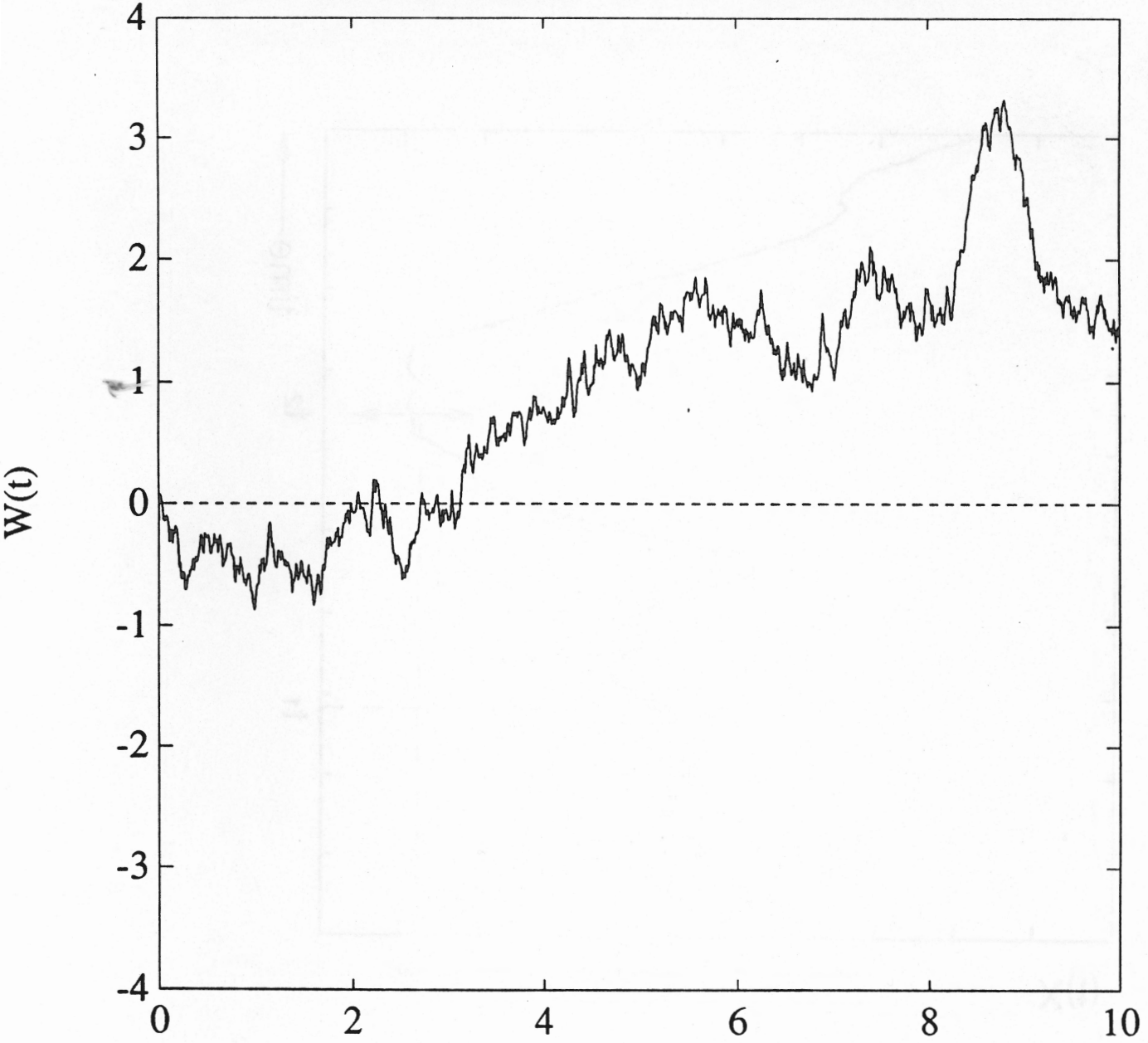


Source: wikipedia.org

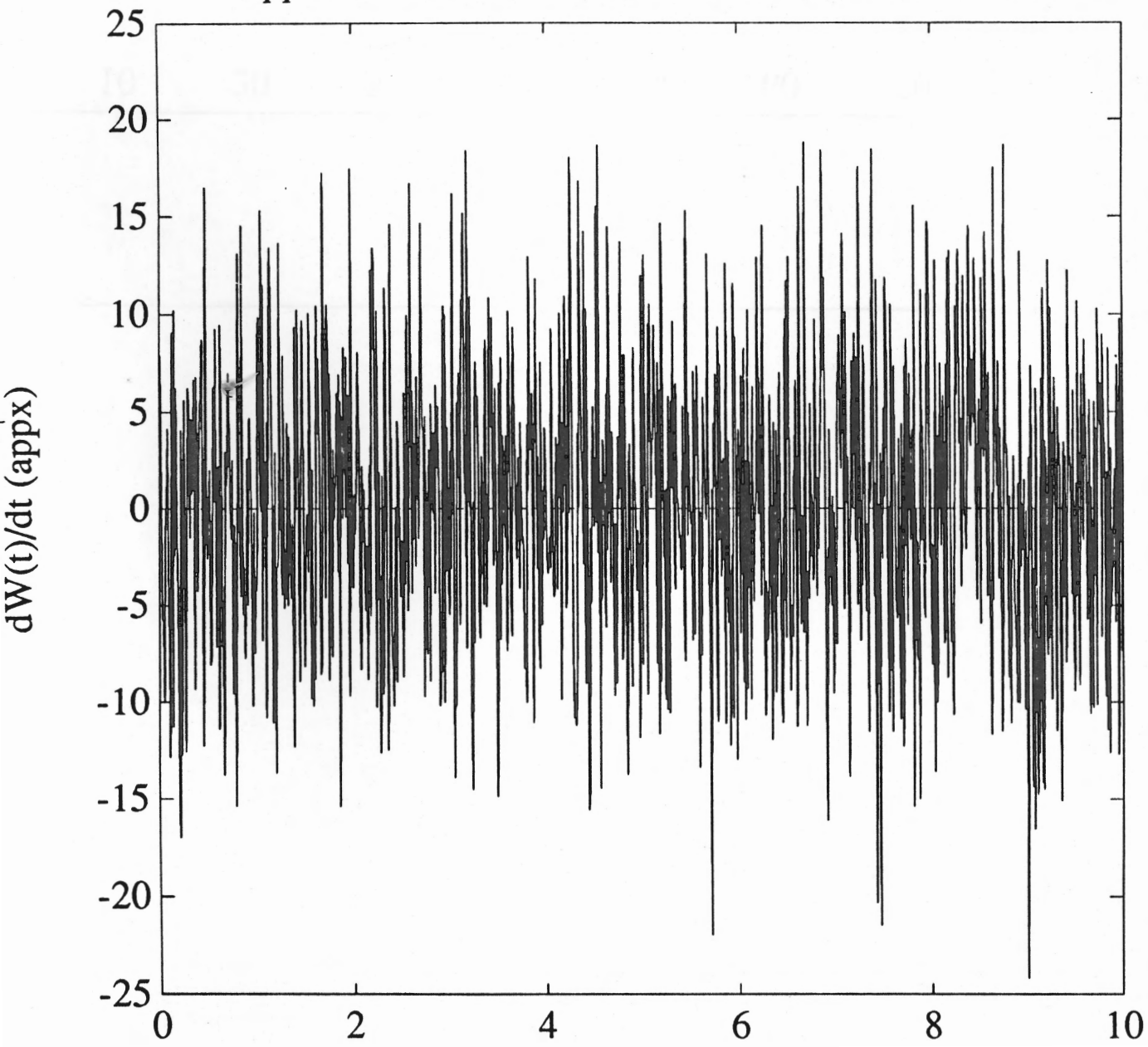
$$D = \frac{32}{243} \frac{mc^2}{\pi\mu R}$$

Ann. Phys. **21**, 756 (1906)

Typical Realization of Wiener Process



Approximate Derivative of Wiener Process: $dt=.01$



where β is the coefficient of sliding friction if there is slip between the diffusing molecule and the solution. For N molecules of solute per c.c. of solution the total resistance will be N times this, and in the steady state of diffusion will equilibrate the driving force due to variation of the osmotic pressure of the solute, namely dp/dx , which by the osmotic laws is $RTdc/dx$, if c is the concentration of the solute at x and R is the gas constant. Hence

$$RT \frac{dc}{dx} = 6\pi V \eta a N \frac{1 + 2\eta/\beta a}{1 + 3\eta/\beta a}; \quad \dots \quad (2)$$

and the required formula for the coefficient of diffusion with C for the number of molecules in a gramme-molecule is

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a C} \frac{1 + 3\eta/\beta a}{1 + 2\eta/\beta a} \quad \dots \quad (3)$$

If $\beta = \infty$, that is, if there is no slipping of solution at surface of molecule, aD is the same for all molecules diffusing through a given solvent at a given temperature. Now for a large molecule of solute moving amongst smaller ones of solvent, we can see that the slipping is probably small. But in the other extreme case of a small molecule of solute moving amongst larger ones of solvent, an effect analogous to slipping will occur, since the small molecule will travel a good deal in the gaps which would be left if the molecules of solvent were forced almost into permanent contact. We have thus two extreme cases of the formula.

$$\left. \begin{array}{l} \text{When } \beta = 0, \quad D = \frac{RT}{4\pi\eta a C} \\ \text{and when } \beta = \infty, \quad D = \frac{RT}{6\pi\eta a C} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

Thus with increasing values of a we should have aD diminishing from the upper limit $RT/4\pi\eta C$, when a is small, to the lower limit $RT/6\pi\eta C$, when a is large. This is analogous to the actual behaviour of B^*D obtained from experiment, B being the volume of the molecules in a gramme-molecule of solute. The first of the following tables contains the coefficients of diffusion for various gases through water determined by Hüfner*. I have reduced these all to a temperature of 16°C ., and expressed them with the second as unit of time instead of the day. The values of B are taken mostly from "Further Studies on Molecular Force" (Phil. Mag. [6] xxxix.). In the second last row are given the values of

* Wied. Ann. 1897, vol. xl, and Zeit. f. Phys. Chem. xxvii.

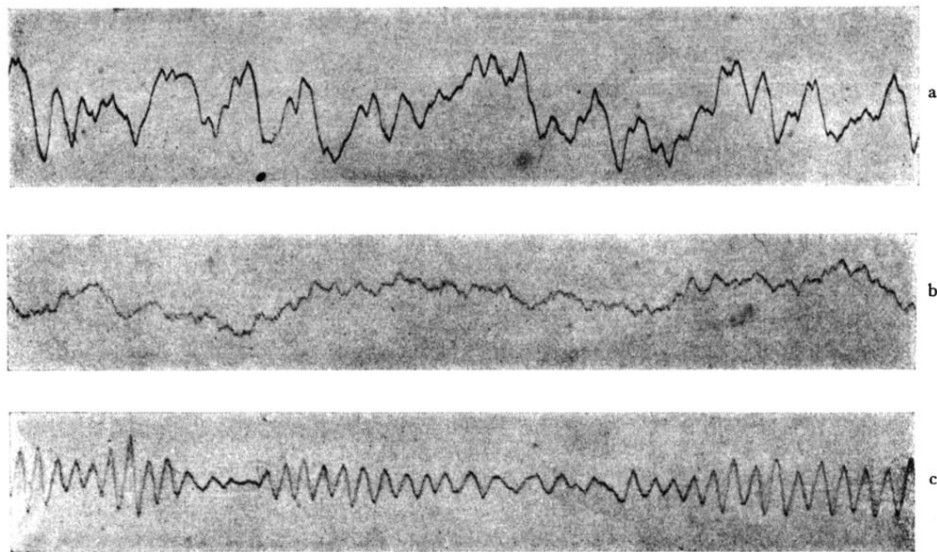


FIG. 5. Brownian fluctuation of a suspended mirror. (From Kappler.)

- (a) Restoring force 2.66×10^{-9} abs. units. $I = 6.1 \times 10^{-4}$. Camera distance 86.5 cm. Time 30 sec. equivalent to 2 mm. Pressure 4×10^{-3} mm.
- (b) Restoring force 9.428×10^{-9} abs. units. $I = 10^{-7}$. Camera distance 72.1 cm. Time 30 sec. equivalent to 1 mm. Atmospheric pressure.
- (c) Same system as curve 5b, except that the pressure is 10^{-4} mm.

coefficient Q . Since this coefficient gives the time rate of increase of the mean square displacement it must obviously be a coefficient of diffusion of the particles. It remained for Einstein first to evaluate Q . Let us assume that the particles are under the influence of a force which is proportional to some potential Φ . One can then investigate the manner in which the condition of a system remains stationary due to the fact that the changes in this condition caused by the Brownian motion and this assumed force equalize each other. If Δ is the displacement of the coordinate α , which is chosen to describe the motion of the particle, the result is

$$\overline{\Delta^2} = (2R/N)BTt. \quad (6)$$

For spherical particles, one may use Stokes' formula and so replace B by $(1/6\pi\zeta a)$. The final result in this case is that the mean square displacement is given by

$$\overline{S^2} = \overline{\Delta^2} = (RT/N)(1/3\pi\zeta a)t, \quad (7)$$

where a is the radius of the particles, and ζ is the coefficient of friction of the surrounding medium, and the other constants have their usual meanings. The potential Φ is missing from the formula since the restoring force quite naturally depends upon it.

After the derivation of this formula, it was obvious that in order to test the validity of this molecular interpretation of the Brownian motion one needs only to observe the mean square displacement of a number of particles for a time t , the sizes of the particles being accurately known. Perrin and his co-workers succeeded in preparing suspensions of very uniform particle size and in a "camera lucida" traced the positions of a given particle from half-minute to half-minute. Since the microscope was vertical the horizontal displacements S_x of the motions were observed. If cross-section paper be used the projections onto two rectangular axes can be read off immediately. This is not necessary however for the sum of the squares of these projections is equal to the sum of the squares of the separate tracks, and to obtain the mean square of the projection upon one axis it is only necessary to measure these tracks one by one, square them and divide by 2. Fig. 1 is reproduced from

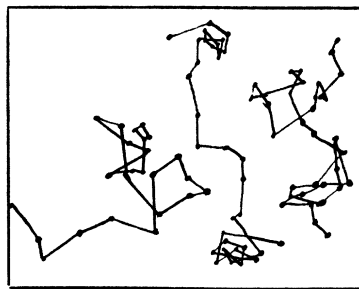


FIG. 1. Brownian motion of a suspended particle. (After Perrin, *Brownian Movement and Molecular Reality*.)

Perrin's book *Brownian Movement and Molecular Reality*. By evaluating such traces as the one shown, Perrin was not only able to verify Einstein's formula, but also to obtain from his experimental values of $\overline{S^2}$ a very accurate value for N , and so to establish definitely the Brownian movement as a molecular phenomenon.

The coordinate α used by Einstein to describe the motion of the particles can represent any degree of freedom of the system and is not at all restricted to translation. If this α refers to the rotation of the particles one finds that the mean square angular displacement $\overline{\theta^2}$ is given by

$$\overline{\theta^2} = \overline{\Delta^2} = (RT/N)(1/4\pi\zeta a^3)t. \quad (8)$$

This formula was also beautifully checked by Perrin.

von Smoluchowski, also in 1906, published the results of his calculations in which, without the assumption of an outside force, he arrived at the expression

$$\overline{S^2} = \overline{\Delta^2} = (64/81)(RT/N)(1/\pi\zeta a)t \quad (9)$$

for the mean square displacement in any one direction. This, as will be seen at once, differs from the result of Einstein only in the numerical factor. In 1908 Langevin published a discussion of the problem and derived by different methods of calculation a formula identical with that of Einstein.

Following these calculations many others appeared dealing with various phases of the subject. In 1913 Frau G. L. de Haas-Lorentz¹¹ published a small volume in which the complete

Brownian Motion as a Natural Limit to all Measuring Processes

R. BOWLING BARNES AND S. SILVERMAN, *Princeton University, The Johns Hopkins University*
(Received May 31, 1934)

TABLE OF CONTENTS

§1. Introduction.	
A. Historical.....	162
B. Statistical nature of Brownian motion.....	165
§2. Non-Electric Systems.	
A. Suspended mirror.....	167
B. Compound torsion pendulum.....	170
C. Elastic rods and strings.....	171
D. Vibrating membranes.....	172
E. Chemical balance.....	173
F. Spring balance.....	173
G. Other mechanical cases.....	174
§3. Electric Systems.	
A. Simple electric systems.....	174
B. Electrometer.....	175
C. Galvanometer.....	176
§4. Effects Related to Brownian Motion.	
A. Shot effect.....	180
B. Johnson effect.....	181
C. Shot effect of photons.....	184
§5. Conclusion	184
§6. Appendix.	
A. Special cases of galvanometer circuits.....	184
B. Observational methods.....	185
§7. Bibliography	192

§1. INTRODUCTION

IT is the purpose of this paper to review the literature showing that Nature has set a definite limit to the ultimate sensitivity of measuring instruments beyond which we cannot advance, and that this limit is determined by the Brownian motion or one of a group of related effects discussed below.

1A. Historical

In 1827, the naturalist, Robert Brown, while examining suspensions of various pollens with the aid of one of the then newly constructed achromatic objectives, discovered that the individual particles were constantly in a very

animated state of motion. After his announcement of this fact, there followed a deluge of experiments and theories which sought to arrive at the true nature and cause of this motion. The explanation was first looked for in the possibility that the particles were alive. This theory was quickly disproved however, for very soon particles of glass, minerals, petrified wood, pollen known to be over 100 years old, and even stone dust from the Egyptian Sphinx were shown to behave similarly to Brown's original pollen particles. All such possibilities as convection currents in the solution, internal motion due to uneven evaporation, hygroscopic or capillary action, mutual forces between particles, forma-

III. Theory of critical opalescence

Ann. Physik: **25**, 205 – 226 (1908)

“Molecular kinetic theory of the opalescence of gases in a critical state as well as several related occurrences”



follow up by A. Einstein; Ann. Physik **33**: 1275 – 1296 (1910)

“M. S.” Smoluchowski, Phil. Mag. **23**: 165 – 173 (1912)

connection with Rayleigh theory of light scattering is **EXACT**

intensity of scattered light $\propto 1 / (T - T_c)$

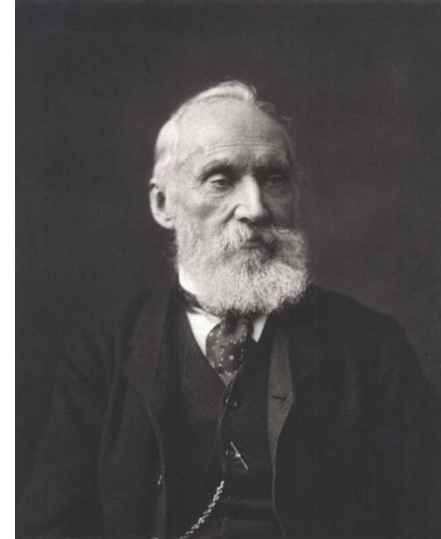
Second Law



Rudolf Julius Emanuel Clausius
(1822 – 1888)

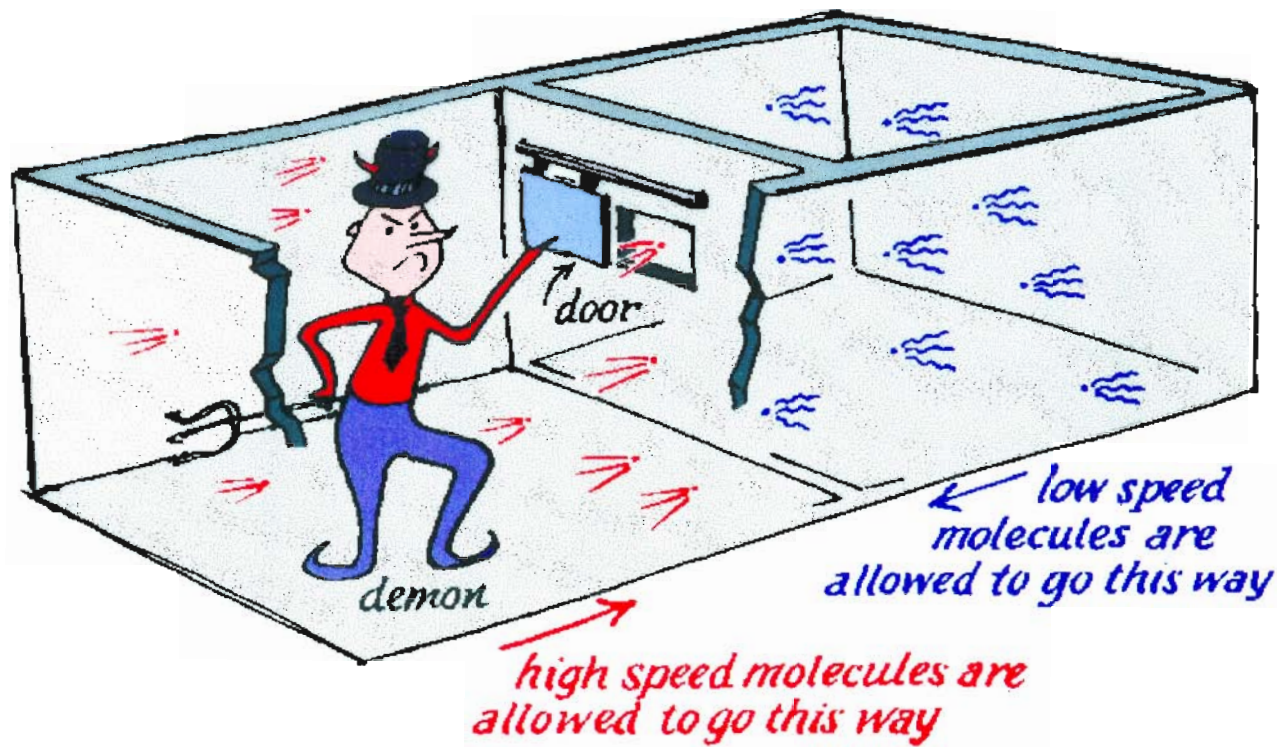
Heat generally cannot spontaneously flow from a material at lower temperature to a material at higher temperature.

$$\delta Q = TdS \quad (\text{Zürich, 1865})$$



William Thomson alias Lord Kelvin
(1824 – 1907)

No cyclic process exists whose sole effect is to extract heat from a single heat bath at temperature T and convert it entirely to work.

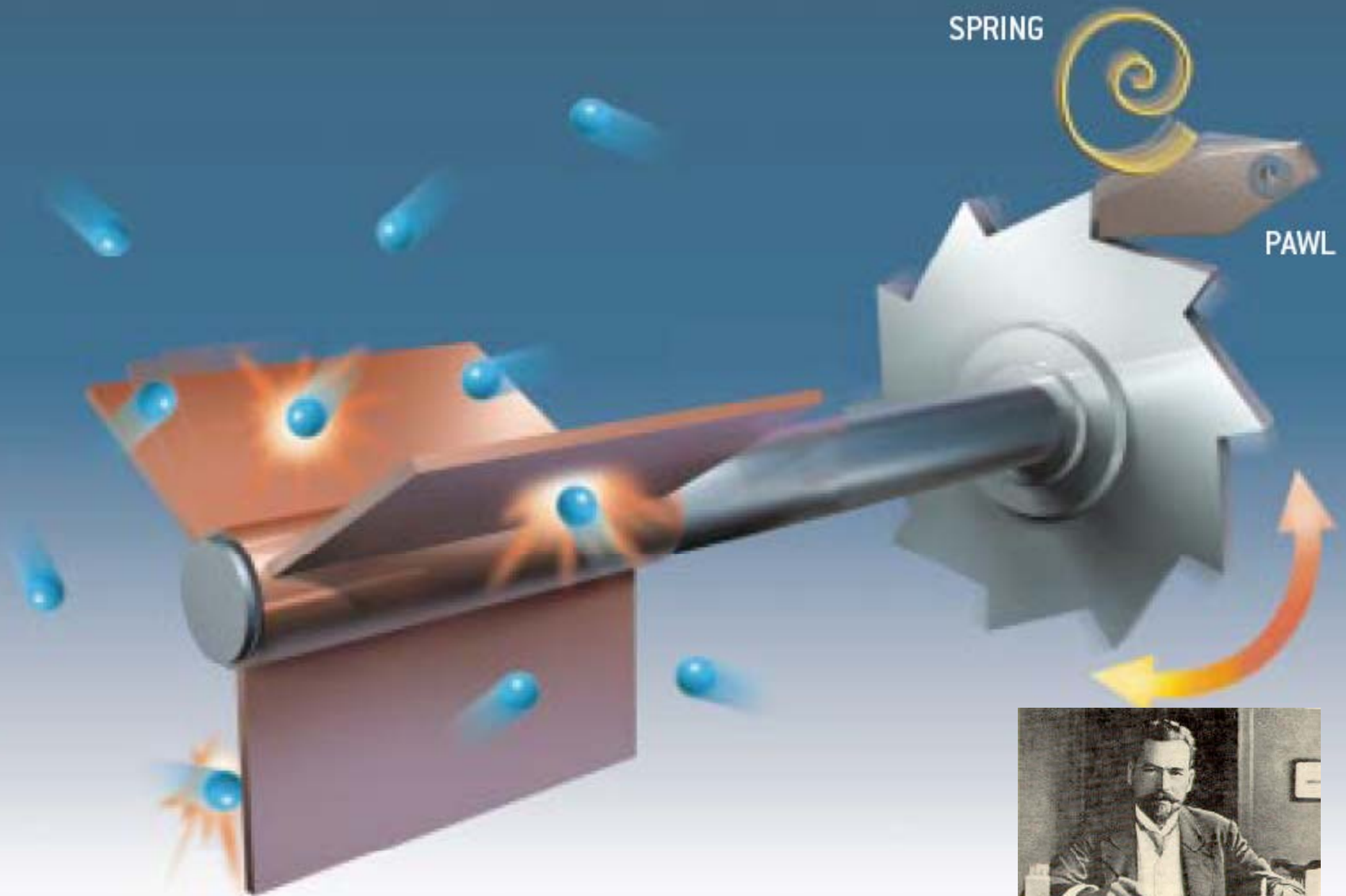


From: HS Leff and AF Rex, *Maxwells Demon*, IOP Publishing (1990)
Original: S.W. Angiest and L.G. Hepler, *Order and Chaos*, Basic books (1967)
Coloration: T.E. Humphrey, UNSW Sydney

M. v. Smoluchowski (Lemberg), *Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene*

.... Theoretisch noch einfacher und übersichtlicher ist das Beispiel des Torsionsfadens. Bringen wir anstatt des Spiegels unten ein Zahnrad mit einer Sperrklinke (mit Zwangsführung) an, welche nur einseitige Drehung zuläßt. Infolge der fortwährenden Schwankungen wird das Zahnrad eine Drehung, der Faden eine Torsion erfahren, welche dauernd zu nutzbarer Arbeit am Aufhängepunkt verwendet werden könnte. Es wäre diese Vorrichtung analog einer Spielbank, welche die Gesetze des Zufalls systematisch korrigiert. Die Schwierigkeit der technischen Ausführung bildet da keinen Einwand, wenn die Sache prinzipiell möglich ist.





Source: Scientific American (2001)

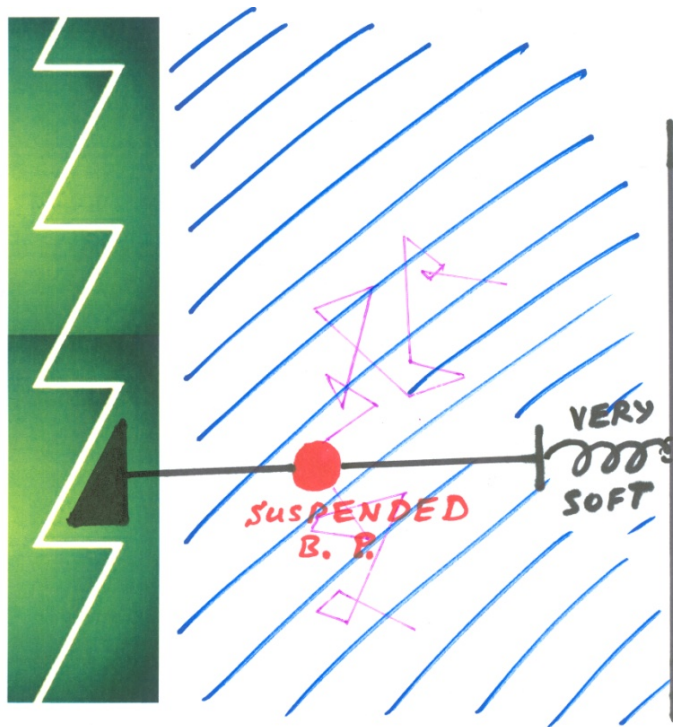


IV. 2-nd Law &

statistical interpretation

Phys. Z. **13**: 1069 – 1080 (1912)

and “Göttinger Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität: Gültigkeitsgrenzen des 2-ten Hauptsatzes der Wärmetheorie“, (Teubner, Leipzig 1913), pp. 89 – 121



Motors $\Rightarrow$ Brownian motors

Two heat reservoirs

One heat reservoir

Perpetuum mobile of the second kind?

NO !

Brownian motor

Movie

V. Smoluchowski Equation and its Applications

to the Theory of Sedimentation

Bull. Int. Acad. des Sci. de Cracovie **1913**: pp. 418 – 437

“Some examples of Brownian molecular motion under influence of external forces”

$P(x, t)$ with 2 refl. b. c.

$P(x, t)$ when $f = \text{const.}$

Ann. Physik **48**: 1103 – 1112 (1916)

“Brownian molecular motion under the effect of outside forces
and their connection with generalized diffusion equations”

$f \Rightarrow f(x)$ general!!

$$(4) \quad \frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial}{\partial x} [W f(x)]$$

- A. D. Fokker 1914 stationary sol.
- M. Planck 1917 stationary sol.

“a scandal”

Time-dep. solutions with $x = 0$ refl. b. c. & abs. b. c.

6. Die *mittlere Energie* *rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld;* *von A. D. Fokker.*

§ 1. Gegenstand der Untersuchung.

Die von Eucken¹⁾ ausgeführten Messungen der rotatorisch spezifischen Wärme des Wasserstoffes bei tiefen Temperaturen haben einige theoretische Untersuchungen veranlaßt, die eine Erklärung suchten dafür, daß die in ein (T, C_p) -Diagramm aufgetragene Kurve in der Nähe des absoluten Nullpunktes horizontal verläuft, d. h. sich an die T -Achse anschmiegt. Einstein und Stern²⁾ nahmen die Hypothese einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt zu Hilfe; später hat Ehrenfest³⁾ ohne die Hypothese der Nullpunktsenergie, indem er die rotierenden Moleküle adiabatisch aus Resonatoren entstanden dachte, eine theoretische Kurve durch die experimentell bestimmten Punkte zu legen vermocht.

Der direkte Weg, der für die spezifische Wärme der schwingenden Gebilde zu Erfolg führte, ist für die rotierenden Gebilde noch nicht exakt beschritten worden. Man⁴⁾ sagte: Ein fester Körper kann vermöge seiner Elastizität Eigenschwingungen bestimmter Frequenz ausführen. Der Wärmeinhalt werde betrachtet als Energie dieser Schwingung. Die Wärmekapazität wird sich nicht ändern, wenn wir das schwingende Gebilde mit elektrischer Ladung belegen. Dadurch wird es aber zu einem Oszillator, der qua talis bei jeder Temperatur in Energiegleichgewicht stehen muß mit der schwarzen Strahlung, und in diesem Gleichgewicht eine gleich große mittlere Energie bekommt wie ein Planckscher Resonator derselben Frequenz.

1) Eucken, Sitzungsber. d. preuß. Akad. p. 141. 1912.

2) Einstein u. Stern, Ann. d. Phys. 40. p. 551. 1913.

3) Ehrenfest, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 451. 1913.

4) Einstein, Ann. d. Phys. 22. p. 180. 1907.

Wenn man die Plancksche Strahlungsformel als richtigen Ausdruck annimmt für die experimentelle Kenntnis der schwarzen Strahlung, so kennt man also den Energiegehalt des schwingenden Gebildes zu jeder Temperatur, also auch die spezifische Wärme.

Es fragt sich, ob nicht mit gleichem Erfolg so zu verfahren wäre, daß man ein rotierendes Gebilde, z. B. ein Molekül, durch Belegung mit Ladung zu einem emittierenden und absorbierenden rotierenden Dipol mache? Wenn man mit der klassischen Mechanik und Elektrodynamik die mittlere Energie berechnete eines solchen Dipoles im stationären Gleichgewicht mit dem Planckschen Strahlungsfeld, könnte man nicht daraus die richtige spezifische Wärme finden?

Unsere Untersuchung führt zum Resultat, daß auf diese Weise kein Anschluß an die Messungen Euckens zu erreichen ist. Die theoretische Kurve der rotatorisch spezifischen Wärme würde für $T = 0$ eine vertikale, statt horizontale Tangente aufweisen.

§ 2. Die befolgte Methode.

Wir werden eine Menge von elektrischen Dipolen im Strahlungsfeld voraussetzen, drehbar um feste, in ihren Äquatorialebenen gelegenen Achsen, so daß sie *nur einen* Freiheitsgrad der Rotation besitzen. Wir werden das im Strahlungsfelde stationäre Verteilungsgesetz der Winkelgeschwindigkeiten aufsuchen, und daraus die mittlere Rotationsenergie als Funktion des Strahlungsfeldes, also auch der Temperatur, bestimmen.

Zur Aufsuchung dieses Verteilungsgesetzes kann man eine ganz allgemeine Differentialgleichung verwenden, die man überall da gebrauchen kann, wo es sich um Probleme handelt, die, wie unseres, eine Ähnlichkeit mit dem Problem der Brownschen Bewegungen aufweisen.

Es sei q ein Parameter, der den Zustand der betreffenden Gebilde kennzeichnet, z. B. in unserem Falle, der Drehimpuls eines betrachteten Dipoles, oder, bei den Brownschen Bewegungen, die Höhe eines Teilchens in der Flüssigkeit.

Es werde mit $f(q)$ die Geschwindigkeit bezeichnet, mit der q abnehmen würde, wenn das Gebilde sich selbst überlassen wird, z. B. in unserem Falle, der Verlust an Drehimpuls pro Zeiteinheit (scheinbare Reibung) wegen des Energie-

verlustes durch Ausstrahlung des Dipoles, oder die Fallgeschwindigkeit eines Teilchens in der Flüssigkeit.

Es sei τ ein sehr kleines Zeitintervall, und es sei R die Änderung von q in diesem Intervall als Folge von unregelmäßigen äußeren Einwirkungen, z. B. ein unregelmäßiger Drehimpuls, der von der Strahlung auf den Dipol übertragen wird, oder die unregelmäßige Wanderung eines Teilchens durch die molekularen Stöße. Die mittlere Größe der R sei $\bar{R}$, der R^2 sei $\bar{R}^2$. Diese Mittelwerte können im allgemeinen von q abhängig sein.

Die Forderung der Stationarität, des Aufrechterhaltens des Verteilungsgesetzes $W(q) dq$, das heißt, die Forderung, daß am Anfang und am Ende des Intervalles τ im Bereich $(q, q + dq)$ gleichviel, und zwar $W(q) dq$ Dipole sich befinden, liefert, unter Vernachlässigung von kleinen Größen der Ordnung τ^2 , die Differentialgleichung

$$W(q) f(q) \tau - W(q) \bar{R} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} \{ W(q) \bar{R}^2 \} = 0.$$

Es ist dies die Verallgemeinerung einer speziellen von Einstein¹⁾ aufgestellten und nachher auch von anderen benutzten Formel, die für den Fall gilt, daß $\bar{R} = 0$, und $\bar{R}^2$ unabhängig von q ist. Diese Annahmen aber treffen nicht immer zu, und wenn sie auch erfüllt sind, so findet man bei Einführung jeder anderen Größe x , die als bestimmender Parameter durch eine Beziehung $q = q(x)$ gewählt wird, daß für die unregelmäßigen Anwächse X dieser Größe die Bedingungen $\bar{X} = 0$, und $\bar{X}^2$ unabhängig von x , nicht erfüllt sind. Man kann sich leicht überzeugen, daß die aufgeschriebene allgemeine Gleichung ihre Form bewahrt beim Übergang zum neuen Parameter, wenn man beachtet, daß

$$\begin{aligned} W(q) &= \frac{1}{q'} W(x), & f(q) &= \frac{-dq}{dt} = q' \frac{-dx}{dt} = q' \varphi(x), \\ \frac{\partial}{\partial q} &= \frac{1}{q'} \frac{\partial}{\partial x}, \\ \bar{R} &= q' \bar{X} + \frac{1}{2} q'' \bar{X}^2, & \bar{R}^2 &= q'^2 \bar{X}^2 \end{aligned}$$

ist. Man findet als neue Gleichung:

$$W(x) \varphi(x) \tau - W(x) \bar{X} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \{ W(x) \bar{X}^2 \} = 0.$$

1) Einstein, Ann. d. Phys. 19. p. 371. 1906.

Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie.

Von MAX PLANCK.

Einleitung und Inhaltsübersicht.

In seiner Theorie der Brownschen Bewegung hat Hr. A. EINSTEIN¹ für den stationären Zustand einer großen Zahl gleichbeschaffener Systeme, die kleinen schnellen zufälligen äußeren Störungen unterworfen sind, einen sehr fruchtbaren Satz entwickelt, der später von Hrn. A. FOKKER² auf den Fall verallgemeinert worden ist, daß die Wirkung einer äußeren Störung wesentlich mit abhängt von dem jeweiligen Zustand des von ihr betroffenen Systems. Allerdings hat FOKKER in der angeführten Publikation nur die Fassung des verallgemeinerten Satzes mitgeteilt, nicht aber einen Beweis dafür gegeben, welcher letzteren er für eine spätere Gelegenheit baldigst in Aussicht stellte. Seit jener Mitteilung sind einige Jahre verstrichen, ohne daß meines Wissens die angekündigte Beweisführung veröffentlicht wurde. Da nun der erwähnte Satz, namentlich in seiner allgemeinen Fassung, für die statistische Dynamik eine wichtige Bedeutung besitzt — ich selber habe ihn schon zu wiederholten Malen benutzt —, und da andererseits seine Richtigkeit, wie mir briefliche Mitteilungen aus Fachkreisen gezeigt haben, in Zweifel gezogen wird, so scheint es mir von Wert, einen Beweis desselben zu veröffentlichen. Dies ist der erste Zweck der folgenden Arbeit.

Sodann habe ich versucht, den Satz so zu erweitern, daß er auch vom Standpunkt der Quantentheorie aus die nötigen Anhaltspunkte zur Bestimmung des stationären Zustandes liefert. Hier ist allerdings ein Vorbehalt zu machen. Wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß die Quantentheorie nur ganz bestimmte, die sogenannten „statischen“ Zustände der Systeme, z. B. bestimmte Rotationsgeschwindigkeiten, bestimmte Amplituden, zuläßt, so ist ein Satz, wie der hier in Rede stehende, überhaupt sinnlos, da dieser ja von kleinen Zustandsänderungen handelt und solche gar nicht eintreten können, wenn der Zu-

¹ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. 19, S. 37, 1906.

² A. FOKKER, Ann. d. Phys. 43, S. 812, 1914.

Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie.

VON MAX PLANCK.

Einleitung und Inhaltsübersicht.

In seiner Theorie der Brownschen Bewegung hat Hr. A. EINSTEIN¹ für den stationären Zustand einer großen Zahl gleichbeschaffener Systeme, die kleinen schnellen zufälligen äußeren Störungen unterworfen sind, einen sehr fruchtbaren Satz entwickelt, der später von Hrn. A. FOKKER² auf den Fall verallgemeinert worden ist, daß die Wirkung einer äußeren Störung wesentlich mit abhängt von dem jeweiligen Zustand des von ihr betroffenen Systems. Allerdings hat Fokker in der angeführten Publikation nur die Fassung des verallgemeinerten Satzes mitgeteilt, nicht aber einen Beweis dafür gegeben, welcher letzteren er für eine spätere Gelegenheit baldigst in Aussicht stellte. Seit jener Mitteilung sind einige Jahre verstrichen, ohne daß meines Wissens die angekündigte Beweisführung veröffentlicht wurde. Da nun der erwähnte Satz, namentlich in seiner allgemeinen Fassung, für die statistische Dynamik eine wichtige Bedeutung besitzt — ich selber habe ihn schon zu wiederholten Malen benutzt —, und da andererseits seine Richtigkeit, wie mir briefliche Mitteilungen aus Fachkreisen gezeigt haben, in Zweifel gezogen wird, so scheint es mir von Wert, einen Beweis desselben zu veröffentlichen. Dies ist der erste Zweck der folgenden Arbeit.

Sodann habe ich versucht, den Satz so zu erweitern, daß er auch vom Standpunkt der Quantentheorie aus die nötigen Anhaltspunkte zur Bestimmung des stationären Zustandes liefert. Hier ist allerdings ein Vorbehalt zu machen. Wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß die Quantentheorie nur ganz bestimmte, die sogenannten „statischen“ Zustände der Systeme, z. B. bestimmte Rotationsgeschwindigkeiten, bestimmte Amplituden, zuläßt, so ist ein Satz, wie der hier in Rede stehende, überhaupt sinnlos, da dieser ja von kleinen Zustandsänderungen handelt und solche gar nicht eintreten können, wenn der Zu-

¹ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. 19, S. 37, 1906.

² A. FOKKER, Ann. d. Phys. 43, S. 812, 1914.

Systempunkte. Von diesen N' Punkten werden nach Ablauf der Zeit τ alle diejenigen sich im Abschnitt (q, dq) befinden, deren Verschiebung r zwischen $q - q'$ und $q + dq - q'$ liegt, also nach (2)

$$N' \cdot \phi_{q'}(q - q') \cdot dq = N \cdot W(q') \cdot dq' \cdot \phi_{q'}(q - q') \cdot dq, \quad (4b)$$

und demzufolge erhält man die Gesamtzahl der aus allen benachbarten Abschnitten in den Abschnitt (q, dq) übergetretenen Punkte, indem man den letzten Ausdruck über q' von $q - R$ bis $q + R$ integriert, also:

$$N dq \cdot \int_{q-R}^{q+R} W(q') \cdot \phi_{q'}(q - q') \cdot dq', \quad (4c)$$

oder, wenn man statt q' als Integrationsvariable $r = q - q'$ einführt:

$$N dq \cdot \int_{-R}^{+R} W(q - r) \cdot \phi_{q-r}(r) \cdot dr. \quad (5)$$

Dieser Ausdruck gibt die Zahl der Systempunkte, welche sich zur Zeit $t + \tau$ in dem Abschnitt (q, dq) befinden.

Also ist nach (1) die gesuchte Änderung, welche die Verteilungsdichte $W(q)$ in der Zeit τ erlitten hat:

$$\frac{\partial W}{\partial t} \cdot \tau = \int_{-R}^{+R} W(q - r) \cdot \phi_{q-r}(r) \cdot dr - W(q). \quad (6)$$

Hier können wir schreiben:

$$W(q - r) \phi_{q-r}(r) = W(q) \phi_q(r) - r \frac{\partial}{\partial q} \{W(q) \cdot \phi_q(r)\} + \frac{r^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \{W(q) \cdot \phi_q(r)\}$$

und erhalten durch Einsetzen in (6) mit Berücksichtigung von (3):

$$\frac{\partial W}{\partial t} \cdot \tau = - \frac{\partial}{\partial q} (W(q) \cdot \bar{r}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} (W(q) \cdot \bar{r}^2), \quad (7)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist: die mittlere Verschiebung

$$\int_{-R}^{+R} r \phi_q(r) dr = \bar{r} \quad (8)$$

und das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\int_{-R}^{+R} r^2 \phi_q(r) dr = \bar{r}^2. \quad (9)$$

Für die Bedeutung der Gleichung (7) ist der Umstand charakteristisch, daß die beiden Glieder auf ihrer rechten Seite von gleicher Größen-

ordnung sein können und auch im allgemeinen sein werden, trotzdem r klein ist gegen q . Dies wird dadurch bedingt, daß $\bar{r}^2$ groß ist gegen $(\bar{r})^2$, oder, was dasselbe bedeutet, daß der Mittelwert $\bar{r}$ von kleinerer Größenordnung ist als die Einzelwerte r . Daher sind die positiven Werte von r nahezu ebenso häufig wie die negativen, oder:

$$\phi_q(-r) = \phi_q(r) \ll \phi_q(r). \quad (9a)$$

§ 4.

Für den stationären Zustand der ganzen Systemmenge verschwindet der Ausdruck (7) und es folgt durch Integration:

$$W(q) \cdot \bar{r} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} (W(q) \cdot \bar{r}^2) = \text{const.} \quad (10)$$

Der Wert der Integrationskonstanten ergibt sich, falls $W(q)$ und $\frac{dW(q)}{dq}$ stetig sind, wie das in der klassischen Theorie als selbstverständlich vorausgesetzt wird, unmittelbar aus dem Wert für $q = \infty$, für welchen wegen (1a) $W(q) = 0$ ist, also:

$$W(q) \bar{r} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} (W(q) \cdot \bar{r}^2) = 0. \quad (11)$$

Im Gegensatz zur klassischen Theorie verlangt aber die Quantentheorie auch die Berücksichtigung des Falles, daß die Verteilungsdichte $W(q)$ für gewisse singuläre Werte von q unstetig wird, und dann kann man nicht ohne weiteres schließen, daß die Integrationskonstante in (10) gleich Null ist. Vielmehr gelten dann alle vorstehenden Rechnungen nur innerhalb je eines Gebietes der q , welches zwischen zwei aufeinander folgenden singulären Werten liegt, und beim Übergang aus einem Gebiet in ein anderes wird die Integrationskonstante zugleich mit $W(q)$ einen Sprung erleiden.

Wenn die Integrationskonstante in (10) nicht gleich Null ist, so heißt dies, daß zwar die Anzahl der in einem bestimmten Abschnitt (q, dq) befindlichen Systempunkte sich mit der Zeit nicht ändert, daß aber durch eine bestimmte Stelle q des Abschnitts in der Zeit τ mehr Systempunkte nach der einen Seite als nach der anderen Seite hindurchtreten. Dann zeigt sich also in dem betreffenden Abschnitt als Resultat aller Verschiebungen r außer dem »Diffundieren« auch ein gleichmäßiges »Strömen« aller Systempunkte nach einer bestimmten Seite, und der Wert der Integrationskonstanten entspricht dem Betrag dieser Strömung, wie sich natürlich auch durch eine direkte Berechnung ergibt (§ 5).

VI. Theory of coagulation – diffusion controlled reaction theory

M. v. Smoluchowski best cited work

Z. Phys. Chemie **92**: 129 – 168 (1917)

“Attempt for a mathematical theory of kinetic coagulation of colloid solutions”

ISI: ~ 1500 linked & ca. 2400 not linked

⇒ total of ca. 4000 cites!!

Kolloid Z. **21**: 98 – 104 (1917) received 17.07.1917; publ. posthum

“outline of the coagulation kinetics of colloidal solutions”



$$\frac{dc_A}{dt} = k(t) c_A c_B$$

$$k(t) = 4\pi(D_A + D_B)(R_A + R_B) \cdot \left[1 + \frac{R_A + R_B}{\sqrt{\pi(D_A + D_B)t}} \right]$$

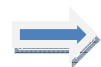
famous quotes

A. Sommerfeld obituary (1917) “His name will, forever, be associated with the first flowering of atomic theory”

Einstein obituary (1917) B. M. “Smoluchowski gave a most beautiful and descriptive theory of B. M.”

M. Kac “Like Maxwell, Smoluchowski was a pragmatist and he was less concerned with **WHY** probability is introduced into kinetic theory than with **HOW** it can be **USED** to explain known phenomena and to predict new ones. Unlike Boltzmann to whom probabilistic and statistical arguments were a line of defense against logical assaults on his theory, Smoluchowski, in the spirit of Maxwell, turned them into everyday working tools of physics”

“There is no dynamics, no phase space, no Liouville theorem – in short none of the usual underpinning of stat. mech.”



Founder of the field **Stochastic Processes**

A. Sommerfeld

“For Smoluchowski, statistics was his life’s breath”

Marian von Smoluchowski

* BORN 28.05.1872 Vorderbrühl (near Vienna) † 05.09.1917 Krakow

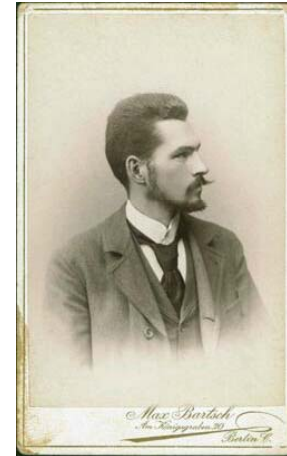
1894 Ph. D. in Vienna „Acoustical studies of Elasticity of Soft Materials“



18 years



Vienna



Berlin

→ Paris (Lippmann, 1895), Glasgow (Lord Kelvin, 1896), Berlin (Warburg, 1897)

1899 Dr. habil. Lviv University

1900 Assoc. Prof.

1901 Dr. h.c. (Glasgow University – **29 years**)

1901 01.06.1901 married Zofia Baraniecka

(daughter of a Prof. of mathematics, Jagellonian University Krakow)



1903 Full Professor



1913 1-st Göttingen Lecture (Wolfskehl Foundation); **Kinetic Theory, 2-nd Law; Smoluch. Eq.**
[Teubner, p. 89-121 (1914)]

1913 May, full Professor Jagellonian University Krakow

1916 2-nd Lecture series in Göttingen

3 lectures on **diffusion, Brownian molecular motion, & coagulation of colloids**
[(Phys. Z. **17**: 557 – 571; 585 – 599 (1917))]

1916 awarded Silber Edelweiss

- „mechanical theory of glacial erosion“
C. R. Acad. Sci. **150**: 1368 – 1377 (1910)



15.06.1917 Rector

05.09.1917 †

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 22.

15. November 1917.
Redaktionsschluß für No. 24 am 22. November 1917.

18. Jahrgang.

INHALT:

Zum Andenken an Marian v. Smoluchowski, Von A. Sommerfeld. S. 533.

Originalmitteilungen:

A. Korn, Mechanische Theorien des elektromagnetischen Feldes. IV. S. 539.

M. v. Laue, Temperatur- und Dichteschwankungen. S. 542.

A. Hagenbach u. W. Frey, Spektroskopisches über elektrodenlose Ringentladung durch elektrische Schwingungen. S. 544.

M. Siegbahn u. W. Stenström, Über die Röntgenspektren der isotopischen Elemente. S. 547.

K. Uller, Grundlegung der Kinetik einer physikalischen Welle

von elementarer Schwingungsform. III. S. 548.

Zusammenfassende Bearbeitungen:
G. Mie, Die Einsteinsche Gravitationstheorie und das Problem der Materie. S. 551.

Personalien. S. 556.

Angebote. S. 556.

Gesuche. S. 556.

Zum Andenken an Marian von Smoluchowski.

In Krakau verschied am 5. September d. J. nach kurzem Krankenlager an der Ruhr M. v. Smoluchowski. Wer seine glänzende wissenschaftliche Tätigkeit verfolgt hat,

sah in ihm den eigentlichen Erben des

Boltzmannschen

Geistes der Naturbe-

trachtung. Mit dem

jüngsten Aufschwunge

der Atomistik wird

sein Name für alle

Zeiten verknüpft sein.

Aus der Fülle erfolg-

reicher Arbeit ist er

herausgerissen; nie-

mand wird seine geist-

volle Art ersetzen

können.

Marian Ritter

von Smolan-Smo-

luchowski wurde am

28. Mai 1872 in Vorder-

Brühl bei Wien ge-

boren als Sohn eines

hohen Beamten in

der Kanzlei des

Kaisers Franz Joseph.



M. Smoluchowski

In Wien besuchte

er das Gymnasium und 1890—1894 die

Universität, die ihn 1895 promovierte.

Seine Lehrer waren Stefan und Exner.

Boltzmann hat nur durch seine Schriften auf ihn gewirkt; eine nähere persönliche Be-

rührung hat merkwürdigerweise nie statt-

gefunden. Enge Freundschaft verband ihn

mit Hasenöhr, der

als unmittelbares Op-

fer des Krieges auf der

Hochfläche von Laf-

raun 1915 gefallen ist;

nicht nur wissen-

schaftliche Interessen,

auch gleiche Liebe

und Empfindung für

Musik und treue Ka-

meradschaft bei Berg-

touren und beim Ski-

sport führte beide zu-

sammen.

Die Jahre nach

seiner Promotion ar-

beitete Smolu-

chowski im Aus-

lande: 1895/6 in Paris

unter Lippmann,

1896/7 in Glasgow

unter Lord Kelvin,

1897 in Berlin unter

Warburg. Von seiner Lehrzeit in Glas-

gow zeugen einige Arbeiten (5), (6), (7)¹⁾.

¹⁾ Die Zahlen weisen auf das nachfolgende

Verzeichnis hin.

die er in Gemeinschaft mit Lord Kelvin und Dr. Beattie herausgegeben hat, über die Leitfähigkeit in Gasen, die durch Röntgen- und Uranstrahlen hervorgerufen wird, und über das elektrische Gleichgewicht zwischen Uran und einem bestrahlten Metall. Aus seiner Pariser Zeit stammt eine theoretische Arbeit über Wärmestrahlung im Anschluß an Clausius und eine gleichgerichtete experimentelle Arbeit (3), (4).

Nach der Heimat zurückgekehrt, habilitierte er sich 1898 für Physik in Wien, siedelte aber bald nach Lemberg über, wo er 1900 Extraordinarius, 1903 Ordinarius für theoretische Physik wurde. Mannigfache Ehrenstellungen sowie die Verleihung des Haitinger-Preises der Wiener Akademie legen Zeugnis ab von der Anerkennung, welche die menschlichen und wissenschaftlichen Eigenschaften des jungen Gelehrten allseitig fanden. In der Tat könnte sich schwerlich jemand, der ihm näher treten durfte, dem Zauber seines vornehmen und ästhetisch verfeinerten Wesens entziehen. Von künstlerischem Reiz war auch seine Darstellung in Schrift und Wort; den Teilnehmern an der Naturforscher-Gesellschaft in Münster 1912 und an dem Wolfskehl-Kongresse in Göttingen 1913 sind seine formvollendeten Vorträge in frischem Gedächtnis. 1913 wurde er zum Professor der Experimentalphysik als Nachfolger Witkowskis nach Krakau berufen; er starb als Rektor dieser Universität. Smoluchowski war Mitglied der Krakauer Akademie. Die Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften erwog seine Ernennung zum korrespondierenden Mitgliede, gerade als die Nachricht von seinem Tode eintraf. So haben wir das Bild eines durch äußere Umstände in jeder Weise begünstigten, harmonischen Gelehrtenlebens vor uns, reich an Erfolg und köstlich durch rastlose Arbeit; um so tiefer fühlen wir das jähe Ende dieses Lebens, das der Wissenschaft noch so viel versprach.

Die wissenschaftliche Eigenart Smoluchowskis tritt in völliger Reife bereits hervor in der Arbeit vom Jahre 1904: „Über Unregelmäßigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluß auf Entropie und Zustandsgleichung“ (17), welche ihren würdigen Platz in der Boltzmann-Festschrift gefunden hat. Die Abweichungen vom Mittelwerte, die Schwankungserscheinungen, welche seitdem das Interesse der Physiker in steigendem Maße auf sich gezogen haben, werden hier an dem einfachsten Beispiele, den örtlichen Dichteschwankungen der idealen Gase, vorbildlich behandelt. Durch einfachste Abzählungsmethoden wird gezeigt, daß die Dichte eines Gases nicht überall dieselbe sein kann, daß vielmehr für jedes Teilvolumen Abweichungen vom Durchschnittswerte mit endlicher, durch das Gaußsche Fehlergesetz bestimmter Wahrscheinlichkeit vorkommen. Auch die Entartung dieses Gesetzes für den Fall eines sehr kleinen Teilvolumens, auf welches im Durchschnitt nur noch eine mäßige Zahl von Gasmolekülen entfällt, wird entwickelt — eine Entartung des Wahrscheinlichkeitsgesetzes, die später für die Deutung der Beobachtungen von Svedberg (44) wichtig werden sollte. Was Smoluchowski hier über den Entropiebegriff sagt, über mikroskopische und makroskopische Energie und über die Grenzen des zweiten Hauptsatzes, liest sich wie ein kurzes Programm seiner späteren umfassenden Ausführungen über denselben Gegenstand. Auch weist er bereits den Weg, wie die Dichteschwankungen physikalisch bestätigt werden können durch ihren Einfluß auf die Zustandsgleichung der wirklichen Gase.

Bald darauf fand er einen viel sichereren Weg zur Bestätigung der Dichteschwankungen durch die Opaleszenz der Gase in der Nähe ihres kritischen Punktes. Indem bei dieser Me-

thode die genauen Hilfsmittel der Optik in den Dienst der Atomistik gestellt werden, gelingt es, die Dichteschwankungen dem Auge unmittelbar sichtbar zu machen und quantitativ zu verfolgen. In seiner ursprünglichen Arbeit (20) verbindet Smoluchowski seine Theorie der Dichteschwankungen mit der berühmten Rayleighschen Formel für das Himmelsblau und kann dadurch die Wahrnehmungen früherer Beobachter über dieses Phänomen bereits in allen wesentlichen Zügen erklären. Auch weist er auf das gleiche Phänomen im kritischen Punkte zweier Lösungen hin. Besondere Annahmen über Kapillarwirkungen im kritischen Zustande, wie sie früher vielfach vorgeschlagen waren, erklärt er als überflüssig und grundlos angesichts der Selbstverständlichkeit, mit der die fraglichen Erscheinungen aus der kinetischen Theorie folgen. Später (31), (32) übernimmt er eine von Einstein herrührende Verbesserung seiner Berechnung der optischen Trübungen, welche die Rayleighsche Hilfsrechnung entbehrlich macht. In dieser verbesserten Form gestattet die Theorie den numerischen Vergleich mit Beobachtungen von Kamerlingh-Onnes und Keesom und findet ihre volle Bestätigung. Dichteschwankungen, Opaleszenz und Brownsche Bewegung sind die drei hervorstechenden Leistungen aus Smoluchowskis früherer Zeit. Die Verleihung des obengenannten Haitinger-Preises wurde ausdrücklich mit diesen drei Leistungen begründet.

Das Rätsel der Brownschen Molekularbewegung hat Smoluchowski im Jahre 1906 gelöst (19), unabhängig von und gleichzeitig mit Einstein. Daß Boltzmann, der doch zu alle dem die Grundlagen gelegt hatte, diese sinnfälligste Folgerung seiner kinetischen Prinzipien nicht selbst gezogen hat, ist, wie Einstein gelegentlich gesprächsweise äußerte, eigentlich zu verwundern. Es ist eine

tragische Fügung, daß erst im Todesjahre Boltzmanns diejenige Bestätigung der Atomistik reifte, die alle Zweifler und Gegner verstummen machte. Die Smoluchowskische und die Einsteinsche Ableitung haben jede ihre besonderen Vorzüge. Smoluchowski läßt uns tiefer in den Mechanismus der Zusammenstöße hineinschauen; die Abhängigkeit von der Temperatur, der Teilchengröße, der Viskosität des Suspensionsmittels wird zuverlässig abgeleitet; nur der Zahlenkoeffizient bleibt bei der Schwierigkeit der Mittelungen unsicher. Einstein bemächtigt sich mit kühnem Griff sogleich des Endresultates, ohne sich mit den Einzelheiten des Vorganges aufhalten zu müssen; der Zahlenkoeffizient Einsteins, um $27/64$ von dem Smoluchowskis verschieden, steht außer Zweifel. Die ganze Theorie ist seitdem, insbesondere durch Perrin, auf das schönste und allseitigste bestätigt worden. Smoluchowski ist auf dieses Thema wiederholt zurückgekommen, sowohl nach der praktischen Seite hin, mit Rücksicht auf die Ehrenhaftschen, Millikanschen und Brillouinschen Messungen (29), (41), (43) und die Gültigkeitsgrenzen des Stokeschen Gesetzes (33) als auch unter dem Gesichtspunkte, den Gegenstand unter allgemeine statistische Prinzipien einzuordnen (36), (47), (51).

Ganz in Boltzmannscher Richtung liegen die älteren Arbeiten Smoluchowskis über Wärmeleitung in verdünnten Gasen (8), (9), (10), (11), (13), (28). Die Erklärung des Temperatursprunges an der Gefäßwand und seine Verknüpfung mit der freien Weglänge sind zu einem gesicherten Besitz der Wissenschaft geworden. An diese Gedankengänge schließt eine größere Experimentaluntersuchung über die Wärmeleitung in pulverförmigen Körpern an (23), (26). Überhaupt liebte es Smoluchowski und hatte dazu die erforderliche Durchbildung und Spann-

kraft, zwischen theoretischer und experimenteller Arbeit abzuwechseln. Eine vielversprechende experimentelle Arbeit aus letzter Zeit liegt als Voranzeige vor (50): Experimentelle Bestätigung der Theorie des Rayleighschen Himmelsblaus, in der insbesondere die Abhängigkeit der Menge und Polarisierung des zerstreuten Lichtes vom Brechungsindex des zerstreuenden Gases untersucht wird, und zwar bei völliger Staubbefreiheit desselben und unter normaler Temperatur und Dichte. Wenn diese Voranzeige auch noch keine endgültigen Zahlen gibt, so zeigt sie doch, wie ausgedehnt das Opaleszenzphänomen in der Natur auftritt und wie sicher der zu seiner Erklärung ersonnene Gedankenkreis arbeitet.

Ebenfalls teils theoretisch teils experimentell hat er das geologische Problem der Gebirgsfaltung angegriffen (21), (22), dem er wohl durch seine Liebe zum Bergsteigen zugeführt wurde. Er behandelt es, in Analogie mit der Theorie der Knickung, als Gleichgewicht einer schwimmenden elastischen Platte unter dem Einfluß gleichförmig verteilter Randdrücke, wobei die instabile ebene Form in die stabile gefaltete Form übergeht. Im Modellversuche benutzte er Gelatineplatten auf Quecksilber, Goldplättchen auf Wasser usw. Charakteristisch ist es für den konsequenten Atomistiker, daß er alsbald übergeht zu dünnsten Schellackhäutchen, deren veränderliche Dicke er aus den Farben Newtonscher Ringe entnimmt und somit — von den Gebirgsfalten ausgehend — an der Grenze der molekularen Wirkungssphäre endigt, die er dann hypothetisch aus der Faltenwellenlänge berechnet. Auch über die Gletschererosion (24) hat er nachgedacht.

Außer für die theoretische und prinzipielle Gastheorie interessierte sich Smoluchowski auch für die praktische Gastheorie, die Aerodynamik, deren Gegen-

sätzlichkeit gegenüber der Hydrodynamik er in Abhandlungen über die Methode der dynamischen Ähnlichkeit (15), (16) schön herausgearbeitet hat. Die Komplikation der aerodynamischen Differentialgleichungen, in denen die Temperatur als wesentliche Variable mitzuführen ist, steht ihrer Integration im Wege und verspricht nur Ähnlichkeitsbetrachtungen Erfolg, wie sie für dieses Gebiet von Helmholtz erdacht, aber nicht durchweg glücklich gehandhabt worden sind (man vgl. die diesbezügliche nach Ton und Inhalt vortreffliche Kritik bei Smoluchowski). Solche Ähnlichkeitsbetrachtungen werden nun i. c. auf viele aerodynamische Probleme angewandt und zur Erklärung vorhandener Beobachtungen verwertet.

In den beiden letzten Jahren hatte sich Smoluchowski mit größter Energie der Physik der Kolloide zugewandt. Hier konnte er seine statistische Denkweise erfolgreichst betätigen und unter vorsichtiger Anwendung neuer Hypothesen — elektrische Doppelschichten, Zähigkeitswiderstand bei der Koagulation — bis zu den Einzelheiten der Beobachtung fortschreiten. Die weitschichtige Literatur der Kolloidchemie beherrschte er vollkommen; außerdem stand er in engster wissenschaftlicher Verbindung mit Zsigmondy, der seine Messungen den Smoluchowskischen Fragestellungen anpaßte. Seine Arbeiten, die hauptsächlich in die Kriegezeit fielen (40), (44), (48), (49), (52), ließen eine rasche Förderung dieses schwierigen Gebietes hoffen.

Den ganzen Smoluchowski aber haben wir in den zusammenfassenden Vorträgen (34), (37), (51), in denen von hoher Warte aus die Gesamtheit der Molekularphänomene, insbesondere der Schwankungserscheinungen überblickt wird und als letztes Ziel die Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes ins Auge gefaßt werden. Das Schulbeispiel für diese Be-

trachtungen ist auch hier die Brownsche Bewegung, welche sich der makroskopischen Betrachtung als Diffusion darstellt. „Es ist ganz falsch, wenn manche Forscher meinen, daß dabei noch ein spezieller, Richtung gebender Einfluß — etwa das osmotische Druckgefälle — tätig sei. Der fiktive Begriff des osmotischen Druckes vertritt die Betrachtung der „verborgenen“ Molekularbewegung und ist mit derselben vollkommen äquivalent, darf aber mit ihr nicht verquickt werden. Entweder denke man sich die Substanzteilchen passiv durch den osmotischen Druck getrieben, ohne die Brownsche Bewegung zu berücksichtigen, oder man ziehe die letztere in Rechnung, ohne den fiktiven osmotischen Druck einzuführen“. Diese Worte bilden eines von vielen Beispielen dafür, mit welcher Klarheit die verschiedenen Methoden dem statistisch geschulten Auge Smoluchowskis erschienen; daß sie uns heute mehr und mehr selbstverständlich erscheinen, ist nicht zum wenigsten sein Verdienst. Außer der Brownschen Bewegung werden alle erreichbaren Schwingungserscheinungen herangezogen, aus der Radioaktivität, der Kolloidchemie, der Elektrochemie bis hin zu eigens erdachten Mechanismen mit Quarzfaden, Spiegel, Sperrklinke und Ventil, wobei stets auch die Grenze der experimentellen Ausführbarkeit überschlagen wird. Mit Rücksicht auf den zweiten Hauptsatz ist das Ergebnis dieses, daß Arbeit tatsächlich auf Kosten von Wärme niederer Temperatur erhalten werden kann, daß Wärme tatsächlich von selbst von niederer zu höherer Temperatur übergehen kann, daß die scheinbar irreversibeln Prozesse tatsächlich reversibel sind. Freilich wird nutzbare Arbeit nicht fortgesetzt aus Wärme gewonnen und die Zeitdauer der Wiederkehr wächst bei einem sogenannten irreversibeln Prozeß ins Unendliche, je mehr man den Bereich der mittleren Schwankung überschreiten will.

Bekanntlich hat Planck den zweiten Hauptsatz als strenges Naturgesetz trotzallem retten wollen (in einem Leidenener Vortrage), indem er ihn etwas anders faßte. Aber Planck ist im Grunde seines Herzens Thermodynamiker; wenn er auch die Statistik durch seine Quantenreform mehr als jeder andere gefördert hat, so ist sie doch nicht die Grundlage seiner Denkweise. Für Smoluchowski aber war die Statistik Lebensluft; ihm stellt sich daher der zweite Hauptsatz als ein Annäherungsgesetz dar, das die Natur in ihren feinsten Äußerungen überall um ein kleines durchbricht und das nur relativ zu unserem technischen Unvermögen gilt. A. Sommerfeld.

Verzeichnis der in deutscher, englischer oder französischer Sprache erschienenen Abhandlungen Smoluchowskis.

1893.

1. Über die innere Reibung in nicht wässerigen Lösungen. 5 SS. (Sitzungsberichte der Wien. Akad. 102.)

1894.

2. Akustische Untersuchungen über die Elastizität weicher Körper. 35 SS. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 103.)

1896.

3. Recherches sur la dépendance entre le rayonnement d'un corps et la nature du milieu environnant. 3 SS. (Comptes Rendus de l'Acad. Paris 122.)
4. Recherches sur une loi de Clausius au point de vue d'une théorie générale de la radiation. 16 SS. (Journal de Physique 5.)

1897.

5. Dr. Beattie and Dr. Smoluchowski: Conductance produced in gases by Röntgen rays, by ultraviolet light, and by uranium, and some consequences thereof. 19 SS. (Philosophical Magazine 43.)
6. Lord Kelvin, Dr. Beattie, Dr. Smoluchowski: Experiments on the electrical phenomena produced in gases by Röntgen rays, by ultraviolet light and by uranium. 35 SS. (Proceedings Edinburgh Roy. Soc. 21.)

1898.

7. Lord Kelvin, Dr. Beattie, Dr. Smoluchowski: On the electrical equilibrium between uranium and an insulated metal in its neighbourhood. 2 SS. (Philosophical Magazine 45.)

8. Über Wärmeleitung in verdünnten Gasen. 29 SS. (Wied. Annal. d. Physik 64.)
9. Über den Temperatursprung bei Wärmeleitung in Gasen. 26 SS. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 107.)
10. On conduction of heat in rarefied gases. 14 SS. (Philosoph. Magazine 48.)
11. Neuere Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen. (Österr. Chemiker-Zeitung 2.)

1899.

12. Etherion, a new gas. 2 SS. (London, Nature 59.)
13. Weitere Studien über den Temperatursprung bei Wärmeleitung in Gasen. 19 SS. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 108.)

1901.

14. Über die Atmosphäre der Erde und der Planeten. 6 SS. (Diese Zeitschr. 2, 307—313.)

1903.

15. Sur les phénomènes aérodynamiques et les effets thermiques qui les accompagnent (Bull. Acad. Crac. 43.)

1904.

16. On the principles of aerodynamics and their application, by the method of dynamical similarity, to some special problems. 14 SS. (Philos. Magazine 7.)
17. Über Unregelmäßigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluß auf Entropie u. Zustandsgleichung. 15 SS. (Boltzmann-Festschrift.)

1905.

18. Zur Theorie der elektrischen Kataphorese und der Oberflächenleitung. 2 SS. (Diese Zeitschr. 6, 529—531.)

1906.

19. Zur kinetischen Theorie d. Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. 24 SS. (Ann. d. Phys. 21.)

1908.

20. Molekularkinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen. (Ann. d. Phys., 25, 205—226.)

1909.

21. Über ein gewisses Stabilitätsproblem der Elastizitätslehre u. dessen Beziehung zur Entstehung von Faltengebirgen. (Bull. Acad. Crac. Juni 1909, S. 3—20.)
22. Versuche über Faltungserscheinungen schwimmender, elastischer Platten. (Bull. Acad. Crac. November 1909, S. 727—734)

1910.

23. Sur la conductibilité calorifique des corps pulvérisés. (Bull. Acad. Crac., Mai 1910, p. 129—153.)
24. Sur la théorie mécanique de l'érosion glaciaire. (Comptes Rendus 150, 1368—1371.)
25. Zur kinetischen Theorie der Transpiration und Diffusion verdünnter Gase. (Ann. d. Phys. 33, 1559—1570.)
26. Über Wärmeleitung pulverförmiger Körper

und ein neues hierauf gegründetes Wärmeisolierungsverfahren. 7 SS. (II. Internat. Kältekongreß, Wien.)

1911.

27. Bemerkung zur Theorie des absoluten Manometers von Knudsen. (Ann. d. Phys. 34, 182—184.)
28. Some remarks on conduction of heat through rarefied gases. (Phil. Mag. 21, 11—14.)
29. Über die Wechselwirkung von Kugeln, die sich in einer zähen Flüssigkeit bewegen. (Bull. Acad. Crac. Januar 1911, S. 28—29.)
30. Zur Theorie der Wärmeleitung in verdünnten Gasen und der dabei auftretenden Druckkräfte. (Bull. Acad. Crac., Juli 1911, S. 432—453.)
31. Beitrag zur Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande. (Bull. Acad. Crac., Oktober 1911, S. 493—502.)

1912.

32. On opalescence of gases in the critical state. (Phil. Mag. 23, 165—173.)
33. On the practical applicability of Stokes Law of resistance and the modifications of it required in certain cases. (International Congress of Mathematics, at Cambridge.)
34. Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene. (Diese Zeitschr. 13, 1069—1080.)

1913.

35. Anzahl und Größe der Moleküle und Atome. (Scientia, 13, 12—29.)
36. Einige Beispiele Brownscher Molekularbewegung unter Einfluß äußerer Kräfte. (Bull. Acad. Crac., S. 418—437.)
37. Göttinger Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität: Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie. Teubner, Leipzig, S. 89—121. (Diese Zeitschr. 14, 261—262.)

1914.

38. Elektrische Endosmose und Strömungsströme. Graetz's Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. (Barth, Leipzig. II. Band. S. 366—428.)
39. Bemerkungen zu der Arbeit Banlis: Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen. (Ann. d. Phys. 45, 623—624.)
40. Studien über Molekularstatistik von Emulsionen und deren Zusammenhang mit der Brownschen Bewegung. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 123, 2381—2405.)

1915.

41. Über „durchschnittliche maximale Abweichung“ bei Brownscher Molekularbewegung und Brillouins Diffusionsversuche. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 124, 263—276.)
42. Molekulartheoretische Studien über Umkehr thermodynamischer irreversibler Vorgänge und über Wiederkehr abnormaler Zustände. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 124, 339—368.)
43. Notiz über die Berechnung der Brownschen Molekularbewegung bei der Ehrenhaft-Millikanschen Versuchsanordnung. (Diese Zeitschr. 16, 318—321.)
44. Über die zeitliche Veränderlichkeit der Grup-

pierung von Emulsionsteilchen und die Reversibilität der Diffusionserscheinungen. (Diese Zeitschr. 18, 321—327.)

45. Über gewisse Mängel in der Begründung des Entropiesatzes und der Boltzmannschen Grundgleichung in der kinetischen Gastheorie. (Bull. Acad. Crac., S. 164—178.)
46. Zur Theorie der Zustandsgleichungen. (Ann. d. Phys. 48, 1098—1102.)
47. Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung. (Ann. d. Phys. 48, 1103—1112.)

1916.

48. Studien über Kolloidstatistik und den Mechanismus der Diffusion. (Kolloid-Zeitschr. 18, 48—54.)
49. Theoretische Bemerkungen über die Viskosität der Kolloide. (Kolloid-Zeitschr. 18, 190—195.)
50. Experimentelle Bestätigung der Theorie Lord Rayleighs, betreffend die Natur des Himmel-

blaus. (Vorläufige Mitteilung. Bull. Acad. Crac., S. 219—222.)

51. Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. (Diese Zeitschr. 17, 557—571 und 585—599.)

1917.

52. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. (Zeitschrift f. phys. Chemie, 92, 129—168.)
53. Über den Begriff der Wahrscheinlichkeit und das Gesetz des Zufalls in der theoret. Physik. (Im Manuskript.)

Etwa 35 Arbeiten in polnischer Sprache, darunter ein zusammenfassender Bericht über Brownsche Bewegung in der Witkowski-Festschrift und ein großes didaktisches Werk „Ratgeber für das Selbststudium“ konnten hier wegen der Satzschwierigkeiten nicht aufgeführt werden.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Mechanische Theorien des elektromagnetischen Feldes.

Von A. Korn.

IV.

Ponderomotorische Wirkungen auf einfach zusammenhängende Körper. Grundlegung der Elektrostatik.

Bei der grundsätzlichen Voraussetzung, daß in dem elektromagnetischen Felde mechanische Geschwindigkeiten u , v , w von der Form

$$\left. \begin{aligned} \mu u &= \mu_0 \left(u_0 + u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi \right), \\ \mu v &= \mu_0 \left(v_0 + v_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + v_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi \right), \\ \mu w &= \mu_0 \left(w_0 + w_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + w_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi \right) \end{aligned} \right\} (1)$$

vorhanden sind (μ Dichte, μ_0 die konstante mittlere Dichte, T eine sehr kleine Zeitdauer), haben wir aus dem mechanischen Grundprinzip (Abh. I¹) und der Annahme des universellen Dralles (Abh. II²) die Differentialgleichungen abgeleitet, denen

$$u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2$$

genügen müssen und diese Differentialgleichun-

gen in eine für die Anwendungen geeignete Form transformiert (Abh. III¹).

Nun wenden wir uns der Bestimmung der sichtbaren Geschwindigkeiten u_0 , v_0 , w_0 zu, die wir bisher als in bestimmter Weise gegeben ansahen.

Das mechanische Grundprinzip, unter Berücksichtigung der Inkompressibilitätsbedingung

$$\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z} = 0$$

durch den Druckmultiplikator, liefert für inkompressible Medien die Gleichung

$$\sum \left[\delta x \left\{ \mu \frac{du}{dt} \bar{d}\tau + 2 \int_{\Omega} \mu(\xi, \eta, \zeta, t) \left(u(\xi, \eta, \zeta, t) - u_0(x, y, z, t) \right) \bar{u}_r d\omega \right\} + \dots - p \left(\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \frac{\partial \delta y}{\partial y} + \frac{\partial \delta z}{\partial z} \right) \bar{d}\tau \right] = 0, \quad (2)$$

aus der wir früher die Differentialgleichungen des Feldes ableiten konnten. Wir betrachten gesondert ein Element $\bar{d}\tau$, mit der Oberfläche Ω und einem inneren Punkte $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ und den Außenraum a des Elements, wobei für die relativen Verrückungen im Innern des Elements $\bar{d}\tau$ noch Bedingungsgleichungen hinzugefügt werden könnten; und wir schreiben daher die Gleichung des mechanischen Grundprinzips so:

1) Diese Zeitschr. 18, 323, 1917.

2) Diese Zeitschr. 18, 341, 1917.

1) Diese Zeitschr. 18, 504, 1917.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Fünfter Jahrgang.

14. Dezember 1917.

Heft 50.

Marian v. Smoluchowski.

Von Albert Einstein, Berlin.

Am 5. September wurde uns einer der feinsinnigsten zeitgenössischen Theoretiker jäh durch den Tod entrissen — *M. v. Smoluchowski*. Eine Dysenterieepidemie raffte in Krakau den erst 45-jährigen dahin.

Smoluchowski's wissenschaftliches Ringen galt der Molekulartheorie der Wärme. Insbesondere war sein Interesse auf diejenigen Konsequenzen der Molekularkinetik gerichtet, welche vom Standpunkt der klassischen Thermodynamik aus nicht verstanden werden können; denn er fühlte, daß nur von dieser Seite her der starke Widerstand zu überwinden war, den die Zeitgenossen am Ende des 19. Jahrhunderts der Molekulartheorie entgegenstellten.

Derselbe skeptische Geist, welcher die Elektrodynamik mächtig förderte, indem er sie von unzweckmäßigen mechanischen Bildern reinigte, hemmte zugleich die Entwicklung der Wärmelehre. Nachdem es den Physikern bewußt geworden war, daß eine Theorie allen Anforderungen der Klarheit und Vollständigkeit genügen könne, ohne auf Mechanik gegründet zu sein, lehnten sie auf allen Gebieten der Physik mechanische Theorien überhaupt ab. So begreift man, daß *Boltzmann* im Jahre 1898 im Vorwort zum zweiten Teil seiner „Vorlesungen über Gastheorie“ bekümmert niederschrieb: „Es wäre meines Erachtens ein Schaden für die Wissenschaft, wenn die Gastheorie durch die augenblicklich herrschende, ihr feindselige Stimmung zeitweilig in Vergessenheit geriete, wie z. B. einst die Undulationstheorie durch die Autorität *Newtons*.“

Schon in dieser Vorrede ist auf die im gleichen Jahre erschienene theoretische Arbeit *Smoluchowski's* über den Temperatursprung zwischen Wand und Gas bei der Wärmeleitung in sehr verdünnten Gasen hingewiesen. Diese von *Kundt* und *Warburg* schon 23 Jahre früher entdeckte Erscheinung lieferte in der Tat ein starkes Argument für die Molekularkinetik; denn wie sollte ein mit der Verdünnung des Gases wachsender Temperatursprung zwischen Wand und Gas ohne Zuhilfenahme des der klassischen Wärmelehre fremden Begriffes der freien Weglänge befriedigend gedeutet werden?

Um die Überzeugung der Gegner zu wandeln, bedurfte es aber eines noch schlagenderen Beweises. Die Existenz jenes Temperatursprungs war ohne die Kinetik zwar kaum zu begreifen, aber die Realität einer Wärmebewegung konnte aus diesem Phänomen nicht direkt gefolgert wer-

den. Erst in den Jahren 1905—1906 gelangte die kinetische Wärmetheorie zu allgemeiner Anerkennung durch den Nachweis, daß die längst entdeckte Wimmelbewegung mikroskopisch kleiner, in Flüssigkeiten suspendierter Teilchen, die Brownsche Bewegung, durch diese Theorie quantitativ erklärt wird. *Smoluchowski* lieferte eine besonders schöne und anschauliche Theorie dieser Erscheinung, indem er von dem Äquipartitionsatz der Kinetik ausgeht. Dieser verlangt, daß ein Teilchen von 1 μ Durchmesser (und der Dichte des Wassers) sich in Flüssigkeit bei thermodynamischem Gleichgewicht mit einer mittleren Momentangeschwindigkeit von etwa 3 mm pro Sekunde bewegt; indem *Smoluchowski* quantitativ formuliert, daß diese Geschwindigkeit durch innere Reibung beständig vernichtet, durch unregelmäßige Molekularstöße immer wieder hergestellt wird, gelangt er zur Erklärung des Phänomens.

Durch die Erkenntnis vom Wesen der Brownschen Bewegung war plötzlich jeder Zweifel an der Richtigkeit der Boltzmannschen Auffassung der thermodynamischen Gesetze geschwunden. Es war klar, daß es ein thermodynamisches Gleichgewicht genau genommen überhaupt nicht gibt, daß vielmehr jedes dauernd sich selbst überlassene System um den Zustand des idealen thermodynamischen Gleichgewichtes in unregelmäßigem Wechsel pendelt. Da jedoch, wie die allgemeine Theorie zeigt, jene Schwankungen nur gering sind, so müssen sie sich unserer Beobachtung im allgemeinen entziehen. Es gelang aber *Smoluchowski* im Jahre 1908, eine zweite Gruppe von beobachtbaren Phänomenen zu finden, in welchen jene Schwankungen fast unmittelbar zur Wirkung kommen, nämlich bei der Opaleszenz von Gasen und von Flüssigkeiten in der Natur des kritischen Zustandes. Je kompressibler nämlich eine Substanz bzw. ein Mischungsbestandteil einer solchen ist, desto größer sind die örtlich-zeitlichen Schwankungen, welche die Dichte in unablässigem Wechsel infolge der Unregelmäßigkeit der Wärmebewegung erfahren muß; *Smoluchowski* erkannte, daß diese Schwankungen eine optische Trübung der Substanzen im Gefolge haben müssen, die sich auf Grund der allgemeinen Theorie berechnen läßt. Auch das schon von Lord *Rayleigh* erklärte Blau des Himmels gehört in diese Erscheinungsgruppe und beweist die Existenz räumlicher Dichteschwankungen in der Luft.

Smoluchowski's übriger wissenschaftlicher Arbeiten kann hier im einzelnen nicht gedacht werden. Es sei aber an die beiden vortreff-

lichen, in der Phys. Zeitschr. veröffentlichten Vortragszyklen erinnert, die er 1913 und 1916 — eingeladen von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften — in Göttingen gehalten hat; sie geben eine schöne Übersicht über die Lebensarbeit des uns leider so früh Entrissenen. Alle, die Smoluchowski persönlich genauer kannten, liebten in ihm nicht nur den geistreichen Forscher, sondern auch den edlen, feinsinnigen und wohlwollenden Menschen. Die Weltkatastrophe der letzten Jahre erweckte in ihm kein anderes Gefühl als namenlosen Schmerz über die Roheit der Menschen und die Schädigung unserer kulturellen Entwicklung. Zu früh hat das Schicksal sein segensreiches Wirken als Forscher und Lehrer abgeschnitten; wir aber wollen sein Vorbild und seine Werke hochhalten!

Karl Olszewski — ein Gelehrtenleben.

Von Prof. Dr. M. von Smoluchowsky †, Krakau¹).

Inmitten des welterschütternden Kriegsgestüses ist ein Ereignis fast unbemerkt vorübergegangen, welches zu anderen Zeiten wohl in der ganzen Kulturwelt einen lebhaften Widerhall geweckt hätte: der Tod K. Olszewskis.

Das stille Ende eines Gelehrtenlebens blieb unbeachtet von den Tagesblättern, schien es doch bedeutungslos im Vergleich mit den Hekatombenopfern, welche den Werdegang der Geschichte unserer Tage ewigem Angedenken überliefern. Aber auch Olszewskis Name wird in der Geschichte weiterleben — allerdings nicht in der politischen, sondern in der Kulturgeschichte — und zwar als ein Markstein in der Entwicklung der Wissenschaft, als Zeugnis für polnische Gelehrtentätigkeit.

Die historische Tat Olszewskis, durch welche sein Name untrennbar mit jenem Wróblewskis verknüpft ist, war bekanntlich die Verflüssigung der Luft. Mancher Fernerstehende wird sogar erstaunt sein, zu hören, daß einer der beiden Krakauer Gelehrten bis jetzt gelebt hat, von denen er seinerzeit, noch auf der Schulbank sitzend, gehört hatte. In der Tat sind es zwar nur 32 Jahre her, aber so groß ist der Weg, den der Fortschritt seitdem wieder zurückgelegt hat, daß uns jene Dinge heute wie das ABC der Wissenschaft erscheinen.

Seinerzeit war es aber eine ganz sensationelle Entdeckung, welche um so mehr Aufsehen erregte, da sie in einer abseits vom großen Tagesgetriebe liegenden Stadt und mit relativ primitiven Mitteln ausgeführt wurde, und welche sogar den Chauvinismus gewisser ausländischer Kreise soweit reizte, daß deren gänzlich unbegründete Prioritätsreklamationen einen lebhaften, in Flugschriften und Tagesblättern ausgetragenen Streit entfesselten. Die Verflüssigung der sogenannten „permanenten“ Gase war ja ein klassisches Problem geworden, um dessen Lösung sich die besten Fachmänner, Natterer in

Wien, Cailletet und Berthelot in Paris, Andrews in Glasgow, Pictet in Genf, vergeblich bemühten.

Am weitesten war noch Cailletet gelangt, welcher stark komprimierte Luft durch flüssiges Äthylen bis -105° abkühlte und während des Entspannens derselben das Entstehen von Tröpfchen und ein lebhaftes Wallen der halb flüssigen, halb gasförmigen Masse bemerkte. War hierdurch wohl erwiesen, daß sich die Luft überhaupt verflüssigen lasse, so führte doch der von Cailletet eingeschlagene Weg nicht zur Beantwortung der Frage, auf welche Weise dies anzustellen sei, da die Kondensationserscheinungen beim Entspannen nur von momentaner Dauer waren. Erst wenn gelingen würde, die Luft als trockbare Flüssigkeit dauernd zu erhalten, sie im „statischen Zustand“ zu verflüssigen — wie sich der berühmte Chemiker Berthelot ausdrückte —, wäre das Problem gelöst, und könnte man sodann die Eigenschaften der flüssigen Luft studieren und sie weiter als Kältemittel gebrauchen.

Dies gelang nun den beiden polnischen Forschern (1883) durch Anwendung eines kleinen, aber entscheidenden Kunstgriffs: durch Verdampfung des flüssigen Äthylens im Vakuum, wodurch eine noch um 47° tiefere Temperatur erzeugt wird als jene, von welcher Cailletet ausging. Hiermit war die sogen. kritische Temperatur der Luft erreicht; Sauerstoff und bald darauf auch Stickstoff und Kohlenoxyd wurden so zum ersten Mal als klare wasserähnliche Flüssigkeiten erhalten, und so war der große Schritt getan, welcher nun eine Ausdehnung der Forschungen über tiefe Temperaturen auf ein ganz neues, früher unzugängliches Gebiet ermöglichte.

Man hat später mitunter darüber debattiert, welchem der beiden Gelehrten dabei das größere Verdienst zukam — wohl eine müßige und nicht entscheidbare Frage. Wróblewski war vorher seit längerer Zeit mit Untersuchungen über verwandte Fragen aus der Physik der Gase beschäftigt gewesen, hatte in Paris die von Cailletet öffentlich demonstrierten Versuche gesehen und hatte sich auch die von letzterem benutzte Kompressionspumpe angeschafft und nach Krakau mitgebracht. Andererseits hatte sich Olszewski als Assistent des Chemieprofessors Czyniński mit der Verflüssigung von Kohlensäure und anderen Gasen mit Hilfe einer alten Nattererschen Kompressionspumpe vertraut gemacht, die von ihm neu hergerichtet worden war. Wie so oft in solchen Fällen, mag gerade das Zusammenkommen der zwei Männer verwandter Bestrebungen für die Wahl der gemeinschaftlichen Forschungsrichtung und für den schlagenden Erfolg bestimmend gewesen sein. Die Mitarbeiterschaft war übrigens nur von kurzer Dauer — es scheinen die zwei Charaktere zu verschieden gewesen zu sein.

Interessant ist überhaupt der Vergleich dieser beiden Persönlichkeiten. Wróblewski war ein Feuergeist, voll Unternehmungslust und kühner.

¹) Aus dem Nachlasse.