

Über die Diffusion der Flüssigkeiten.

Von dem w. M. J. Stefan.

I. Über die optischen Beobachtungsmethoden.

Fick hat darauf hingewiesen und zugleich durch einige einfache Versuche dargethan,¹ dass die Formeln, nach welchen die Verbreitung der Wärme in festen Leitern berechnet wird, auch auf die Diffusion der Salze durch ihre Lösungsmittel angewendet werden können. Die Versuche Fick's betrafen die Diffusion des Kochsalzes in jenem Zustande der Beharrung, welcher sich in einer verticalen cylindrischen Röhre einstellt, wenn ihr unteres Ende immer von einer gesättigten Lösung, ihr oberes von reinem Wasser begrenzt wird. Diese Versuche haben gelehrt, dass die in der Zeiteinheit aus einer Röhre austretende Salzmenge der Länge der Röhre verkehrt proportional ist und dass gleichzeitig im Inneren der Röhre der Salzgehalt von dem unteren bis zum oberen Ende wenigstens näherungsweise nach dem Gesetze einer geraden Linie abnimmt. Es kann also die Grundformel der Theorie der Diffusion analog jener der Theorie der Wärmeleitung so ausgedrückt werden, dass die durch die Einheit der Fläche in der Einheit der Zeit gehende Salzmenge dem Gefälle der Concentration oder dem Gefälle des Salzgehaltes proportional ist.

Bedeutend u_1 und u_2 die Concentrationen zweier horizontaler Schichten, ist l ihre Distanz, so wird die durch den Querschnitt q der Röhre in der Zeit t gehende Salzmenge S durch

$$S = kqt \frac{u_1 - u_2}{l} \quad (1)$$

¹ Pogg. Ann. XCIV. 59.

bestimmt sein, wenn der Diffusionsstrom im Zustande der Beharrung sich befindet. In dieser Formel ist k eine von der Natur des Salzes und seines Lösungsmittels abhängige, von den Concentrationen u_1 und u_2 aber unabhängige Constante und wird Diffusionscoefficient genannt.

Ist die Diffusion nicht im Zustande der Beharrung, wohl aber so beschaffen, dass die Concentration nur längs der Axe der Röhre, und nicht auch in dazu senkrechter Richtung variirt, dann ist die Concentration u einer Schichte in der Höhe x zur Zeit t durch die aus (1) abgeleitete Gleichung

$$\frac{du}{dt} = k \frac{d^2u}{dx^2} \quad (2)$$

vollständig bestimmt, sobald die Vertheilung der Werthe von u längs des Diffusionsgefässes für irgend eine frühere Zeit und zugleich die Bedingungen für die beiden Begrenzungsebenen der Flüssigkeitssäule gegeben sind.

Um die aus der Gleichung (2) für specielle Fälle sich ergebenden Formeln vollständig verwerthen zu können, wird es nothwendig, die Concentrationen beliebiger Schichten zu verschiedenen Zeiten zu bestimmen, ohne den Diffusionsvorgang durch diese Bestimmungen zu stören. Von Simmler und Wild¹ ist zuerst der Vorschlag gemacht worden, dazu die optischen Eigenthümlichkeiten der Lösungen zu benutzen. Wird in ein dreiseitiges Hohlprisma über eine Salzlösung Wasser geschichtet, so kann der Vorgang der Diffusion durch die Bestimmung der Brechung des Lichtes in den verschiedenen Flüssigkeitsschichten ermittelt werden, da der Brechungsquotient einer Lösung von ihrer Concentration abhängig ist und umgekehrt letztere aus dem Brechungsquotienten abgeleitet werden kann.

Früher, als dieser Vorschlag zur Ausführung kam, ist die Eigenschaft der Zuckerlösungen, die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen, von Hoppe-Seyler und von E. Voit zu Beobachtungen über die Diffusion solcher Lösungen benutzt worden.

Während Hoppe-Seyler seine Aufgabe nicht in Verbindung mit der von Fick eingeführten Theorie brachte, unter-

¹ Pogg. Ann. C. 217.

nahm Voit¹ seine Arbeit speciell in der Absicht, diese Theorie zu prüfen. Seine Versuche waren in der Art angeordnet, dass zu Beginn der Diffusion über der Zuckerlösung eine gleich hohe Schichte reinen Wassers sich befand und zwar betrug die Höhe jeder dieser Schichten 5^{cm}. Mit Hilfe eines an einem Kathetometer verschiebbaren Saccharimeters bestimmte Voit an verschiedenen Tagen die Zuckergehalte in einer Reihe von Schichten, von je 0.5^{cm} Abstand. Die einzelnen Versuche wurden über einen Zeitraum von zwei Monaten und zum Theil noch darüber ausgedehnt.

Voit leitete aus seinen Beobachtungen die Zuckergehalte der in $\frac{1}{6}$ und $\frac{5}{6}$ der Höhe der ganzen Flüssigkeitssäule liegenden Schichten ab und berechnete aus diesen Werthen den Diffusionscoëfficienten k . Die Daten für $\frac{1}{6}$ Höhe geben immer grössere, die für $\frac{5}{6}$ Höhe kleinere Werthe von k . Die anfänglichen Beobachtungen liefern den einen Werth nahe doppelt so gross, als den andern, mit wachsender Zeit nehmen die Unterschiede sehr langsam ab, jedoch nicht in allen Versuchsreihen in gleichem Masse. Eine genügende Übereinstimmung stellt sich erst gegen das Ende der Versuche her, wenn die Unterschiede in den Concentrationen der beiden zur Berechnung verwendeten Schichten geringe sind.

Dieses Resultat spricht gegen die Vereinbarkeit der Theorie und Beobachtung, es hätte sich jedoch eine noch viel grössere Divergenz zwischen beiden ergeben, wenn Voit zu seinen Berechnungen die Concentrationen der näher an der Mitte der Flüssigkeitssäule liegenden Schichten verwendet hätte. Für den Fall der Voit'schen Versuche, bei welchen zu Beginn zwei gleich hohe Flüssigkeitssäulen über einander geschichtet sind, folgt aus der Gleichung (2), dass die ursprüngliche Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten während der ganzen Dauer des Diffusionsprocesses von gleicher Concentration bleibt, und zwar ist letztere gleich der Hälfte der Concentration der ursprünglich eingefüllten Lösung. Aus den Tabellen, welche die von Voit gemachten Bestimmungen enthalten, ersieht man aber unmittelbar, dass diese mit der eben angeführten Forderung der Theorie in grobem Widerspruch stehen.

¹ Pogg. Ann. CXXX. 227.

Die Schichte von der halben Concentration der ursprünglichen Lösung liegt immer unter der Mittelebene und zwar bei den Versuchen mit den Rohrzuckerlösungen nahe um 1^{cm} zu tief, also in der Höhe von 4^{cm} statt in jener von 5^{cm} über dem Boden des Gefässes. Und diese grosse Differenz besteht nicht nur für die ersten Beobachtungstage, sie ist auch nach zweimonatlicher Dauer der Diffusion noch vorhanden. Die zwischen 4^{cm} und 5^{cm} Höhe gemachten Bestimmungen widersprechen also der zur Berechnung der Versuche angewendeten Formel direct und würden für den Diffusionscoëfficienten k unmögliche Werthe liefern. Endlich würden aus den unmittelbar ober der Mittelebene bestimmten Concentrationen ausserordentlich kleine, aus den unmittelbar unter 4^{cm} Höhe gemachten Messungen ausserordentlich grosse Werthe für k sich ergeben. Nur der Umstand, dass Voit zu seiner Rechnung die Bestimmungen von Schichten, welche von der Mittelebene weiter entfernt sind, verwendet hat, brachte es mit sich, dass er nicht weit mehr abweichende Werthe gefunden hat.

Voit hat an seinen Beobachtungen noch eine sehr auffallende Abnormität nachgewiesen. Er berechnete aus denselben die im Diffusionsgefässe befindliche Zuckermenge und fand dieselbe immer kleiner als sie in Wirklichkeit war. Aus den am fünften Tage nach Beginn der Diffusion gemachten Concentrationsbestimmungen findet er z. B. die Zuckermenge = 51.62 Gramm, während in dem Gefässe 59.09 Gramm enthalten waren. Erst gegen das Ende der Beobachtungszeit, wenn die Concentrationen in den verschiedenen Theilen des Gefässes der Gleichförmigkeit sich nähern, war der berechnete von dem thatsächlichen Zuckergehalte nur mehr wenig verschieden, es betrug aber die Differenz auch am 70. Beobachtungstage noch 1.27 Gramm.

Es kann also nicht bezweifelt werden, dass die Unvereinbarkeit der Voit'schen Beobachtungen mit den Diffusionsgesetzen nicht in einem von diesen Gesetzen abweichenden Verhalten des Zuckers allein begründet ist, sondern dass auch die Beobachtungsmethode zu dieser Unvereinbarkeit beiträgt, in welchem Masse aber, und ob nicht alle Differenzen zwischen Theorie und Versuch auf Rechnung der fehlerhaften Methode fallen, lässt sich jedoch aus den Versuchen selbst nicht erschliessen.

Die Beobachtungen von Hoppe-Seyler¹ beziehen sich auf Lösungen von Rohrzucker und Harnzucker. Über die Diffusion des ersteren theilt er zwei Beobachtungsreihen mit. Die Daten der einen sind mit einem Mitscherlich'schen Saccharimeter gewonnen und zeigen dieselbe Abweichung von der Theorie, wie die Voit'schen Bestimmungen, dass nämlich die Stelle der halben Concentration unter der ursprünglichen Trennungsebene liegt und zwar ebenfalls nahe um 1^{cm} zu tief. Bei der anderen Beobachtungsreihe wurde ein Soleil-Ventzke'sches Saccharimeter verwendet und diese zeigt für die ersten vier Beobachtungstage das entgegengesetzte Verhalten. Der Ort der halben Concentration liegt für die ersten Beobachtungstage beträchtlich höher, als die ursprüngliche Trennungsebene. Die von Hoppe-Seyler getroffene Anordnung der Versuche ist wohl nicht der Art, dass die Theorie für diese Ebene die halbe Concentration für die ganze Dauer der Diffusion erforderte, wohl aber ist dies für die von ihm eingehaltenen Beobachtungszeiten mit grosser Annäherung der Fall.

Die Bestimmungen über die Diffusion des Harnzuckers zeigen ein regelmässigeres Verhalten. Sie wurden ebenfalls mit dem Soleil'schen Apparate gemacht. Die Lage der ursprünglichen Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten ist jedoch nicht angegeben und desshalb lässt sich auch die Abweichung des Ortes der halben Concentration von dieser Ebene nicht bestimmen, sie scheint aber nicht sehr gross zu sein.

Unter den Daten dieser Beobachtungsreihe befinden sich mehrere Paare solcher Concentrationen, die in Summe die Concentration der ursprünglich eingefüllten Lösung liefern. Sie sind in der folgenden Tabelle unter den Rubriken *C* in gleicher Zeile angeführt. In den Columnen *A* sind die Millimeter bedeutenden Theilstriche der verticalen Scale, welche mit dem Diffusionsgefässe verbunden war, enthalten, durch dieselben sind die Höhen bestimmt, in denen die Concentrationen *C* gefunden wurden. Unter *t* steht die Zeit der Beobachtung vom Beginn des Versuches an gerechnet und in Tagen ausgedrückt.

¹ Medicinisch-chemische Untersuchungen. I. Berlin 1866.

<i>t</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>C</i>
3	223·5	1·30	264	11·25
5	218	1·49	268	11·07
5	232	3·44	256·5	9·11
5	237	5·12	249	7·44
7·2	200	0·47	285	12·09
7·2	229	3·53	258	9·02
12	199	1·12	287·5	11·44
12	239	5·39	250	7·16

Die Summe der in derselben Zeile stehenden zwei Werthe von *C* gibt 12·56, welches die Concentration der ursprünglich eingefüllten Lösung ist.

Bildet man auch die Summen der in derselben Zeile unter *A* stehenden Werthe, so erhält man

487·5, 486, 488·5, 486, 485, 487, 487, 486·5, 489

also Zahlen, welche nur sehr geringe Abweichungen von ihrem Mittel 486·9 aufweisen. Von der durch den Scalentheil 243·5 bestimmten Ebene stehen demnach die Schichten, deren Concentrationen sich zu der der ursprünglich eingefüllten Lösung ergänzen, gleich weit nach oben und nach unten ab. Die symmetrische Lage solcher Schichten ist auch eine von der Theorie geforderte, die Symmetrieebene selbst soll aber die ursprüngliche Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten sein und dieser letzteren Bedingung entsprechen die Beobachtungen nicht, oder mindestens sehr unvollkommen. Die durch 243·5 bestimmte Schichte soll die Concentration 6·28 besitzen, während am fünften Beobachtungstage für die Schichte 243·5 die Concentration 5·95, dann 2·2 Tage später für die Schichte 244 nur 5·49 gefunden wurde. Für den zwölften Beobachtungstag entspricht der Schichte 245·5 die Concentration 6·51, für den vierzehnten 6·42, welche zwei Daten in besserer Übereinstimmung mit der theoretischen Forderung sich befinden.

Da in dieser einen Hinsicht die Beobachtungen sich von der Theorie nicht allzuweit entfernen, so dehute ich die Vergleichung der beiden noch weiter aus. Die Versuche Hoppe-Seyler's lassen sich viel leichter berechnen, als die von Voit und ich hebe dies hier hervor, weil von denselben behauptet wurde, sie

seien so ausgeführt, dass sie eine Berechnung nach der Fick'schen Theorie unmöglich machen. Der Vortheil, den diese Versuche bieten, besteht darin, dass einerseits längere Flüssigkeitssäulen angewendet und die Beobachtungen in verhältnissmässig kleinen Zeiten vom Beginn der Diffusion an gerechnet angestellt wurden.

Es lässt sich desshalb auf dieselben die Formel

$$u = \frac{c}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta \quad (3)$$

anwenden, welche eine Auflösung der Gleichung (2) für den Fall darstellt, dass zu Beginn der Zeit t über eine unendlich lange Säule einer Lösung eine unendlich lange Wassersäule gebracht ist. c bedeutet die ursprüngliche Concentration der Lösung, u die Concentration, welche eine in der Höhe x über der ursprünglichen Trennungsebene gelegene Schichte zur Zeit t hat. Für die Schichten unterhalb dieser Ebene ist x negativ zu nehmen.

Diese Formel kann auch dann benützt werden, wenn die übereinander geschichteten Flüssigkeitssäulen nicht unendlich, sondern nur einige Centimeter lang sind und zwar für jeden Ort der Flüssigkeitssäule innerhalb jener Zeit, bis zu welcher der Einfluss der Begrenzung auf die Concentration in diesem Orte unter die Grösse der Beobachtungsfehler fällt. Letztere Bedingung ist aber bei den zu berechnenden Beobachtungen Hoppe-Seyler's erfüllt.

Obige Formel kann man auch umsetzen in

$$u = \frac{c}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \quad (4)$$

oder in

$$\frac{\frac{c}{2} - u}{\frac{c}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\eta^2} d\eta$$

In dieser Gestalt ist sie zur Rechnung geeigneter, weil für das in diesem Ausdrücke vorkommende Integral Tafeln vorhanden sind.

Die Formel gilt für positive und negative x , welche letzteren zu den Schichten unter der Hauptebene gehören. Man kann aber für solche Schichten $\frac{c}{2} - u$ durch $u - \frac{c}{2}$ ersetzend, die Formel in gleicher Weise wie für die oberen, d. i. mit positivem Werthe des Abstandes der Schicht von der Ebene $x = 0$ benützen.

Die Tafeln geben die Werthe des auf der zweiten Seite der letzten Gleichung stehenden Ausdruckes für verschiedene Werthe der oberen Grenze des Integrals. Soll aus den Beobachtungen der Werth des Diffusionscoëfficienten k abgeleitet werden, so besteht die zu lösende Aufgabe darin, zu einem durch die Beobachtung gegebenen

$\frac{\frac{c}{2} - u}{\frac{c}{2}}$ oder $\frac{u - \frac{c}{2}}{\frac{c}{2}}$ als Werth des Inte-

grals in den Tafeln die zugehörige Grenze des Integrals aufzusuchen. Ist so der einer Beobachtung entsprechende Werth von $\frac{x}{2\sqrt{kt}}$ gefunden, so ergibt sich daraus auch k , da durch die Beobachtung x und t gegeben sind.

Ich habe von den oben mitgetheilten Concentrationsbestimmungen je zwei in derselben Zeile stehende nur als eine betrachtet und für das zugehörige x die Hälfte des Abstandes der entsprechenden Schichten genommen. Folgende Tabelle enthält die zusammengehörigen Werthe von t , $2x$, u und die daraus berechneten von k . Die Grössen x sind in Centimetern ausgedrückt.

t	$2x$	u	k
3	4.05	1.30	0.43
5	5.00	1.49	0.44
5	2.45	3.44	0.41
5	1.20	5.12	0.66
7.2	8.50	0.47	0.39
7.2	2.90	3.53	0.43
12	8.85	1.12	0.45
12	1.10	5.39	0.40

Bis auf die Zahl 0.66 stimmen die für k gefundenen Werthe so gut überein, als man es bei solchen Untersuchungen erwarten darf. Die Zahl 0.66 ist aus den Beobachtungen, welche sich auf zwei der ursprünglichen Trennungsebene sehr nahe liegende Schichten beziehen, abgeleitet. Solche Beobachtungen würden selbst für den Fall, dass dieselben durch die Formel ziemlich genau wiedergegeben werden, sich zur Berechnung von k weniger gut eignen, da Fehler an kleineren Werthen von x in stärkerem Masse das Resultat beeinflussen.

Ich habe ferner unter der Annahme, dass die ursprüngliche Trennungsebene der Flüssigkeiten dem Scalentheile 243.4 entspricht, mit dem Werthe $k = 0.42$ für eine Reihe der von Hoppe-Seyler am fünften Beobachtungstage gewählten Einstellungen die Concentrationen berechnet.

In der folgenden Tabelle stehen unter A die Scalentheile, durch welche die Lagen der Schichten bestimmt sind, unter C in der ersten Reihe die von Hoppe-Seyler beobachteten in der zweiten Reihe die berechneten Concentrationen.

A	C	
	Beobachtet	Berechnet
208	0.60	0.53
212	0.93	0.78
218	1.49	1.35
223.5	2.09	2.08
228	2.60	2.84
232	3.44	3.63
237	5.12	4.74
249	7.44	7.63
252.5	8.46	8.50
356.5	9.11	9.27
262	10.14	10.28
268	11.07	11.12
273.5	11.72	11.67
279	12.09	12.05

Für den unteren Theil der Röhre stimmen die beobachteten und berechneten Concentrationen gut überein, für den oberen Theil sind jedoch die Abweichungen sehr gross. Die grösste

Differenz zeigen die zwei der ersten ober der Fundamentalebene liegenden Schichte 237 beigeschriebenen Zahlen, es ist dies dieselbe Schichte, welche auch oben in der Reihe der k den grossen Werth 0.66 verursachte.

Voit berichtet in seiner oben citirten Abhandlung, dass er Diffusionsvorgänge auch nach der von Simmler und Wild vorgeschlagenen Methode beobachtet habe, und beschreibt zugleich den dabei verwendeten Apparat. Die Resultate sollten in einer späteren Abhandlung veröffentlicht werden, ob dies auch geschehen, ist mir nicht bekannt.

Eine sehr sinnreiche Abänderung der Prismenmethode hat Kundt erdacht. Das prismatische Diffusionsgefäss wird in ein anderes von parallelen Wänden begrenztes gestellt und letzteres mit einer Salzlösung gefüllt, welche eine kleinere Concentration besitzt als die zu Beginn des Versuches in das Prisma unter reines Wasser geschichtete Lösung. Ein hinter dem Apparate befindlicher verticaler Faden erscheint zu Beginn des Versuches durch die untere und obere Hälfte des Apparates nach entgegengesetzten Richtungen abgelenkt. Die Ablenkungen werden in der Nähe der ursprünglichen Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten mit wachsender Zeit kleiner und die durch die tieferen und höheren Theile des Gefässes sichtbaren abgelenkten Bilder des Fadens erscheinen in dem mittleren Theile durch eine Curve verbunden. Ein Punkt dieser Curve entspricht der Ablenkung Null und liegt in jener Höhe des Apparates, in welcher die Concentration der Lösung im Prisma denselben Werth hat, wie die Concentration der Lösung im äusseren Gefässe. Das, was sich der Messung darbietet, sind die Entfernungen dieses Ortes von der ursprünglichen Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten zu verschiedenen Zeiten, so dass nach diesem Verfahren bei jedem Versuche das Fortwandern einer einzelnen bestimmten Concentration beobachtet werden kann, nämlich jener, welche man im äusseren Gefässe hergestellt hat.

Versuche dieser Art wurden von Johannisjanz¹ ausgeführt. Die diffundirenden Flüssigkeiten waren eine gesättigte

¹ Wiedemann's Annalen. II. 24.

Kochsalzlösung und Wasser, die Concentration der in das äussere Gefäss gebrachten Lösung wird $= \frac{1}{8}$ von jener der gesättigten angegeben.

Johannisjanz berechnete aus seinen Beobachtungen den Diffusionscoëfficienten. Da ihm von den Auflösungen der Gleichung (2) nur jene in Form von periodischen Reihen bekannt waren, so konnte er erst die Beobachtungen vom sechsten Tage an benützen. Die einzelnen von ihm berechneten Werthe schwanken zwischen 0.39 und 0.57, doch liegen die meisten dem Mittel aus allen Zahlen nämlich 0.46 ziemlich nahe.

Auch die für die ersten Beobachtungstage registrirten Daten liefern für k Werthe, welche dem Mittel 0.46 ziemlich nahe liegen. Überhaupt lehrt schon die unmittelbare Ansicht der die Beobachtungsdaten enthaltenden Tabellen, dass dieselben dem durch die Formel (3) dargestellten für die Diffusionserscheinungen charakteristischen Gesetze genügen, nach welchem sich die Strecken, um welche ein und dieselbe Concentration in verschiedenen Zeiten von der ursprünglichen Trennungsebene vorgerückt erscheint, verhalten, wie die Quadratwurzeln aus diesen Zeiten. Um gleich den ersten Versuch als Beispiel anzuführen, so wird angegeben, dass die Concentration $\frac{1}{8}$ nach

1, 2, 3, 4, 5, 6

Tagen über der ursprünglichen Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten in den Höhen von

1.160, 1.520, 1.878, 2.127, 2.348, 2.605

Centimentern gefunden wurde. Bezeichnet x eine dieser Höhen und t die Zeit in Tagen, nach welchen sie beobachtet wurde, so ist der Reihe nach

$$\frac{x}{\sqrt{t}} = 1.16, 1.07, 1.08, 1.06, 1.05, 1.06$$

welche Werthe, den ersten abgerechnet, sehr genau zusammenstimmen.

Setzt man in der Formel (4) der Angabe gemäss $u = \frac{c}{8}$,

so erhält man aus der Gleichung

$$\frac{3}{4} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\eta^2} d\eta$$

die obere Grenze des Integrals

$$\frac{x}{2\sqrt{kt}} = 0.813$$

und mit Zuziehung der obigen Zahlen für $\frac{x}{\sqrt{t}}$ ergeben sich für k die Werthe

$$0.509, 0.437, 0.445, 0.428, 0.417, 0.428,$$

welche alle in der Nähe des citirten Mittelwerthes 0.46 liegen.

Johannisjanz vergleicht letzteren Werth mit den von Fick gefundenen Resultaten, aus denen er für k den Mittelwerth 0.336 berechnet. Die Differenz zwischen dieser und der aus seinen Beobachtungen sich ergebenden Zahl glaubt er dadurch erklären zu können, dass die von Fick bei der Berechnung gemachte Voraussetzung des stationären Zustandes bei den Versuchen noch nicht erfüllt war und desshalb die diffundirte Salzmenge zu klein gefunden wurde.

Nun ist aber in Wirklichkeit der aus den Fick'schen Versuchen sich ergebende Diffusionscoëfficient dreimal grösser als ihn Johannisjanz berechnete. Die von Fick gegebenen Werthe von k sind hiemit schon zweimal, das erstemal von Voit, auf das absolute Masssystem umgerechnet worden und beide Male in unrichtiger Weise. Desshalb halte ich es nicht für überflüssig, diese einfache Aufgabe weitläufiger zu erörtern.

Fick gibt an, wie viel Gramme Salz durch eine Röhre, deren Radius 10^{mm} und deren Höhe 1^{mm} , in einem Tage diffundiren, wenn die untere Basis der Röhre von einer gesättigten Kochsalzlösung, die obere von reinem Wasser begrenzt ist. Die folgende Tabelle enthält die von Fick gefundenen Zahlen:

Temperatur			
15·8—14·8	9·67	9·7	9·3
15·5—16		9·57	
16 —16·5		9·94	
17·5—18·5	10·79		
18 —19	10·71	11·08	10·50
20	11·14		11·02
19 —22	11·44	11·33	
20 —21	11·89		11·12

Die drei Reihen geben die Werthe, welche die Versuche mit drei verschiedenen langen Röhren geliefert haben und zwar gehört die erste Reihe zur längsten, die dritte zur kürzesten Röhre. Die Temperaturen sind in Graden der hunderttheiligen Scala angegeben.

Vergleicht man diese Zahlen mit der Formel (1), so geben sie S in Grammen an für den Fall, dass q die Fläche eines Kreises vom Radius 1^{cm} , $l = 1^{\text{mm}}$, $t = 1$ Tag, u_1 die Concentration der gesättigten Kochsalzlösung und $u_2 = 0$ ist. Wenn Fick die in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen mit k selbst bezeichnet, so nimmt er die angegebenen q , l , t , u_1 als Einheiten für Fläche, Länge, Zeit und Concentration. Will man k auf andere Einheiten beziehen, so sind die Fick'schen Zahlen in die Formel (1) als S und die von Fick gebrauchten Werthe von q , l , t , u_1 in den neuen Einheiten ausgedrückt einzusetzen und die so erhaltene Gleichung gibt die neue Zahl für k .

Was speciell das Mass der Concentration betrifft, so kann dasselbe beliebig gewählt werden, wenn nur Concentration und Salzgehalt der Volumseinheit einander proportional bleiben. Für Lösungen z. B., welche keine Contraction zeigen, oder wenn man die Contraction vernachlässigt, kann man als Mass für u den Überschuss des specifischen Gewichtes der Lösung über dem des Wassers wählen, wie es Fick auch bei der Discussion einer anderen Versuchsreihe gethan. Die beliebige Wahl des Concentrationsmasses gilt sowohl für die Gleichung (1) als auch für die Gleichung (2). Während jedoch in der Gleichung (1) der Werth von k von der gewählten Einheit der Concentration abhängig ist, ist dies in der Gleichung (2) nicht der Fall. In dieser

hat k eine von dem Masse des u unabhängige Bedeutung und zwar die Bedeutung einer Flächengeschwindigkeit.

Sollen die Gleichungen (1) und (2) beide mit derselben Bedeutung von k bestehen, dann ist die Wahl der Concentrationseinheit keine willkürliche mehr und es muss die Concentration durch das Gewicht des in der Volumseinheit der Flüssigkeit enthaltenen Salzes definiert und auf dieselbe Einheit wie das Gewicht S bezogen werden.

Nimmt man also nach Page und Keightley¹ an, dass in 100 Gewichtstheilen einer gesättigten Kochsalzlösung 26·34 Gewichtstheile Salz enthalten sind und die Lösung das spezifische Gewicht 1·204 hat, Zahlen, welche für die Temperatur von 15°6 gelten und näherungsweise auch für die Temperaturen, auf welche sich die Fick'schen Versuche beziehen, gültig sind, so enthält ein Cubikeentimeter concentrirter Kochsalzlösung 0·317 Gramme Salz. Werden Centimeter, Gramm und Tag als Einheiten für Länge, Gewicht und Zeit genommen und auch die Flächen- und Volumseinheit jener der Länge entsprechend gewählt, so sind in der Formel (1) für S die von Fick gefundenen Zahlen, dann $q = 3·14$, $l = 0·1$, $t = 1$, $u_1 = 0·317$ zu setzen. Es folgt

$$S = 9·954k,$$

man erhält also k in absoluten Massen ausgedrückt genügend genau, wenn man in den von Fick gegebenen Zahlen den Decimalpunkt um eine Stelle gegen die linke Seite verrückt. Als das Resultat der Fick'schen Versuche kann man daher die beiden folgenden Werthe annehmen: $k = 0·937$ für die Temperatur 15°, $k = 1·133$ für die Temperatur 20°.

Das hier sich darstellende Wachsthum des k mit der Temperatur stimmt ganz mit den Ergebnissen der Graham'schen Versuche überein.

Die Differenz zwischen den von Johannisjanz und Fick gefundenen Werthen von k ist also eine sehr bedeutende und die Höhen, in welchen Johannisjanz die Concentration $\frac{1}{8}$ von jener einer gesättigten Lösung gefunden hat, sind alle zu klein. Es ist auffallend, dass mit wachsender Höhe auch die Fehler

¹ Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. I. 1. Abth. 492.

zunehmen, da für den Fall eines constanten Fehlers die späteren Beobachtungen richtigere Werthe liefern würden. Es sind wohl im Allgemeinen die aus den Daten der letzten Tage berechneten k grösser, als die aus den Daten der ersten Tage gefundenen. Doch ist das Ansteigen der Werthe nur ein geringes und kein regelmässiges.

Die Versuche von Johannisjanz weisen noch eine andere Abweichung von anderen Beobachtungen auf. Aus den Versuchen Fick's ist zu ersehen und auffallender noch lehren es die Versuche Graham's, dass die Geschwindigkeit der Diffusion mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Die Versuche von Johannisjanz zeigen dies nicht, ja man könnte aus denselben eher die entgegengesetzte Folgerung ziehen.

Die Discussion der nach den optischen Methoden ausgeführten Beobachtungen liefert demnach das Ergebniss, dass diese Beobachtungen mit ausserordentlichen Fehlern behaftet sind. Wenn bei den Versuchen von Johannisjanz nicht noch ein anderer Fehler, z. B. ein Fehler in der Bestimmung der Concentration der in das äussere Gefäss gefüllten Flüssigkeit, mitgewirkt hat, das Resultat derselben so bedeutend abweichend von denen anderer Versuche zu gestalten, so sprechen diese Versuche wohl am ungünstigsten gegen das optische Verfahren. Denn es erscheint dieses nicht nur als ein ungenaues, fehlerhaftes, sondern zugleich auch als ein trügerisches, indem es zu Resultaten führt, die unter sich und mit der Theorie formell in leidlicher Übereinstimmung stehen und doch weit von der Wahrheit entfernt sind.

Die optischen Methoden, so wie sie bisher zur Anwendung gebracht worden sind, beruhen aber auch auf einer unrichtigen Voraussetzung und um dies darzulegen, habe ich folgende Versuche ausgeführt.

Aus drei Stücken eines Glasstabes von rechtwinkligem Querschnitt und zwei Spiegelplatten wurde ein parallelepipedisches Gefäss zusammengesetzt. Sieht man durch ein Fernrohr auf einen Gegenstand, so bleibt das Bild des letzteren unverrückt, wenn das Gefäss zwischen Object und Fernrohr gebracht wird und zwar auch dann, wenn das Gefäss mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Wählt man als Gegenstand ein Blatt linirten

Papieres und stellt das Fernrohr so, dass man einen Theil des Papiers mittelst der direct ins Fernrohr gehenden Strahlen sieht den andern Theil mittelst der Strahlen, welche das Gefäss passieren, so erscheinen die Linien in beiden Theilen des Gesichtsfeldes in gleicher Lage, z. B. horizontal und in gleicher Höhe. Füllt man das Gefäss zum Theil mit Wasser und bringt unter das Wasser mittelst einer feinen Röhre eine Salzlösung, wie man es bei der Anstellung eines Diffusionsversuches zu thun hätte, so zeigen der untere und der obere Theil des Gefässes noch immer dieselben Eigenschaften wie früher, die horizontalen Linien des Objectes erscheinen durch das Gefäss betrachtet als die geraden Fortsetzungen der durch die Luft gesehenen Theile derselben. Die Beobachtung des Objectes durch die Lösung und das Wasser zugleich gibt unmittelbar nach der Einfüllung der Flüssigkeiten kein scharfes Bild. Die beim Einfüllen der Lösung unter das Wasser entstehenden Bewegungen verhindern, dass die zwei Flüssigkeiten in vollkommen gleichartigen parallelen Schichten sich übereinander lagern und letzteres kann in der Nähe der Glaswände auch wegen der verschiedenen capillaren Eigenschaften der Flüssigkeiten nicht der Fall sein.

Sieht man zu einer späteren Zeit, z. B. nach einem halben Tage, nach dem Objecte, so erscheint dieses sowohl durch die obere als auch durch die untere Hälfte des Gefässes verschoben. Man sieht dies mit freiem Auge und zwar erscheint das Bild, welches die durch die Flüssigkeit gehenden Strahlen liefern, höher als das Bild, welches die an dem Gefässe vorbeigehenden Strahlen geben. Ausserdem erscheinen durch die obere Hälfte des Gefässes die Linien des Papiers einander näher gerückt. Die verticalen Dimensionen irgend eines Gegenstandes erscheinen verkürzt, die horizontalen bleiben ungeändert. Hingegen erscheinen durch die untere Hälfte die horizontalen Linien weiter auseinander gerückt.

Dieselben Erscheinungen zeigen sich bei der Beobachtung durch das Fernrohr. Ist dieses ein astronomisches, so erscheint das Bild, welches die durch die Flüssigkeit gegangenen Strahlen erzeugen, an einer tieferen Stelle des Sehfeldes. Zugleich ist dieses Bild undeutlich, wird aber scharf, wenn man das Ocular weiter auszieht, als hätte man nach einem näher gelegenen

Objecte zu visiren. Dies ist der Fall, wenn man durch die obere Hälfte des Gefäßes blickt. Durch die untere Hälfte des Gefäßes sieht man das Bild scharf, wenn man das Ocular tiefer in die Röhre schiebt.

Diese Beobachtung lehrt also, dass das parallelepipedische Gefäß mit den zwei in einander diffundirenden Flüssigkeiten wie ein Prisma sich verhält, dessen brechende Kante an der oberen Seite des Gefäßes sich befindet und zugleich wirkt jede der zwei Hälften des Gefäßes wie eine Cylinderlinse. Dass dieses Verhalten der Flüssigkeit in der von unten nach oben abnehmenden und zugleich ungleichförmig abnehmenden Dichte seinen Grund hat, ist leicht einzusehen. Dass die Prismenwirkung in der Mitte des Gefäßes eine stärkere ist als in den oberen und unteren Theilen, kann man sich dadurch überzeugen, dass man vor das Gefäß Schirme bringt, welche dem Lichte nur durch enger begrenzte Theile des Gefäßes den Durchgang gestatten. Ich habe übrigens diese Versuche noch auf eine andere Art ausgeführt.

Das Collimatorrohr eines Goniometers wurde mit einer horizontalen Spalte versehen, der Art, dass diese in der Brennebene der Collimatorlinse sich befand. Das Beobachtungsfernrohr wurde auf dieselbe eingestellt. Auf den Tisch des Goniometers wurde das parallelepipedische Gefäß gebracht und wie vorher die untere Hälfte mit einer Salzlösung (Kochsalz, Zucker), die obere mit reinem Wasser gefüllt und zwar so, dass die Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten nahe in gleicher Höhe mit den horizontalen Durchmesser der Objective des Beobachtungsfernrohres und des Collimators stand.

Stellt man nun vor das Gefäß einen Schirm, welcher nur die durch die obere Hälfte des Gefäßes gehenden Strahlen in das Fernrohr treten lässt, so sieht man die Spalte durch das Gefäß an derselben Stelle, an welcher sie vor der Einführung des Gefäßes in den Gang der Strahlen erschien, wenn die Glasplatten, welche die Seitenwände des Gefäßes bilden, planparallel und zu einander parallel sind. Ganz so verhält sich die Sache auch, wenn man einen Schirm anbringt, welcher nur den durch die untere Hälfte des Gefäßes gehenden Strahlen den Eintritt in das Fernrohr gestattet. Ohne Anwendung eines

Schirmes sieht man die Spalte an dem gleichen Orte, sie erscheint aber nach unten in ein Band ausgezogen, welches viel lichtschwächer als die Spalte an seinem unteren Ende wieder von einem helleren die Farben des Spectrums zeigenden Bilde der Spalte begrenzt ist.

Bringt man vor das Gefäss Schirme, in welchen schmale horizontale Ausschnitte in verschiedenen Höhen sich befinden, so sieht man durch jeden derselben nur einen horizontalen Streifen des Bandes und zwar einen um so tiefer gelegenen, je näher der im Schirme angebrachte Ausschnitt der Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten liegt, mag er nun ober oder unter dieser Ebene sich befinden. Das Bild der Spalte, welches an seiner ursprünglichen Stelle erscheint, wird von den Strahlen gebildet, welche die obersten und untersten Theile des aus dem Collimator austretenden Strahlenbüschels bilden, also durch Flüssigkeitsschichten gehen, die noch gleichförmige Dichte besitzen. Der untere hellere Rand des Bandes wird durch die Strahlen gebildet, welche zunächst der ursprünglichen Trennungsebene der Flüssigkeiten das Gefäss passiren.

Das Bild der Spalte, das an der ursprünglichen Stelle desselben geblieben, wird mit der Zeit immer lichtschwächer, dafür der untere Rand des Bandes immer heller. Endlich verschwindet das eigentliche Bild der Spalte und die obere Begrenzung des übrig bleibenden Bandes rückt immer tiefer und tiefer hinab, während gleichzeitig der unterste, sehr helle Streifen sich langsam erhebt. Das Abwärtswandern der oberen Bandgrenze verzögert sich immer mehr und es fängt endlich das ganze Band wieder an, sich zu heben und zugleich sich zu verkürzen, bis es nach sehr langer Zeit wieder zu dem eigentlichen Spaltenbilde sich zusammendrängt.

Es mag hier genügen, diese Versuche anzuführen, die Discussion derselben ist nicht schwer. Durch dieselben ist aber wohl deutlich genug dargethan, dass die Voraussetzung, auf welche die Anwendung der optischen Methoden zur Beobachtung der Diffusionserscheinungen gegründet worden, unrichtig ist. Es ist dies die Annahme, dass ein horizontaler Lichtstrahl, welcher auf eine von einer verticalen Wand begrenzte Flüssigkeit fällt, sich in dieser auch dann noch in horizontaler Richtung fort-

pflanzt, wenn die Flüssigkeit im Zustande der Diffusion, also im Zustande einer von unten nach oben continuirlich abnehmenden Dichte sich befindet. Die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung lässt sich übrigens auch auf theoretischem Wege erschliessen, gleichgiltig, ob man von den der Undulationstheorie entsprechenden Anschauungen über die Art der Fortpflanzung des Lichtes ausgeht, oder die Aufgabe nach den Regeln der Emissionstheorie behandelt.
