

# Untersuchungen über das Elementargesetz der Hydrodiffusion

von

**H. F. Weber.**

[Der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 25. November 1878 mitgetheilt.]

Ueber das Elementargesetz, nach welchem die Hydrodiffusion verläuft, hat zuerst A. Fick\*) vor 23 Jahren eine Hypothese aufgestellt. Die grosse Analogie, welche zwischen dem Vorgange der Hydrodiffusion und dem Vorgange der Wärmeleitung in starren Substanzen besteht, veranlasste Fick zu der Annahme: das von der Hydrodiffusion befolgte Elementargesetz ist von derselben Form wie das von Fourier zu Anfang dieses Jahrhunderts für die Wärmeleitung in starren Substanzen aufgestellte Elementargesetz. Darnach würde die Salzmenge, die in der Hydrodiffusion in der Richtung der abnehmenden Concentration durch ein beliebiges Flächenelement in einem gewissen Zeitelement hindurchfliesst, proportional sein der Grösse des betrachteten Flächenelements, der Länge des Zeitelements, dem Werthe des negativen Differentialquotienten der Concentration am Orte des Flächenelements nach der Richtung der Strömung und endlich proportional sein einer constanten Grösse, deren Werth von der Natur der Salzlösung abhängt, in welcher die Hydrodiffusion vor sich geht. Diese constante Grösse, sie möge mit  $k$  bezeichnet werden, nennt Fick die « Diffusionsconstante ».

---

\*) Pogg. Annalen der Physik und Chemie, Band 94.

Aus diesem Elementargesetze folgt, dass die Diffusionsconstante  $k$  die Salzmenge bedeutet, die während der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit wandern würde, falls dem Concentrationsgefälle am Orte dieser Flächeneinheit der unveränderliche Werth eins zukäme. Weiter folgt daraus, dass sich der Verlauf der Diffusion in einem Gefässe, in welchem die Concentration  $z$  zu jeder Zeit  $t$  nur Function einer einzigen Raumcoordinate  $x$  ist, durch die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$$

bestimmt.

In einer Reihe von Messungen versuchte Fick die Richtigkeit dieses hypothetischen Elementargesetzes an der Erfahrung zu prüfen. Er glaubte aus diesen Messungen folgern zu dürfen, dass in der That die Hydrodiffusion nach dem definirten Elementargesetze verläuft und versuchte den numerischen Werth der Diffusionsconstante für wässerige Kochsalzlösung festzustellen. Gegen die von Fick benutzte Messungsmethode sind später wiederholt Einwände erhoben worden; mit Recht, da sein Verfahren so beschaffen war, dass es schlechterdings zu keiner genauen Prüfung auf die Richtigkeit des angenommenen Elementargesetzes dienen konnte. Mehrere Male wurden in den letzten zwanzig Jahren Anläufe gemacht, genauere, namentlich auf optische Principien begründete, Messmethoden zur Verfolgung des Vorganges der Hydrodiffusion anzuwenden, so von Voit\*) (1866) und von Johannisjanz\*\*) (1877). Der Erfolg dieser, wie man glaubte, feineren optischen Messmethoden war aber kein grösserer, als der von Fick gewonnene;

---

\*) Annalen der Physik u. Chemie, Band 130.

\*\*) Annalen der Physik u. Chemie, Neue Folge, Band 2.

auch diese neuen Untersuchungen machen es durchaus nicht evident, dass das von Fick hypothetisch angenommene Elementargesetz in aller Strenge in der That das den Vorgang der Diffusion regelnde Naturgesetz ist. Diese neueren Untersuchungen drängen die Ueberzeugung auf, dass entweder alle bis jetzt zur Untersuchung der Diffusion benutzten Messungsmethoden noch zu rohe, unausgebildete sind, oder dass die Diffusion nach einem Elementargesetze abläuft, das von dem Fick'schen erheblich verschieden ist. So fielen z. B. die Werthe, welche Johannisjanz für die Diffusionsconstante einer Kochsalzlösung unter Zugrundelegung des Fick'schen Elementargesetzes aus den Beobachtungen je eines Tages berechnete, für die einzelnen Tage der vieltägigen Beobachtungsreihen bis zu 20% verschieden aus; so fand ferner Johannisjanz einen Mittelwerth für die Diffusionsconstante von Kochsalzlösung, der sich um circa 45% von dem früher von Fick gefundenen Werthe entfernt; Johannisjanz vermochte keinen Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Diffusion wahrzunehmen, während Fick eine deutlich ausgeprägte Einwirkung der Temperatur constatiren konnte.

In der folgenden Abhandlung soll eine neue Methode beschrieben werden, welche eine äusserst scharfe Prüfung der Richtigkeit des Elementargesetzes der Hydrodiffusion gestattet, welche von sehr einfacher Form ist und welche den Verlauf der Diffusion fast von Zeitmoment zu Zeitmoment deutlich erkennen lässt.

Im Verlaufe der letzten zwei Jahre bin ich anhaltend damit beschäftigt gewesen, eine zu jeder Zeit vollkommen identisch herstellbare Einheit der electromotorischen Kraft zu ermitteln und deren Grösse in absolutem Maasse nach zwei möglichst verschiedenen Methoden festzustellen. Bei

Gelegenheit dieser Untersuchungen war ich bereits im August und September des Jahres 1877 genöthigt, den Einfluss der Concentration der wässrigen Lösungen eines Zink- und eines Kupfersalzes auf die electromotorische Kraft der aus ihnen construirten galvanischen Elemente eingehend zu untersuchen. Wie bereits früher gefunden worden war, ergab sich u. A. dass die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elements mit zunehmender Concentration der die Zinkelectrode bespülenden Zinksulphatlösung ab-, mit steigender Concentration der die Kupferelectrode umgebenden Kupfersulphatlösung dagegen zunimmt. Daraus folgt, dass galvanische Elemente, die aus zwei verschieden concentrirten Lösungen von Kupfersulphat oder Zinksulphat und zwei in diese Lösungen eintauchenden Kupfer- oder Zinkelectroden gebildet werden, eine electromotorische Kraft von einer solchen Richtung zeigen müssen, dass der durch dieselbe in einem geschlossenen Kreise hervorgerufene Strom in Folge der Wanderung der Ionen die bestehenden Concentrationsdifferenzen auszugleichen sucht. Durch Beobachtungen von Wild, von Lindig ist schon vor vielen Jahren dargelegt worden, dass diese electromotorischen Kräfte in der That existiren und dass wirklich die aus ihnen entspringenden Ströme durch das Element in der Richtung der zunehmenden Concentration fliessen. Die in allerneuester Zeit von J. Moser angestellten Versuche haben die früheren Beobachtungen vollkommen bestätigt. Wiederholt habe ich ausgedehnte Versuchsreihen angestellt, um den Zusammenhang zwischen der Grösse dieser electromotorischen Kräfte und den Concentrationen der dieselben erzeugenden Salzlösungen empirisch zu ermitteln. Es zeigte sich, dass bei grösseren Concentrationen die electromotorische Kraft zwischen zwei

Zink- oder zwei Kupferelectroden, die in zwei mit einander communicirende, verschieden concentrirte Zink- oder Kupfersulphatlösungen tauchen, innerhalb eines mässig grossen Intervalles der Concentration sehr angenähert proportional der Concentrationsdifferenz der beiden Lösungen ist und dass sie für ein beträchtlich grosses Intervall der Concentration mit vollkommener Genauigkeit durch eine parabolische Function der Concentrationen der beiden Lösungen ausgedrückt werden kann. Ich werde bei der Publication meiner Untersuchungen über « eine empirische Einheit der electromotorischen Kraft und deren absoluter Werth » ausführlicher auf diesen Gegenstand eingehen; hier begnüge ich mich, die Richtigkeit des ausgesprochenen Satzes durch die Anführung einer einzigen Versuchsreihe zu belegen.

Es wurden vier wässrige Lösungen von Zinksulphat bereitet, welche folgende Massen (in Grammen ausgedrückt) von wasserfreiem Salz in der Volumeinheit (Cbcm.) enthielten, d. h. welche folgende Concentrationen besaßen:

Lösung I	0.1676
Lösung II	0.2301
Lösung III	0.2858
Lösung IV	0,3213

Ein parallelepipedischer Glastrog wurde durch Einkitten einer porösen Thonplatte in zwei Abtheilungen zerlegt; durch Eingiessen irgend zweier der vier Lösungen in diese Abtheilungen und durch Einsetzen von zwei amalgamirten Zinkelectroden wurde ein galvanisches Element hergestellt, dessen electromotorische Kraft nach der Dubois-Reymond'schen Modification der Compensationsmethode gemessen wurde. Als compensirendes Element wurde ein sehr constantes Daniell'sches benutzt mit der electromotorischen Kraft  $11.02 \times 10^{10} \left[ \text{mgr}^{\frac{1}{2}} \text{mm}^{\frac{3}{2}} \text{sec}^{-2} \right]$  und

dem Widerstande 0.98  $Q.E.$  Der Messdraht war ein homogener Neusilberdraht von 1<sup>m</sup> Länge und dem Widerstande 2.22  $Q.E.$  In dem Kreise, der den Messdraht und das Daniell'sche Element in sich schloss, befand sich ausserdem ein Rheostatenwiderstand im Betrage von 110.0  $Q.E.$ , so dass der Gesamtwiderstand dieses Kreises 113.20  $Q.E.$  betrug. Bezeichnet  $\lambda$  diejenige Länge des Messdrahts, die man einschalten muss um eine vollkommene Compensation der zu messenden electromotorischen Kraft  $E$  der benutzten Combination durch das Daniell'sche Element zu erzielen, so gilt unter den geschilderten Verhältnissen:

$$E = \lambda \times 216.1 \times 10^4$$

Es wurden folgende Einstellungen gefunden:  
für die Combination der Lösungen:

		$\lambda$	
I und II	305.4	}	305.2
	305.0		
I und III	595.5	}	594.9
	594.3		
I und IV	795.0	}	794.5
	794.0		
II und III	289.0	}	288.5
	288.0		
II und IV	488.9	}	489.5
	490.1		
III und IV	195.1	}	194.5
	194.0		

Diese beobachteten Einstellungen lassen sich durch die Concentrationen  $z_2$  und  $z_1$ , die an der Kathode und der Anode der jedesmal benutzten Combination auftreten, in völlig befriedigender Weise durch die parabolische Form ausdrücken:

$$\lambda = a [z_2 - z_1] [1 + b (z_2 + z_1)]$$

Greift man z. B. die Combination der Lösungen I und III und die Combination der Lösungen III und IV heraus und berechnet aus den für diese Combinationen gefundenen Einstellungen und aus den bezüglichlichen Concentrationen die beiden Constanten  $a$  und  $b$ , so erhält man die Werthe:

$$a = 371.57$$

$$b = 0.782$$

Aus diesen Werthen ergeben sich für die vier übrigen untersuchten Combinationen die Einstellungen:

$$304.5: \quad 789.3; \quad 290.5; \quad 485.0$$

Werthe, die von den beobachteten nur um die Grössen differiren:

$$-0.7 \quad -5.2 \quad +2.0 \quad -4.5.$$

Die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung erreicht also in keinem Falle den Werth 1 % der gemessenen Grösse.

Zwei aneinander grenzende Lösungen von Zinksulphat mit den Concentrationen  $z_2$  und  $z_1$  erzeugen also zwischen zwei in diese Lösungen tauchenden Zinkelectroden eine electromotorische Kraft, deren Grösse  $E$  durch den Ausdruck darstellbar ist:

$$E = A (z_2 - z_1) [1 + B (z_2 + z_1)]. \quad (1)$$

sobald die Concentrationen  $z_2$  und  $z_1$  in das Intervall  $z = 0.15$  bis  $z = 0.35$  fallen.

Mit Hülfe der Relation (1) wird es in gewissen Fällen möglich, aus der gemessenen electromotorischen Kraft, welche zwischen zwei in verschieden concentrirte Zinksulphatlösungen eintauchenden Zinkelectroden auftritt, einen sichern Rückschluss auf die Grösse der Concentrationsdifferenz dieser Lösungen zu machen.

Darauf ist das Princip der Messungsmethode begründet,

welche ich zur Untersuchung des Elementargesetzes der Hydrodiffusion angewandt habe.

Durch die Zurückführung der Messung der Concentration auf die Messung einer electromotorischen Kraft werden mancherlei Vortheile erreicht, die keine der bisher zur Untersuchung der Diffusion benutzten Methoden darbietet: die Genauigkeit der Messung kann auf eine fast beliebig grosse Höhe getrieben werden; die gemessenen Concentrationen sind nicht, wie bei den bisher in Anwendung gekommenen Untersuchungsmethoden, mittlere Concentrationen dünner Flüssigkeitsschichten, sondern sind Concentrationen, die in gewissen Flächen, nämlich in den die Electroden berührenden Grenzflächen auftreten; endlich gestattet die benutzte Methode, und dieses dürfte ein ganz wesentlicher Vortheil sein, das Diffusionsgefäss in jede beliebige Entfernung vom Messungsorte zu bringen, z. B. an einen erschütterungsfreien Ort, der von selbst eine möglichst constante Temperatur darbietet.

Es wurden zwei wesentlich verschiedene Untersuchungsformen benutzt; die eine verlangt, wie alle bisher benutzten Untersuchungsmethoden, eine verhältnissmässig lange Beobachtungszeit, einen Zeitraum von vielen Tagen, und bereitet in Folge dessen der exacten experimentellen Untersuchung des Diffusionsvorganges mancherlei Schwierigkeiten und Umständlichkeiten; die zweite gestattet die Untersuchung binnen weniger Stunden zum Abschluss zu bringen und gewährt dadurch den Vortheil, wichtige Fragen, wie z. B. den Einfluss der Concentration auf die « Diffusionsconstante », oder den Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Diffusion, in einfacher Weise und binnen kürzester Zeit entscheiden zu können.

---



**Erste Untersuchungsmethode.**

## Beschreibung der Methode.

Eine ebene, kreisrunde amalgamirte Zinkplatte wurde zur Bodenfläche eines etwa 11.0 cm. weiten Glascylinders gemacht. Auf die Zinkplatte wurde eine luftfreie wässrige Zinksulphatlösung von erheblich starker Concentration [die in den einzelnen Versuchsreihen zwischen 0.250 und 0.350 variirte] bis zur Höhe  $l_2$  cm. eingegossen. Hierauf wurde auf die freie Oberfläche dieser Lösung ein dünnes Korkscheibchen gelegt, auf welches man eine viel weniger stark concentrirte Lösung [die Concentration dieser zweiten Lösung wurde zwischen 0.150 und 0.200 gewählt] aus einem fein ausgezogenen Glasröhrchen langsam träufeln liess. Langsam breitete sich diese letztere Lösung über die untere, stärker concentrirtere aus und es bildete sich eine Trennungsfläche zwischen beiden Lösungen, die vollkommen eben (nur längs des Randes war eine Capillarwirkung in einer Zone von etwa 1.5 mm. Breite sichtbar) und vollkommen spiegelnd war. Als die zweite Lösung die Dicke  $l_1$  cm. erreicht hatte, wurde die Zufuhr unterbrochen und wurde eine genau in den Glascylinder passende, ebene, kreisrunde und amalgamirte Zinkplatte vorsichtig von oben mittelst einer Führung so weit herabgelassen, dass eine vollständige Berührung zwischen der oberen Begrenzungsfläche der oberen Salzsicht und der unteren Fläche der Zinkplatte eintrat. Hiermit war der Versuch für die Messungen vorbereitet. Die Messungen bestanden darin, dass in gewissen, gewöhnlich gleich weit von einander abstehenden Zeitmomenten die electromotorische Kraft gemessen wurde, welche zwischen den beiden Zinkplatten des Diffusionsgefässes vorhanden war. Durch die Feststellung des zeit-

lichen Verlaufes dieser electromotorischen Kraft gewinnt man, wie die folgenden theoretischen Betrachtungen ergeben, ein Mittel zu einer sehr feinen Prüfung auf die Richtigkeit des Fick'schen Elementargesetzes der Hydrodiffusion.

### Theorie der Methode.

Wir haben zunächst aus Fick's Elementargesetz und den realisirten Versuchsbedingungen diejenige Function zu ermitteln, welche den Werth der Concentration  $z$  irgend einer Schicht in der Tiefe  $x$  unter der oberen Electrode zu irgend einer Zeit  $t$  darstellt.

Die Concentration  $z$  hat zu jeder Zeit und an jedem Ort zwischen  $x = 0$  und  $= l_1 + l_2$  Fick's Elementargesetz zu erfüllen, d. h. der partiellen Differentialgleichung zu genügen

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad (1)$$

Die Grenzbedingungen des Versuches sind:

$$\text{für } x = 0 \text{ ist für alle } t \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

$$\text{für } x = l_1 + l_2 = L \text{ ist für alle } t \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

da an der oberen Electrode kein Salz aus-, an der unteren Electrode kein Salz eintritt. Wird als Anfangspunkt der Zeit der Moment der Uebereinanderschichtung der beiden Concentrationen  $z_2$  und  $z_1$  genommen, so gilt als Anfangsbedingung des Versuches:

$$\text{für } t = 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{ist } z = z_1 \text{ für alle } x \text{ von } x = 0 \text{ bis } x = l_1 \\ \text{und } z = z_2 \text{ für alle } x \text{ von } x = l_1 \text{ bis } x = l_1 + l_2 = L \end{array} \right\} (4)$$

Ein particuläres Integral der Differentialgleichung (1) ist:

$$z = (A \cos hx + B \sin hx) e^{-h^2 k t};$$

die drei Constanten  $A$ ,  $B$  und  $h$  sind aus den Anfangs- und Grenzbedingungen des Versuches zu bestimmen.

Es soll erstens

$$\frac{\partial z}{\partial x} = (-hA \sin hx + hB \cos hx) e^{-h^2 k t}$$

in der Schicht  $x = 0$  für alle  $t$  den Werth Null haben; es muss daher  $B$  gleich Null gesetzt werden. Es soll ferner derselbe Differentialquotient für  $x = L$  ebenfalls für alle  $t$  verschwinden; die Constante  $h$  muss also so gewählt werden, dass sie die Gleichung

$$h \cdot L = n\pi, \text{ wo } n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

erfüllt.

Die Summe der particulären Integrale

$$z = n \sum_0^{\infty} A_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) e^{-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} k t}$$

gibt das allgemeine Integral. Die noch zu bestimmende Constante  $A_n$  lässt sich aus den Anfangsbedingungen (4) ermitteln:

$$\text{für } t=0 \text{ ist } z = n \sum_0^{\infty} A_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = z_1 \text{ für alle } x \text{ von } x=0 \text{ bis } x=l_1$$

$$\text{und } z = \sum_0^{\infty} A_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = z_2 \text{ für alle } x \text{ von } x=l_1 \text{ bis } x = l_1 + l_2 = L.$$

Nach Fourier's Theorem ergibt sich:

$$A_0 = \frac{1}{L} \int_0^L (z)_{t=0} \cdot dx = \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L}$$

und

$$A_n = \frac{2}{L} \int_0^L (z)_{t=0} \cdot \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = -\frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi l_1}{L}\right)$$

Die allgemeine, allen Bedingungen Rechnung tragende Lösung ist also:

$$z = \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi l_1}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \cdot kt} \quad (5)$$

Die oben geschilderte Versuchsmethode erlaubt nur die variablen Concentrationen der Grenzschichten (für  $x = 0$  und  $x = L$ ) zu beobachten. Die variable Concentration der oberen Grenzschicht möge mit  $z'$ , die der unteren Grenzschicht mit  $z''$  bezeichnet werden. Aus (5) findet sich:

$$z' = \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \sin\left(\frac{\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \frac{1}{2} \sin\left(\frac{2\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \sin\left(\frac{3\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \dots \right\}$$

und

$$z'' = \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} + \frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \sin\left(\frac{\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot kt} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{2\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \sin\left(\frac{3\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} \cdot kt} - \dots \right\}$$

also

$$z'' - z' = \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \sin\left(\frac{\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \frac{1}{3} \sin\left(\frac{3\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \right. \\ \left. + \frac{1}{5} \sin\left(\frac{5\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{25\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \dots \right\}$$

und

$$z'' + z' = 2 \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \frac{1}{2} \sin\left(\frac{2\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} k t} + \frac{1}{4} \sin\left(\frac{4\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{16\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\}$$

In allen ausgeführten Versuchen wurde  $L$  stets so klein gewählt (circa 3 cm.), dass die Werthe der Glieder

$$\frac{1}{4} \sin\left(\frac{4\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{16\pi^2}{L^2} k t}, \quad \frac{1}{5} \sin\left(\frac{5\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{25\pi^2}{L^2} k t} \dots$$

schon nach Verlauf eines Tages ( $t = 1$ ) unter  $\frac{1}{400}$  heruntersanken. Ausserdem wurde stets  $l_1$  möglichst genau gleich

$\frac{L}{3}$  gemacht, um das Glied  $\frac{1}{3} \sin\left(\frac{3\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t}$  zum Wegfall zu bringen. In den ausgeführten Versuchen war also für alle Zeitmomente  $t > 1$ :

$$z'' - z' = \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t}$$

und

$$z'' + z' = 2 \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{2(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} k t}$$

Hieraus resultirt als Ausdruck der electromotorischen Kraft  $E$ , welche die Concentrationen  $z''$  und  $z'$  der Grenzschichten zwischen den beiden Electroden im Momente  $t (> 1)$  erzeugen:

$$E = A(z'' - z') [1 + B(z'' + z')] = A \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} \left\{ 1 + 2B \left( \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} k t} \right) \right\}$$

Ist Fick's Elementargesetz der Hydrodiffusion richtig, so muss also die electromotorische Kraft zwischen den beiden Zinkelectroden eine solche Function der Zeit sein, dass

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} - B_1 e^{-\frac{5\pi^2}{L^2} k t}$$

ist, wo  $A_1$  und  $B_1$  kurze Bezeichnungen gewisser constanter Werthe sein sollen.

Da nach den oben mitgetheilten Messungen der Werth der Constante  $B$  sehr klein ist verglichen mit dem Werth der Constante  $A$ , so wird sich schon nach kurzer Zeit der Ausdruck der electromotorischen Kraft auf das erste Glied, auf

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t}$$

reduciren.

Die Messung der electromotorischen Kraft wurde nach der Dubois-Reymond'schen Modification der Compensationmethode ausgeführt. Als compensirende electromotorische Kraft diente ein Daniell'sches Element, dessen electromotorische Kraft nie um mehr als  $\frac{1}{1300}$  ihres Werthes variirte. Der benützte Messdraht war in seinen einzelnen Theilen vollkommen gleichwerthig; es wurde ausserdem dafür Sorge getragen, dass der Widerstand des Daniell'schen Elements und der sonstige Widerstand des galvanischen Kreises, in welchem der compensirende Daniell stand, während aller Messungen derselbe blieb. Bedeutet  $\lambda$  diejenige Länge des Messdrahts, welcher als beiden galvanischen Kreisen gemeinschaftlicher Theil eingeschaltet werden muss, um vollständige Compensation der zu messenden electromotorischen Kraft im zweiten Kreise herzustellen, bezeichnet  $w$  den Widerstand der Längeneinheit

des Messdrahts, bedeutet  $W$  den Gesamtwiderstand des ersten Kreises und  $D$  die electromotorische Kraft des compensirenden Daniell'schen Elements, so ist der Ausdruck der zu messenden electromotorischen Kraft  $E$ :

$$E = \frac{\lambda \cdot w}{W} \cdot D$$

Die Länge  $\lambda$  des Messdrahts, die zur Zeit  $t$  eingeschaltet werden muss, um die zu dieser Zeit zwischen den beiden Zinkelectroden vorhandene electromotorische Kraft durch das Daniell'sche Element vollständig zu compensiren, hängt hiernach mit der Zeit so zusammen, dass allgemein:

$$\lambda = \frac{W}{w \cdot D} \left[ A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} - B e^{-\frac{5\pi^2}{L^2} k t} \right], \text{ (für } t > 1)$$

und für grössere Werthe von  $t$ :

$$\lambda = \frac{W}{w \cdot D} A_1 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot k \cdot t} \text{ ist.}$$

Hieraus geht hervor:

Sind für eine Reihe gleich weit absteher Zeitmomente  $t_0, t_1, t_2 \dots$  bei der Herstellung der Compensation der den Concentrationen der Grenzschichten entsprechenden electromotorischen Kräfte die eingeschalteten Messdrahtlängen gleich  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots$  gefunden worden, so muss die Grösse  $\lg \left( \frac{\lambda_i}{\lambda_{i+1}} \right)$  mit wachsender Zeit, also mit wachsendem  $i$ , sehr schwach ansteigen und ziemlich bald constant werden; der constante Werth, welchen diese Grösse schliesslich erreicht, ist:

$$\lg \left( \frac{\lambda_i}{\lambda_{i+1}} \right) = \frac{\pi^2}{L^2} \cdot k \cdot \Delta t \text{ ,}$$

wo  $\Delta t = t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = t_3 - t_2$  etc. Mit Hülfe dieses constanten Werthes, er heisse  $\eta$ , lässt sich die

Grösse der Fick'schen «Diffusionsconstante»  $k$  ermitteln; es ergibt sich:

$$k = \eta \cdot \frac{L^2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\Delta t}$$

### Resultate der Beobachtungen.

Die ersten zwei Beobachtungsreihen wurden in einem Zimmer des physikalischen Instituts im Laufe des Monats October angestellt. In Folge der Heizung stieg die Temperatur dieses Zimmers während des Vormittags bis gegen Mittag regelmässig um circa  $2^{\circ}$ , um von da an bis gegen Morgen in regelmässigster Weise äusserst langsam um eben soviel abzunehmen. Die Beobachtungen, die in jeder Beobachtungsreihe Tag und Nacht hindurch in Zwischenräumen von je 3 Stunden angestellt wurden, zeigten einen äusserst gleichmässigen Verlauf der Diffusion während der Zeit von circa  $1^{\text{h}}$  Mittags bis circa  $7^{\text{h}}$  Vormittags; für die 6 Vormittagsstunden ergaben sie dagegen Tag für Tag einen etwas abweichenden Verlauf. Dieses deutete an, dass schon Temperaturvariationen in dem Betrage von circa  $2^{\circ}$  den Verlauf der Diffusion erheblich stören und dass reine Resultate nur bei möglichst constanter Temperatur des Diffusionsgefässes gewonnen werden können. (Aus den später mitgetheilten Versuchen wird sich ergeben, dass die von mir benutzte Beobachtungsmethode so empfindlich ist, dass sie bereits einen Einfluss einer Temperaturvariation von  $\frac{1}{5}^{\circ}$  mit der grössten Schärfe hervortreten lässt.) Hr. Prof. R. Wolf hatte die Freundlichkeit, mir die Kellerräume der eidgenössischen Sternwarte für längere Zeit zur Verfügung zu stellen. Hier habe ich zwei möglichst ausgedehnte Beobachtungsreihen ausgeführt. Mitten in die erste Beobachtungsreihe hinein fiel leider



ein plötzlicher und sehr beträchtlicher Rückgang der äussern Lufttemperatur, der sich, allerdings sehr stark abgeschwächt, auch bis in die Kellerräume hinunter geltend machte. Ich unterlasse es daher, die Resultate dieser Beobachtungsreihe mitzuteilen. Während der zweiten Beobachtungsreihe variierte die Temperatur des Kellerraums nur äusserst wenig und sehr langsam, wie die in der unten folgenden Tabelle angegebenen Temperaturablesungen erkennen lassen. Für diese zweite Beobachtungsreihe war der Versuch in folgender Weise eingerichtet worden.

Am 9. November wurde auf die untere amalgamirte Zinkelectrode eine möglichst von Luft befreite Zinksulphatlösung mit der Concentration  $z_2 = 0.3182$  (d. h. in einem Cubikcentimeter Lösung befanden sich 0.3182 Gramm wasserfreies Salz) bis zu der Höhe  $l_2 = 1.98$  cm. gebracht. In dem Momente 7<sup>h</sup> Morgens wurde über diese Lösung eine zweite mit der kleineren Concentration  $z_1 = 0.1520$  bis zu einer Höhe  $l_1 = 1.01$  cm. so aufgeschichtet, dass die Trennungsfläche beider Lösungen vollständig eben und vollkommen spiegelnd ausfiel. Hierauf wurde die zweite Zinkelectrode auf die obere Begrenzungsfläche dieser zweiten Schicht mittelst einer passenden Führung bis zur Berührung mit der Salzlösung herabgelassen und in dieser Stellung festgehalten. Nachdem das Diffusionsgefäss mit Hülfe von wachsgetränktem Papier und Wachs möglichst luftdicht verschlossen worden war, blieb es auf einem Pfeiler des Kellerraumes während der ganzen Beobachtungsdauer von 12 Tagen unberührt stehen. Die erste Ablesung wurde sofort nach Herrichtung des Versuches gemacht; die weiteren Ablesungen erfolgten täglich 6 Mal, nach Verlauf von je 3 Stunden. So wurden in dieser Beobachtungsreihe 72 Daten gewonnen.

Wie schon oben erwähnt wurde, diente die Compensationsmethode zur Messung der electromotorischen Kräfte. Das compensirende Daniell'sche Element besass eine electromotorische Kraft von fast vollkommener Constanz: die constatirten Aenderungen seiner electromotorischen Kraft überschritten nie den Werth  $\frac{1}{1300}$  des Mittelwerthes. Neben dem Daniell'schen Elemente befand sich im ersten Kreise noch ein Widerstand von 130 *Q. E.* Der Widerstand des 1 m. langen, vollkommen homogenen Messdrathes betrug 2.221 *Q. E.* Dem Galvanometer des zweiten Kreises war eine solche Empfindlichkeit gegeben worden, dass die Einstellungen  $\lambda$  auf dem Messdrahte bis auf 0.1 mm. genau gemacht werden konnten. Unmittelbar nach Herrichtung des Versuchs ergab sich eine Einstellung  $\lambda = 976.1$  mm.; 12 Stunden später war sie bereits auf 951.6 mm. gesunken. Während der nächsten 12 Stunden nahm sie um 80.1 mm. ab; in den weiter folgenden 12 Stunden um fast denselben Betrag. Diese angeführten Zahlen lassen erkennen, welchen hohen Grad von Empfindlichkeit und Schärfe die benutzte Messmethode besitzt: Eine Aenderung der Differenz der Concentrationen beider Grenzschichten gleich dem 800sten Theile derjenigen Aenderung dieser Concentrationsdifferenz, die während eines halben Tages vor sich ging, liess sich mit vollkommener Sicherheit wahrnehmen; die Einstellung  $\lambda$  nahm in den ersten Tagen von Minute zu Minute um in runder Zahl 0.1 mm. ab, der Gang der Diffusion konnte also von Minute zu Minute gewissermassen greifbar verfolgt werden. Die anfängliche Concentrationsdifferenz der Grenzschichten  $z_2 - z_1 = 0.1562$  entsprach der Einstellung  $\lambda = 976.1$  mm.; wegen der sehr angenäherten Proportionalität zwischen Concentrationsdifferenz und electromotorischer Kraft ent-

spricht einer Aenderung der Einstellung gleich 0.1 mm. eine Aenderung der Concentrationsdifferenz im Betrage von 0.0160 mgr. Erlitt also durch die Diffusion die untere Grenzschicht einen Salzverlust von  $\frac{1}{120}$  Milligramm pro Cubikcentimeter und die obere Grenzschicht gleichzeitig einen Salzgewinn von demselben Betrage, so konnte diese Diffusionswirkung eben noch deutlich wahrgenommen werden.

Die folgende Tabelle giebt die Gesamtheit aller Beobachtungen der besprochenen vierten Beobachtungsreihe. In der ersten Spalte steht das Tagesdatum; die zweite Spalte enthält die bei der jedesmaligen Beobachtung gefundene Temperatur des Kellerraumes; die dritte Spalte gibt die Einstellungen  $\lambda$  auf dem Messdraht; die letzte Spalte enthält vom zweiten Beobachtungstage an die Differenzen der gewöhnlichen Logarithmen je zweier auf einander folgender Einstellungen.

	$T=$	$\lambda=$	$\Delta \log=$		$T=$	$\lambda=$	$\Delta \log=$
	o	mm			o	mm	
9. Nov.	9.8	976.1		11. Nov.	9.5	717.8	0.01028
	9.8	974.8			9.6	701.0	0.01079
	9.8	969.4			9.6	688.8	0.01061
	9.9	961.0			9.8	667.3	0.01074
	9.9	951.6			9.7	651.0	0.01060
	9.8	939.0			9.7	635.3	
10. Nov.	9.6	871.5		12. Nov.	9.6	589.0	0.01053
	9.7	849.9	0.01034		9.7	574.9	0.01063
	9.7	830.1	0.01075		9.9	561.0	0.01058
	9.8	810.8	0.01022		9.8	547.5	0.01149
	9.8	791.5	0.01046		9.8	533.2	0.01047
	9.7	772.5	0.01060		9.7	520.5	

	$T=$	$\lambda=$	$\Delta \log=$		$T=$	$\lambda=$	$\Delta \log=$
	o	mm			o	mm	
13. Nov.	9.5	483.2		17. Nov.	9.4	212.5	0.01076
	9.7	471.1	0.01102		9.6	207.3	0.01125
	9.7	458.7	0.01158		9.7	202.0	0.01110
	9.6	447.2	0.01103		9.6	196.9	0.01095
	9.8	435.7	0.01131		9.6	192.0	0.01123
	9.6	424.8	0.01101		9.7	187.1	
14. Nov.	9.4	394.0	0.01106	18. Nov.	9.5	173.2	0.01041
	9.5	384.1	0.01168		9.5	169.1	0.01092
	9.5	373.9	0.01047		9.4	164.9	0.01093
	9.5	365.0	0.01084		9.6	160.8	0.01084
	9.6	356.0	0.01050		9.5	156.8	0.01066
	9.5	347.5			9.4	153.0	
15. Nov.	9.5	320.4	0.01126	19. Nov.	9.5	141.2	0.01058
	9.4	312.2	0.01141		9.5	137.8	0.01117
	9.5	304.1	0.01114		9.6	134.3	0.01081
	9.6	296.4	0.01098		9.6	131.0	0.01176
	9.6	289.0	0.01127		9.5	127.5	0.01069
	9.5	281.6			9.5	124.4	
16. Nov.	9.4	260.1	0.01116	20. Nov.	9.4	115.0	0.01109
	9.6	253.5	0.01093		9.5	112.1	0.01099
	9.5	247.2	0.01085		9.6	109.3	0.01046
	9.5	241.1	0.00984		9.5	106.7	0.01154
	9.6	235.7	0.01120		9.4	103.9	0.01058
	9.4	229.7			9.4	101.4	

Eine Durchsicht dieser mitgetheilten Zahlen ergibt, dass die electromotorische Kraft zwischen den beiden Zink-electroden bei wachsender Zeit, genau den Forderungen der Theorie entsprechend, nach dem Gesetze

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} - B_1 e^{-\frac{5\pi^2}{L^2} k t}$$

auf kleinere und kleinere Werthe heruntersank. Die Kleinheit des Coefficienten  $B_1$  im Verhältniss zu  $A_1$  und die

Kleinheit des Electrodenabstandes  $L$  bewirkten, dass bereits vom vierten Tage an das zweite Glied des vorstehenden Ausdruckes nur einen verschwindend kleinen Beitrag zum Werthe  $E$  lieferte und die electromotorische Kraft von da an in Form einer einfachen geometrischen Progression:

$$E = A_1 e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt}$$

mit wachsender Zeit variirte.

Berechnet man mit Hülfe dieser letztern Relation den Werth der Constanten  $\eta = \frac{\pi^2}{L^2} k$  aus allen Beobachtungen je zweier auf einander folgender Tage nach der Methode der kleinsten Quadrate, so findet man aus den Beobachtungen

	Mittlere Temperatur.
vom 13. u. 14. Novbr. $\eta = 0.2032$	9°.6
» 14. u. 15. » $\eta = 0.2066$	9.5
» 15. u. 16. » $\eta = 0.2045$	9.5
» 16. u. 17. » $\eta = 0.2027$	9.5
» 17. u. 18. » $\eta = 0.2027$	9.5
» 18. u. 19. » $\eta = 0.2049$	9.5
» 19. u. 20. » $\eta = 0.2049$	9.4

Die Mittelwerthe aus den vier ersten, aus den vier letzten und aus allen diesen Werthen sind:

$$\begin{aligned} \eta &= 0.2042 \\ \eta &= 0.2038 \\ \eta &= 0.2042 \end{aligned}$$

Diese Zahlen lassen wohl kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass die Grösse, die nach der Theorie constant sein sollte, für die hier verwirklichten Versuchsbedingungen auch factisch constant war.

Fick's Elementargesetz ist demnach für diejenigen Concentrationsdifferenzen, die in dem Diffusionsgefässe vom

vierten Beobachtungstage an vorhanden waren, in der That der exacte Ausdruck des Diffusionsvorganges.

Als Werth der Fick'schen «Diffusionsconstante» wird aus dem obigen Mittelwerth für  $\eta = \frac{\pi^2}{L^2} \cdot k$  und dem Werthe von  $L$  [2.99 cm.] gefunden:

$k = 0.1849 \left[ \frac{\text{cm.}^2}{\text{Tag}^1} \right]$ , gültig für die mittlere Temperatur  $9^{\circ}.5$ .

### Zweite Beobachtungsmethode.

#### Beschreibung der Methode.

Die beschriebene erste Versuchsmethode erfordert ziemlich lange Beobachtungszeiträume. In Folge dessen wird die Untersuchung sehr zeitraubend und wegen der nothwendig geforderten constanten Temperatur für die meisten Localitäten so gut wie unausführbar. Wohl scheint es möglich, die Beobachtungsdauer durch Verkürzung der Länge  $L$  beträchtlich zu vermindern; allein unter einen erheblich kleineren Werth als der in den obigen Versuchen benutzte darf schwerlich der Werth  $L$  heruntersinken, wenn der Anfangszustand des Diffusionsgefässes scharf definirbar bleiben soll.

Diese Eigenschaft der benutzten Versuchsmethode veranlasste mich, andere Untersuchungsmethoden in Anwendung zu bringen. Es ist mir gelungen, eine zweite Versuchsmethode ausfindig zu machen, welche die Möglichkeit gestattet, binnen einiger Stunden eine ausserordentlich feine Prüfung auf die Richtigkeit des Fick'schen Elementargesetzes der Diffusion anstellen und die Grösse der Diffusionsconstante innerhalb eines beliebigen Bruchtheils einer

Stunde bestimmen zu können. Nach diesem Verfahren können die Einflüsse, welche Temperatur und Concentration auf den Verlauf der Diffusion ausüben, in ebenso scharfer wie bequemer Weise untersucht werden. Das Verfahren ist folgender Art:

Eine ebene, kreisrunde amalgamirte Zinkplatte bildet die Bodenfläche eines flachen Glascylinders von etwa 12 cm. Weite. Auf drei Randstellen dieser Platte werden kleine genau gleich dicke Stückchen einer planparallelen Hartgummiplatte von 0.52 cm. Dicke gelegt, welche eine zweite, der unteren genau gleiche, amalgamirte Zinkplatte zu tragen haben. Der dünne Zwischenraum zwischen den beiden parallelen Zinkplatten wird mit einer Zinksulphatlösung von irgend einer Concentration (in den folgenden Versuchen wurden Concentrationen zwischen 0.20 und 0.38 benutzt) ausgefüllt. An die beiden Zinkplatten sind Drähte angelöthet, um durch das System der beiden Platten und der Lösung einen galvanischen Strom schicken, oder das System in den Kreis eines Galvanometers einschalten zu können. Werden die beiden Zinkplatten vor dem Versuch abgerieben und mit Zinksulphatlösung derjenigen Concentration abgespült, die zwischen beide gefüllt werden soll, so zeigt sich das System der beiden Zinkplatten und der eingefüllten Zinksulphatlösung bei gleichen Temperaturen beider Platten vollkommen ohne jede Potentialdifferenz; nur wenn beide Platten nicht genau die gleiche Temperatur haben, zeigt sich ein kleiner Ausschlag an einem empfindlichen Galvanometer, in dessen Kreis das System eingeschaltet wird. Durch die so vorgerichtete Combination wird hierauf ein constant erhaltener galvanischer Strom in einer solchen Richtung geschickt, dass derselbe durch die untere Zinkplatte ein-, durch die obere

austritt. Durch die Wanderung der Ionen wird während des Stromdurchganges die Salzlösung in der Grenzschicht an der untern Zinkplatte, der Anode, concentrirter und in der Grenzschicht an der oberen Zinkplatte, an der Kathode, verdünnter. Diese Concentrationsänderungen der Grenzschichten sind der Stärke und der Zeitdauer des Stromes proportional. Sowie nun durch die Thätigkeit des galvanischen Stroms diese Concentrationsänderungen beginnen, entwickelt sich der Diffusionsstrom, welcher die Wirkung des galvanischen Stroms auszugleichen sucht. Durch das Zusammenwirken von galvanischem Strom und Diffusionsstrom wird ein stationärer Zustand der Concentrationsvertheilung zwischen den beiden Zinkelectroden angestrebt, in welchem in der Zeiteinheit die Diffusion genau soviel Salz der  $\left. \begin{array}{l} \text{oberen} \\ \text{unteren} \end{array} \right\} \text{Grenzschicht zu-} \left. \begin{array}{l} \text{ent-} \\ \text{ent-} \end{array} \right\}$  führt, als durch die Thätigkeit des galvanischen Stroms der  $\left. \begin{array}{l} \text{oberen} \\ \text{unteren} \end{array} \right\} \text{Grenzschicht} \left. \begin{array}{l} \text{entzogen} \\ \text{mitgetheilt} \end{array} \right\}$  wird.

Hat der constante galvanische Strom die Combination eine passend lange Zeit durchzogen, und ist in Folge dessen ein genau angebbarer Zustand der Concentrationsvertheilung zwischen den beiden Zinkplatten entstanden, so wird derselbe plötzlich unterbrochen. Von diesem Momente an ist die Salzlösung der alleinigen Wirkung der Diffusion ausgesetzt. Der weitere Verlauf der Diffusion wird nun mit Hülfe der electromotorischen Kraft, welche die variablen Concentrationen der Grenzschichten an den beiden Zinkplatten erzeugen, untersucht. Aus dem gefundenen zeitlichen Verlaufe dieser electromotorischen Kraft lässt sich sowol der ganze Verlauf der Diffusion erkennen als auch der Werth der Diffusionsconstante berechnen.



Ein eminenter Vortheil dieser Methode liegt in dem Umstande, dass der Abstand der beiden Zinkelectroden beliebig klein genommen, also auch die Zeitdauer des ganzen Ablaufes der Diffusion beliebig kurz gemacht werden darf, ohne dass irgend eine Unsicherheit in die Definition des anfänglichen Zustandes der Concentrationsvertheilung hineinkommt, aus welchem heraus sich die beobachtete Diffusion entwickelt; in welchem Momente auch der galvanische Strom unterbrochen werden mag, es lässt sich immer die diesem Momente entsprechende Vertheilung der Concentration von Schicht zu Schicht angeben.

#### Theorie der Methode.

Durchfließt ein galvanischer Strom eine zwischen zwei Zinkelectroden eingeschaltete Zinksulphatlösung, so bleibt die Salzmenge trotz der stattfindenden Electrolyse unverändert; ebenso bleibt die Concentration jeder einzelnen inneren Flüssigkeitsschicht constant; nur die an den Electroden gelegenen Grenzsichten der Lösung erleiden eine Aenderung ihrer Concentration: der Salzgehalt der an der Anode anliegenden Grenzsicht wird vermehrt, der Salzgehalt der Grenzsicht an der Kathode wird vermindert. Die Salzmenge, welche ein constanter Strom von der Stärke  $I$  durch die Vorgänge der Electrolyse und der Wanderung der Ionen während der Zeit  $t$  der Grenzsicht an der Anode zu- und der Grenzsicht an der Kathode entführt, ist nach Hittorf's umfassenden Untersuchungen:

$$2.48 (1 - n) \varepsilon I t$$

wo  $n$  die Ueberführungszahl und  $\varepsilon$  das electrochemische Aequivalent des Zinks bedeutet. Aus Hittorf's Messungen geht hervor, dass die Ueberführungszahl  $n$  für hohe Concentrationen und innerhalb eines nicht zu grossen Inter-

valls der Concentration kaum merkbar mit der Concentration variirt. Die in den folgenden Versuchen benutzten Concentrationen besaßen so hohe Werthe und die erzeugten Concentrationsunterschiede wurden innerhalb so enger Grenzen gehalten, dass der Werth  $n$  bis auf einen Bruchtheil eines Procents constant sein musste.

Um den Zusammenhang zu ermitteln, der zwischen der Concentration  $z$  in irgend einer Schicht in der Tiefe  $x$  unter der obern Electrode nach Ablauf der Zeit  $t$  seit Beginn des Stromes und diesen beiden Variablen  $x$  und  $t$  besteht, gehen wir von der Hypothese aus, dass wenn überhaupt die Thätigkeit des galvanischen Stromes den Vorgang der Diffusion beeinflusst, sich dieser Einfluss nur in dem numerischen Werthe der « Diffusionsconstante »  $k$  geltend macht. (Nebenbei mag gleich hier bemerkt werden, dass eine weiter unten erwähnte Prüfung auf die Richtigkeit dieser Hypothese ergeben hat, dass der gleichzeitig neben der Diffusion durch die Lösung verlaufende galvanische Strom die Diffusion in keinerlei Weise merkbar beeinflusste). Die variable Concentration  $z$  hat dann zunächst die partielle Differentialgleichung zu erfüllen:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad (1)$$

Ausserdem hat  $z$  zwei Grenzbedingungen zu erfüllen, deren Form zunächst zu entwickeln ist. Es möge diese Entwicklung für die eine Grenzfläche der Salzlösung bei  $x = 0$  durchgeführt werden.

Aus der die obere Electrode (die Kathode) berührenden Grenzschicht von der unendlich kleinen Dicke  $dx$  führt der galvanische Strom von der Stärke  $I$  während des Zeitelementes  $dt$  die Salzmenge heraus:

$$h \cdot I \cdot dt,$$

wenn für die Constante  $2.48 (1 - n) \varepsilon$  die kurze Bezeichnung  $h$  gesetzt wird. Werden die Werthe des Differentialquotienten der Concentration nach der Richtung der  $x$  für den Ort  $x = 0$  mit  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_0, \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_0 \dots$  bezeichnet, so ist der Ausdruck der Salzmenge, welche der Diffusionsstrom während derselben Zeit dieser Schicht durch ihre untere Begrenzungsfläche aus den tiefer gelegenen Schichten zuführt

$$k \cdot q \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_0 dx \right\} dt$$

wo  $q$  den Querschnitt des Diffusionsgefässes bezeichnet. Der Salzgewinn, den die unendlich dünne Grenzschicht während des Zeitelements  $dt$  erleidet, hat also die Grösse:

$$\left\{ k \cdot q \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_0 - h \cdot I \right\} dt + k \cdot q \cdot \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_0 dx \cdot dt$$

Da sich andererseits dieser Salzgewinn auch durch den Werth  $q \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_0 dx \cdot dt$  darstellen lässt, so gilt folgende Gleichung als Ausdruck der Salzbewegung in der Grenzschicht bei  $x = 0$ :

$$q \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_0 \cdot dx \cdot dt = \left\{ k \cdot q \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_0 - h \cdot I \right\} dt + k \cdot q \cdot \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_0 dx \cdot dt$$

Für diese Grenzschicht muss also in jedem Momente

$$kq \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_0 = h \cdot I, \text{ für alle } t \tag{2}$$

sein. Es gilt also in diesem Fall eine Grenzgleichung, die der bekannten Grenzgleichung in der Theorie der Wärmeleitung analog ist.

Durch Anwendung derselben Betrachtungsweise auf die Vorgänge der Salzbewegung in der unteren, die Anode

berührenden, Grenzschicht erhält man als zweite in jedem Momente gültige Grenzgleichung:

$$k \cdot q \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_L = h \cdot I, \text{ für alle } t \quad (3)$$

Wird als Anfangspunkt der Zeit derjenige Moment genommen, in welchem der galvanische Strom die Lösung zu durchfließen beginnt, so hat die Anfangsgleichung die Form:

$$z = z_0 \quad \left. \begin{array}{l} \text{für } t = 0 \\ \text{und für alle } x \end{array} \right\} \quad (4)$$

Eine Lösung, welche die Gleichungen (1), (2) und (3) erfüllt, ist:

$$z = \frac{I \cdot h}{k \cdot q} x + n \sum_0^{\infty} A_n \cos \left( \frac{n\pi}{L} x \right) e^{-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} k t}, \text{ wo } n = 0, 1, 2, \dots$$

Es erübrigt noch die Constante  $A_n$  so zu bestimmen, dass der Anfangsbedingung (4) genügt wird. Aus der für  $t = 0$  geltenden Gleichung

$$z_0 = \frac{I \cdot h}{k \cdot q} \cdot x + n \sum_0^{\infty} A_n \cdot \cos \left( \frac{n\pi}{L} x \right)$$

folgt nach Fourier's Theorem:

$$A_0 = z_0 - \frac{I \cdot h}{k \cdot q} \cdot \frac{L}{2} \quad \text{und}$$

$$A_n = \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{I \cdot h}{k \cdot q} \cdot \frac{L}{n^2} \cdot \sin \left( \frac{n\pi}{2} \right), \text{ also } A_2 = A_4 = A_6 = \dots = 0$$

Die allgemeine, alle Bedingungen erfüllende Lösung der vorliegenden Aufgabe ist also:

$$z = z_0 + \frac{I \cdot h}{k \cdot q} \left( x - \frac{L}{2} \right) + \frac{4}{\pi^2} \frac{I \cdot h}{k \cdot q} L \left\{ \cos \left( \frac{\pi x}{L} \right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + \frac{1}{9} \cos \left( \frac{3\pi}{L} x \right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\} \quad (5)$$

Für die in den Grenzschichten für  $x = L$  und  $x = 0$  vorhandenen Concentrationen  $z''$  und  $z'$  ergeben sich daraus die Werthe:

$$z'' = z_0 + \frac{I \cdot h}{k \cdot q} \cdot \frac{L}{2} - \frac{4}{\pi^2} \frac{I \cdot h}{k \cdot q} L \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\}$$

$$z' = z_0 - \frac{I \cdot h}{k \cdot q} \cdot \frac{L}{2} + \frac{4}{\pi^2} \frac{I \cdot h}{k \cdot q} L \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\}$$

und die im Momente  $t$  zwischen den beiden Zinkelectroden vorhandene electromotorische Kraft  $E$  hat die Grösse:

$$E = A (z'' - z') [1 + B (z'' + z')]$$

$$= A [1 + 2B z_0] \frac{I \cdot h}{k \cdot q} L \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \left( e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right) \right\} \quad (6)$$

Mit Hülfe dieser Gleichung (6) liesse sich eine Prüfung auf die Richtigkeit des Elementargesetzes der Diffusion anstellen und eine Werthbestimmung der Constante  $k$  vornehmen. Eine nähere Discussion dieser Gleichung lässt aber erkennen, dass die eigenthümliche Form dieser Gleichung keine sehr genaue Bestimmung der Grösse  $k$  gestattet; ein sehr kleiner Beobachtungsfehler in der Messung der electromotorischen Kraft  $E$  hat schon einen verhältnissmässig grossen Einfluss auf den Werth der zu bestimmenden Constante. Aus diesem Grunde habe ich die Gleichung (6) nicht zur definitiven Messung des Diffusionsverlaufes benutzt. Jedoch habe ich dieselbe zur Entscheidung der folgenden, manches Interesse darbietenden Frage verwendet: Besitzt der gleichzeitig neben dem Diffusionsstrom durch die Salzlösung gehende galvanische

Strom Einfluss auf den Verlauf der Diffusion, d. h. auf die Grösse der Diffusionsconstante oder nicht? Wiederholt ausgeführte Versuchsreihen ergaben, dass die Grösse der mit Hilfe dieser Gleichung (6) bestimmten Diffusionsconstanten so gut wie vollständig übereinstimmt mit dem Werthe, der sich für diese Grösse aus den Vorgängen ergibt, in denen der Diffusionsvorgang ohne den gleichzeitigen Durchgang eines galvanischen Stromes geschieht.

Eine äusserst bequeme Methode zur Untersuchung des Diffusionsverlaufes erhält man jedoch aus der obigen Gleichung (5) in folgender Weise:

Hat der constante galvanische Strom die Salzlösung während einer passend langen Zeit, etwa während der Zeit  $T$ , durchströmt, so unterbreche man den Strom. Die durch die gleichzeitige Thätigkeit des Stromes und der Diffusion erzeugten Unterschiede der Concentrationen der einzelnen Schichten werden sich hierauf von diesem Momente an durch den alleinigen Vorgang der Diffusion nach und nach ausgleichen. Diese allmähig vor sich gehende Ausglei chung der Concentrationsunterschiede lässt sich mit ausserordentlich grosser Genauigkeit verfolgen und kann desswegen als feinstes Prüfungsmittel auf die Richtigkeit des Fick'schen Elementargesetzes der Diffusion dienen.

Das Gesetz, nach welchem diese Ausglei chung der Concentrationen vor sich geht, lässt sich leicht ermitteln.

In jedem Orte  $x > 0$  und  $< L$  und zu jeder Zeit ist die Differentialgleichung zu erfüllen:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad (7)$$

Für alle Zeitmomente  $t$  bestehen die Grenzgleichungen:

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (8)$$

und 
$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_{x=L} = 0 \quad (9)$$

Als Anfangspunkt der Zeit soll der Moment genommen werden, in welchem der Strom unterbrochen wurde. Der Werth der Concentration, welcher in diesem Zeitpunkte in irgend einer Schicht in der Tiefe  $x$  unter der obern Electrode vorhanden ist, heisse  $z_0^*$ . Der Anfangszustand des Diffusionsvorganges ist dann durch die Gleichung bestimmt:

Für  $t = 0$ :

$$z_0^* = z_0 + \frac{Ih}{kq} \left(x - \frac{L}{2}\right) + \frac{4}{\pi^2} \frac{Ih}{kq} L \left\{ B_1 \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) + \frac{1}{9} B_3 \cos\frac{3\pi}{L}x \right. \\ \left. + \frac{1}{25} B_5 \cos\left(\frac{5\pi}{L}x\right) + \dots \right\} \quad (10)$$

wo

$$B_1 = e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k T}, \quad B_3 = e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k T}, \quad \dots$$

gesetzt worden ist.

Die Auffindung der allgemeinen Lösung für  $z$ , die sämtlichen Bedingungen genügt, hat keine Schwierigkeiten; da die Wiedergabe der Rechnung nur Wiederholung von bereits Ausgeführtem sein würde, will ich gleich das Endergebnis geben. Die allgemeine Lösung ist:

$$z = z_0 - \frac{4}{\pi^2} \frac{I \cdot h}{k \cdot q} L \left\{ (1 - B_1) \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + \right. \\ \left. + \frac{1}{9} (1 - B_3) \cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\} \quad (11)$$

Daraus findet sich für die Concentration der Grenzschicht an der unteren Electrode:

$$z'' = z_0 + \frac{4}{\pi^2} \frac{I \cdot h}{k \cdot q} L \left\{ (1-B_1) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + \frac{1}{9} (1-B_3) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\}$$

und für die Concentration der Grenzschicht an der oberen Electrode:

$$z' = z_0 - \frac{4}{\pi^2} \frac{I \cdot h}{k \cdot q} L \left\{ (1-B_1) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + \frac{1}{9} (1-B_3) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\}$$

Da die Differenz dieser Concentrationen

$$z'' - z' = \frac{8}{\pi^2} \frac{I \cdot h}{k \cdot q} L \left\{ (1-B_1) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + \frac{1}{9} (1-B_3) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\}$$

und deren Summe

$$z'' + z' = 2z_0$$

ist, so nimmt der Ausdruck der electromotorischen Kraft  $E$ , welche in dem Momente  $t$  zwischen den beiden Zinkelectroden vorhanden ist, folgende Form an:

$$\begin{aligned} E &= A (z'' - z') [1 + B (z'' + z')] \\ &= A(1+2Bz_0) \frac{8}{\pi^2} \frac{Ih}{kq} L \left\{ (1-B_1) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} + \frac{1}{9} (1-B_3) e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} k t} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

Nach Verlauf einer gewissen Zeit wird der Werth des zweiten Gliedes bedeutungslos gegenüber dem Werthe des ersten. Von diesem Zeitmomente an bleibt dann als Ausdruck der electromotorischen Kraft stehen:

$$E = C \cdot e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t} \quad (13)$$

wo  $C$  den Werth der Constante  $A(1+2Bz_0) \frac{8}{\pi^2} \frac{Ih}{kq} L(1-B_1)$  bezeichnet.



Die Grösse  $L$  darf unbeschadet der Genauigkeit der nach dieser Methode anzustellenden Versuche sehr klein genommen und dadurch der Werth der Grösse  $\frac{9\pi^2}{L^2} \cdot k$  ganz erheblich gesteigert werden. In den weiter unten besprochenen Versuchen betrug  $L$  0.522 cm. und fand sich für  $k$  bei Zimmertemperatur ein Werth von beiläufig 0.20 bis  $0.25 \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}^1} \right]$ . Unter diesen Verhältnissen wird das Glied

$\frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} kt}$  schon nach Verlauf von  $1\frac{1}{2}$  Stunden so klein (es beträgt dann nur circa  $\frac{1}{1250}$ ), dass es gegenüber dem

ersten Gliede  $e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt}$  kaum mehr in Betracht kommt. In allen den nach dieser Methode gemachten Messungen begannen die Beobachtungen der electromotorischen Kraft erst  $1\frac{1}{2}$  Stunde nach der Unterbrechung des Stromes; zu ihrer Berechnung durfte demnach die Gleichung (13) durchweg als vollkommen genau benutzt werden.

Die erhebliche Grösse des Werthes  $\frac{\pi^2}{L^2} k$  lässt die electromotorische Kraft sehr rasch mit der Zeit sinken (von 10 zu 10<sup>0</sup> Secunden nahm die electromotorische Kraft deutlich wahrnehmbar ab) und macht desswegen eine Bestimmung der electromotorischen Kraft nach der Compensationsmethode unmöglich. Es bleibt nichts übrig als die in einem gegebenen Momente vorhandene electromotorische Kraft durch den ersten Ausschlag zu messen, den sie in einem empfindlichen Galvanometer hervorruft, in dessen Kreis sie in diesem Momente für die Dauer einer halben Schwingung der Galvanometernadel eingeschaltet wird. Die von dieser electromotorischen Kraft erzeugten, jedesmal

nur 5 Secunden dauernden Ströme erreichten nie Intensitäten, deren Grösse über  $\frac{1}{6000} \left[ \frac{\text{mgr.} \frac{1}{2} \text{ mm} \frac{1}{2}}{\text{Sec. 1}} \right]$  in absolutem electromagnetischem Maass hinaufstieg; die von diesen schwachen, kurzdauernden Strömen hervorgerufenen Aenderungen der an den Electroden jedesmal bestehenden Concentrationen fallen also so klein aus, dass sie vollkommen ausser Betracht gelassen werden können. Der erste Ausschlag  $s$ , welchen eine electromotorische Kraft in einem Galvanometer hervorruft, ist derselben proportional; bei constant bleibender Empfindlichkeit des Galvanometers und bei unveränderlichem Widerstande des Galvanometerkreises verhalten sich die in gewissen Zeitmomenten vorhandenen electromotorischen Kräfte wie die ersten Ausschläge, die sie in diesem Momente der Galvanometernadel erteilen. Der Zusammenhang zwischen dem ersten Ausschlage  $s$ , welchen man an einem Galvanometer erhält, wenn man das Diffusionsgefäss in dem Momente  $t$  für die Dauer einer halben Schwingung in den Galvanometerkreis einschaltet, und der Zeit  $t$  hat also die Form:

$$s = C_1 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot k \cdot t}$$

wo  $C_1$  von der oben besprochenen Constante  $C$ , von dem Widerstande des Galvanometerkreises und von der Beschaffenheit des Galvanometers abhängt.

Die Quotienten je zweier auf einander folgender ersten Ausschläge  $s_0, s_1, s_2 \dots$ , die in den um das gleiche Zeitintervall  $\Delta t$  abstehenden Zeitmomenten  $t_0, t_1, t_2 \dots$  beobachtet werden, müssen also constant sein, wenn Fick's Elementargesetz Ausdruck der Wirklichkeit ist.

## Resultate der Beobachtungen.

Um zu allernächst zu zeigen, welche Feinheit der Beobachtungen nach dieser zweiten Methode erreicht werden kann, will ich die sämtlichen Beobachtungen, die ich in der ersten der nach dieser Methode angestellten Beobachtungsreihen erhalten habe, ausführlich mittheilen.

Der Zwischenraum zwischen den beiden Zinkplatten des Diffusionsgefässes ( $L = 0.522$  cm.) wurde am 30. October um  $10^h$  mit einer Zinksulphatlösung von der Concentration 0.3120 gefüllt. Nach der Füllung zeigte sich auch nicht die geringste Spur einer electromotorischen Kraft zwischen den beiden Zinkelectroden. Unmittelbar darauf wurde von  $10^h$  bis  $12^h$  ein genau constant erhaltener galvanischer Strom von der Stärke 1.1 ( $\text{mgr. } \frac{1}{2} \text{ mm. } \frac{1}{2} \text{ Sec.}^{-1}$ ) in electromagnetischem Maasse in der Richtung von unten nach oben durch das Diffusionsgefäss geleitet. Von  $12^h$  bis  $1\frac{1}{2}^h$  blieb das Diffusionsgefäss bei constanter Temperatur unberührt stehen; um  $1\frac{1}{2}^h$  begannen die Beobachtungen des weiteren Verlaufes der electromotorischen Kraft zwischen den beiden Zinkelectroden. Von 2 zu 2 Minuten wurde das Diffusionsgefäss für die Dauer einer halben Schwingung der Galvanometernadel (5.2 Sec.) in den Kreis eines empfindlichen Galvanometers mit grosser Dämpfung eingeschaltet und der erste Ausschlag beobachtet. Nach Ablauf von circa  $1\frac{1}{2}$  Minuten beruhigte sich die Galvanometernadel vollständig, so dass der Anfangszustand der Nadel bei jeder Beobachtung der vollkommene Ruhezustand war. Der Widerstand des Diffusionsgefässes war verschwindend klein gegenüber dem sonstigen Widerstande (366  $Q E$ ) des Galvanometerkreises.

Die folgende Tabelle gibt in der zweiten und fünften Spalte die erhaltenen ersten Ausschläge  $s$  (bereits auf

Bögen reducirt); in der dritten und sechsten Spalte steht die Temperatur des Diffusionsgefässes von je 10 zu 10 Minuten verzeichnet. Die letzte Spalte gibt die Differenzen der gewöhnlichen Logarithmen je zweier Ausschläge, die in der Zeit um eine halbe Stunde von einander abstehen. Die Zahlen dieser letzten Spalte zeigen hinreichend deutlich, welche Feinheit der Beobachtung auf diesem Wege erreicht werden kann und bis zu welchem Grade das der Theorie zu Grunde gelegte Elementargesetz den Thatsachen entspricht. Sie machen ferner evident, dass die Bestimmung der Diffusionsgrösse  $k$  schon aus einigen wenigen, während eines Bruchtheils einer Stunde ausgeführten Beobachtungen mit ziemlich grosser Genauigkeit ausgeführt werden kann.

	$s =$	$T =$		$s =$	$T =$	$\Delta \log =$		
12 <sup>h</sup> 0':	170.3	18°.4	12 <sup>h</sup> 30':	141.9	18°.4	0.07923	}	
2	168.3		32	140.3		0.07902		
4	166.4		34	138.7		0.07907		
6	164.5		36	137.1		0.07913		
8	162.5		38	135.5		0.07890		
12 <sup>h</sup> 10':	160.5	18°.4	12 <sup>h</sup> 40':	133.9	18°.3	0.07870		}
12	158.5		42	132.3		0.07847		
14	156.6		44	130.7		0.07851		
16	154.6		46	129.0		0.07862		
18	152.7		48	127.4		0.07867		
12 <sup>h</sup> 20':	150.9	18°.4	12 <sup>h</sup> 50':	126.0	18°.3	0.07832	}	
22	149.0		52	124.5		0.07802		
24	147.3		54	123.0		0.07829		
26	145.5		56	121.5		0.07828		
28	143.6		58	119.9		0.07933		
1 <sup>h</sup> 0':	118.4	18°.3	1 <sup>h</sup> 30':	98.8	18°.4	0.07859		}
2	117.1		32	97.7		0.07867		
4	115.8		34	96.5		0.07918		
6	114.5		36	95.4		0.07926		
8	113.1		38	94.3		0.07895		
1 <sup>h</sup> 10':	111.8	18°.3	1 <sup>h</sup> 40':	93.4	18°.4	0.07809	}	
12	110.4		42	92.1		0.07871		
14	109.1		44	90.9		0.07926		
16	107.7		46	89.8		0.07894		
18	106.5		48	89.0		0.07796		
1 <sup>h</sup> 20':	105.2	18°.4	1 <sup>h</sup> 50':	87.8	18°.5	0.07853		}
22	103.8		52	86.7		0.07816		
24	102.6		54	85.5		0.07918		
26	101.3		56	84.4		0.07927		
28	100.0		58	83.5		0.07831		

Aus dem allgemeinen Mittelwerthe

$$0.07872$$

ergibt sich zufolge der Beziehung:

$$0.07872 \times 2.303 = \left(\frac{\pi}{0.522}\right)^2 \cdot k \cdot \frac{1}{48}$$

der Werth:

$$k = 0.2404 \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}^1} \right] \text{ für die Temperatur } 18^\circ.4.$$

*Einfluss der Temperatur auf die Diffusionsgrösse k.*

Die nach der ersten Versuchsmethode ausgeführten Beobachtungen liessen deutlich erkennen, dass der Werth der Diffusionsgrösse *k* mit steigender Temperatur sehr erheblich zunimmt. Zur Festlegung dieses Einflusses der Temperatur auf die Diffusionsgrösse *k* habe ich für drei verschiedene constante Temperaturen zwölf Versuchsreihen nach der zweiten Versuchsmethode ausgeführt, die in genau derselben Weise und in genau demselben Umfang ange stellt wurden, wie die soeben ausführlich mitgetheilte Ver suchsreihe. Der gefundene Diffusionsverlauf war in jeder dieser zwölf Beobachtungsreihen ein eben so vollendet regelmässiger wie in der ersten. Die Wiedergabe der langen Zahlenreihen will ich desswegen unterlassen; ich gebe nur die Endresultate.

Datum.	<i>k</i>	<i>T</i>	
1. Nov.	0.1244	1.1	} im Mittel: <i>k</i> = 0.1252 für <i>T</i> = 1°.20.
2. Nov.	0.1245	1.0	
6. Dez.	0.1262	1.3	
7. Dez.	0.1257	1.4	
3. Nov.	0.2427	18.8	} im Mittel: <i>k</i> = 0.2421 für <i>T</i> = 18°.55.
4. Nov.	0.2443	18.9	
8. Dez.	0.2413	18.5	
10. Dez.	0.2400	18.0	

Datum.	$k$	$T$	
7. Nov.	0.4128	44° 4	} im Mittel: $k = 0.4146$ für $T = 44° 70$ .
8. Nov.	0.4163	45.2	
11. Dez.	0.4101	44.1	
12. Dez.	0.4194	45.1	

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die Diffusionsgrösse  $k$  innerhalb des Temperaturintervalles  $0^{\circ}$  bis  $45^{\circ}$  in nahezu linearer Weise mit der Temperatur wächst; den Beobachtungen entspricht ziemlich gut die Relation:

$$k = 0.1187 [1 + 0.0557.t]$$

Für die Temperatur  $9^{\circ} 5$  ergibt diese Beziehung den Werth:  $k = 0.1815$ ; die nach der ersten Versuchsmethode bei dieser Temperatur ausgeführte Versuchsreihe ergab  $0.1849$ .

#### *Einfluss der Höhe der Concentration auf die Diffusionsgrösse $k$ .*

In Fick's Elementargesetz der Hydrodiffusion ist die Hypothese enthalten, dass die Diffusionsgrösse  $k$  unabhängig ist von der Höhe der Concentration.

Eine nähere Analyse der von uns benutzten Versuchsv erfahren lässt erkennen, dass beide Versuchsmethoden nur dann geeignet sind, einen sichern Entscheid für oder wider diese Hypothese geben zu können, falls der Reihe nach Lösungen mit möglichst verschiedenen anfänglichen Concentrationen auf den Diffusionsverlauf untersucht werden. Ist (wie zu erwarten ist, falls diese Abhängigkeit überhaupt besteht) die Abhängigkeit der Diffusionsgrösse  $k$  von der Höhe der Concentration nur eine sehr geringe, so lässt sich diese Abhängigkeit aus dem Verlaufe einer und derselben Beobachtungsreihe wegen der zu geringen darin beteiligten Concentrationsdifferenzen auch bei den feinsten

Ablesungen kaum erkennen. Zur Prüfung der besprochenen Hypothese habe ich die Diffusionsgrösse für zwei Lösungen mit den erheblich verschiedenen anfänglichen Concentrationen  $z_0 = 0.214$  und  $z_1 = 0.318$  wiederholt nach der zweiten Versuchsmethode bei Zimmertemperatur ermittelt. Die gefundenen Werthe enthalten die beiden folgenden Tabellen.

## Lösung mit der Concentration 0.214.

	<i>T</i>	<i>k</i>
14. Nov.	18°.0	0.2399
17. Nov.	19.0	0.2435
18. Nov.	17.6	0.2397
21. Dez.	18.8	0.2428
23. Dez.	17.1	0.2384
27. Dez.	16.9	0.2377
Mittel:	17°.9	0.2403

## Lösung mit der Concentration 0.318.

	<i>T</i>	<i>k</i>
10. Nov.	18°.1	0.2297
11. Nov.	18.9	0.2331
12. Nov.	18.1	0.2288
20. Dez.	17.9	0.2306
22. Dez.	17.3	0.2248
24. Dez.	17.8	0.2264
Im Mittel:	18°.0	0.2289

Daraus ergibt sich, dass die Diffusionsgrösse *k* nicht unabhängig von der Concentration ist, sondern mit steigender Concentration sehr langsam abnimmt.

In der Theorie der Diffusion ist also das Fick'sche Elementargesetz in derselben Weise zu corrigiren wie in der Theorie der Wärmeleitung das von Fourier aufgestellte Elementargesetz; wie dort die Grösse der inneren Wärmeleitung langsam mit steigender Temperatur abnimmt, so

sinkt hier die Diffusionsgrösse mit wachsender Concentration allmählig auf kleinere Werthe. Fick's Hypothese gibt den Verlauf der Diffusion nur mit einer ähnlich grossen Genauigkeit wieder, mit welcher Fourier's Elementargesetz den Vorgang der Wärmeleitung in starren Substanzen darstellt.

---

### Anhang.

#### *Bemerkungen über die sogenannten unpolarisirbaren Electroden.*

Dubois-Reymond constatirte 1859, dass die Polarisation amalgamirter Zinkelectroden in wässriger Zinksulphatlösung bei Anwendung ausserordentlich schwacher polarisirender Ströme verschwindend klein, jedenfalls ungleich kleiner ist als die irgend einer andern Combination. Er glaubte die Combination: Amalgamirte Zinkelectroden in Zinksulphatlösung als «unpolarisirbar» bezeichnen zu dürfen.

Diese Versuche wurden bisher fast ausnahmslos von Allen, die darüber berichten, irrig aufgefasst. Obschon aus Dubois-Reymond's Berichten bis zur Evidenz hervorgeht, dass diese Unpolarisirbarkeit nur bei äusserst schwachen polarisirenden Strömen angenähert besteht und mit zunehmender Stromstärke vollständig verloren geht, herrscht seit jener Zeit in der galvanischen Literatur die falsche Meinung: Amalgamirte Zinkelectroden in Zinksulphatlösung sind unpolarisirbar.

Die zweite der von mir benutzten Diffusionsmethoden legt in der schlagendsten Weise die ganz erhebliche Polarisirbarkeit dieser Combination dar. Es besteht nicht allein



nachweisbare Polarisirbarkeit, sondern es lässt sich sogar auf diese Polarisirbarkeit die schärfste und bequemste Messungsmethode für den Verlauf der Diffusion gründen. Zu gleicher Zeit deckt diese Messungsmethode die Genesis dieser Polarisirung mit aller nur wünschbaren Klarheit auf. Die Polarisirung der Zinkelectroden ist nicht Folge der electrolytischen Vorgänge an den Electroden (der Gasausscheidung), sondern die Folge der durch die Wanderung der Ionen bedingten Aenderungen der Concentrationen in den die Electroden berührenden Schichten der Zinksulphatlösung.

Die Richtigkeit dieser Behauptungen habe ich schon vor etwa 6 Jahren im Berliner Laboratorium in einer ganz anderen Weise durch folgenden einfachen Versuch dargelegt. Zwei amalgamirte Zinkelectroden werden in einer Zinksulphatlösung nicht vertical einander gegenüber gestellt, sondern horizontal über einander gelagert. Es wird ein polarisirender Strom während einer kurzen Zeit durch die Combination geleitet und hierauf die Combination in den Kreis eines empfindlichen Galvanometers eingeschaltet. Es zeigt sich erstens die Combination bei allen, auch den schwächsten polarisirenden Stromstärken und bei allen, auch den kürzesten Durchströmungszeiten stets so polarisirt, dass der erzeugte Polarisationsstrom die entgegengesetzte Richtung des polarisirenden besitzt. Ferner ist die Grösse der erzeugten Polarisation eine ganz verschiedene, je nach der Richtung des polarisirenden Stromes: durchläuft der polarisirende Strom die Combination während einer gewissen Zeit in der Richtung von unten nach oben, so fällt die erzeugte electromotorische Kraft der Polarisation (gemessen durch die Grösse des Galvanometerauschlages) fünf bis sieben

mal so gross aus als in dem Falle, wo derselbe polarisirende Strom während derselben Zeit in der entgegengesetzten Richtung die Combination durchzieht. In dem erstern Falle werden die von dem polarisirenden Strome an den Electroden erzeugten Aenderungen der Concentration (an der untern eine Concentrirung, an der obern eine Verdünnung) nur ausserordentlich wenig durch die Diffusion verkleinert; in dem letztern Falle zerstört dagegen die Wirkung der Schwere die durch den Stromdurchgang an den Electroden erzeugten Concentrationsänderungen der Zinksulphatlösung fast vollständig.

---

### Ueber Eiweisszersetzung im Pflanzenorganismus.

Von

**Ernst Schulze.**

(Der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich vorgetragen am  
20. Januar 1879.)

---

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass die grünen, chlorophyllhaltigen Pflanzen sich hinsichtlich der Art ihrer Nahrung scharf von den Thieren unterscheiden. Die Letzteren müssen verbrennliche organische Stoffe von complicirter Zusammensetzung (Eiweissstoffe, Kohlehydrate etc.) aufnehmen, um am Leben bleiben zu können; die grünen Pflanzen dagegen vermögen sich von weit einfacher zusammengesetzten unverbrennlichen Stoffen, nämlich von Kohlensäure und anorganischen Salzen, zu ernähren.

Man würde aber sehr irren, wenn man aus dieser Thatsache schliessen wollte, dass der ganze Stoffwechsel