Auge, so wird der früher angegebene Grund, weshalb ich die Beobachtung der Längswirkung der der Torsionsnachwirkung vorziehe, einleuchtender werden.

Ferner ergibt sich klar der Einfluss der Temperatur in der Weise, dass mit steigender Temperatur die Nachwirkung grösser wird. Versuche 3 bis 6 zeigen dies unstreitig. Der von mir benutzte Kautschuk verhielt sich also gerade entgegengesetzt wie der von Kohlrausch¹⁾ untersuchte.

Auf folgenden Umstand möchte ich nun noch aufmerksam machen. Es zeigt sich in den Tabellen 1 bis 10, dass bei den Beobachtungen mit grösserer Belastungsdauer, namentlich bei denen, wo die Belastung 5' andauert, die in den Intervallen 2' bis 3' und 3' bis 5' und 5' bis 10' zurückgelegten Wege nahezu einander gleich sind. Im Gegensatze dazu sind die Wege in denselben Intervallen bei kleinerer Bestimmungsdauer nicht einander gleich, sondern nehmen regelrecht ab. Wenn auch hieraus wohl nicht zu schliessen ist, dass das Gesetz für elastische Nachwirkung für verschiedene Belastungsdauer nicht dasselbe ist, so scheint dieser Umstand doch dafür zu sprechen, dass die Constante, welche mit dem Exponentialfactor oder sonst einem Ausdrucke, der die Nachwirkung darstellt, multiplicirt werden muss, nicht einfach der Belastungsdauer proportional sein kann, während die übrigen Constanten des Ausdruckes von der Belastungsdauer unabhängig wären.

VII. *Untersuchungen über das Elementargesetz der Hydrodiffusion; von H. F. Weber.*

(Der Züricher naturforschenden Gesellschaft am 25. Nov. 1878 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Ueber das Elementargesetz, nach welchem die Hydrodiffusion verläuft, hat zuerst A. Fick²⁾ vor 23 Jahren

1) Pogg. Ann. CLVIII. p. 363. 1876.

2) Pogg. Ann. XCIV. p. 59. 1855.

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. Danach würde die Salzmenge, die in der Hydrodiffusion in der Richtung der abnehmenden Concentration durch ein beliebiges Flächenelement in einem gewissen Zeitelemente hindurchfliesst, proportional sein der Grösse des betrachteten Flächenelementes, der Länge des Zeitelementes, dem Werthe des negativen Differentialquotienten der Concentration am Orte des Flächenelementes 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“.

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

wässrige 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 Voit¹⁾ (1866) und von Johannisjanz²⁾ (1877). Der Erfolg dieser, wie man glaubte, feineren optischen Messungsmethoden war aber kein grösserer als der von Fick gewonnene; 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 ca. 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

1) Pogg. Ann. CXXX p. 227. 1866.

2) Wied. Ann. II. p. 24. 1877.

beschrieben werden, welche eine äusserst scharfe Prüfung der Richtigkeit des Elementargesetzes der Hydrodiffusion gestattet, die 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 wässerigen 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 Elementes mit zunehmender Concentration der die Zinkelectrode bespülenden Zinksulfatlösung ab-, mit steigender Concentration der die Kupferelectrode umgebenden Kupfersulfatlösung dagegen zunimmt. Daraus folgt, dass galvanische Elemente, die aus zwei verschieden concentrirten Lösungen von Kupfersulfat oder Zinksulfat 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 infolge 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 Ver-

suchsreihen 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 miteinander communicirende, verschieden concentrirte Zink- oder Kupfersulfatlösungen 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 Ausführung einer einzigen Versuchsreihe zu belegen.

Es wurden vier wässrige Lösungen von Zinksulfat bereitet, welche folgende Massen (in Grammen ausgedrückt) von wasserfreiem Salze in der Volumeneinheit (ccm) enthielten, d. h. welche folgende Concentrationen besaßen:

Lösung	I	II	III	IV
	0,1676	0,2301	0,2858	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 du-Bois-Reymond'schen Modification der Compensationsmethode gemessen wurde. Als compensirendes Element wurde ein sehr constantes Daniell'sches benutzt mit der electromotorischen Kraft $11,02 \times 10^{10} [\text{mg}^{\frac{1}{2}} \text{mm}^{\frac{3}{2}} \text{sec}^{-2}]$ und dem Widerstande 0.98 Q.-E. Der Messdraht war ein homo-

gener Neusilberdraht von 1 m 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., sodass der Gesamtwiderstand dieses Kreises 113,20 Q.-E. betrug. Bezeichnet λ diejenige Länge des Messdrahtes, 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 λ gefunden für die Combination der Lösungen:

I u. II	I u. III	I u. IV	II u. III	II u. IV	III u. IV
305,4	595,5	795,0	289,0	488,9	195,1
305,0	594,3	794,0	288,0	490,1	194,0
$\lambda=305,2$	$\lambda=594,9$	$\lambda=794,5$	$\lambda=288,5$	$\lambda=489,5$	$\lambda=194,5$

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 bezüglich Concentrationen die beiden Constanten a und b , so erhält man die Werthe:

$$a = 371,57; \quad b = 0,782.$$

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 Zinksulfat 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:

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

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 verschiedenen concentrirte Zinksulfatlösungen 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 Vorthteile 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 Vorthteil 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 infolge dessen der exacten experimentellen Untersuchung des Diffusionsvorganges mancherlei Schwierigkeiten und Umständlichkeiten; die zweite gestattet, die Untersuchung binnen wenigen Stunden zum Abschlusse 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 Glascyinders gemacht. Auf die Zinkplatte wurde eine luftfreie, wässrige Zinksulfatlösung 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 concentrirte 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 Glascyinder passende, ebene, kreisrunde und amalgamirte Zinkplatte vorsichtig von oben mittelst einer Füh-

rung so weit herabgelassen, dass eine vollständige Berührung zwischen der obern Begrenzungsfläche der obern Salzschiebt und der untern Fläche der Zinkplatte eintrat. Hiermit war der Versuch für die Messungen vorbereitet. Die Messungen bestanden darin, dass in gewissen, gewöhnlich gleichweit voneinander abstehenden Zeitmomenten die electromotorische Kraft gemessen wurde, welche zwischen den beiden Zinkplatten des Diffusionsgefässes vorhanden war. Durch die Feststellung des zeitlichen 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 obern Electrode zu irgend einer Zeit t darstellt.

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

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

Die Grenzbedingungen des Versuches sind:

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

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

da an der obern Electrode kein Salz aus-, an der untern 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:

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

Ein particuläres Integral der Differentialgleichung (1) ist:

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

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

Es soll erstens:

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

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 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:

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

gibt das allgemeine Integral. Die noch zu bestimmende Constante A_n lässt sich aus den Anfangsbedingungen (4) ermitteln; für $t = 0$ ist:

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

und:

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

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:

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

Die allgemeine, allen Bedingungen Rechnung tragende Lösung ist also:

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

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

$$z'' + z' = 2 \frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \left\{ \frac{1}{2} \sin\left(\frac{2\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} \cdot kt} \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \sin\left(\frac{4\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{16\pi^2}{L^2} \cdot kt} + \dots \right\}.$$

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

$$\frac{1}{4} \sin\left(\frac{4\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{16\pi^2}{L^2} kt}, \quad \frac{1}{3} \sin\left(\frac{5\pi l_1}{L}\right) e^{-\frac{25\pi^2}{L^2} kt} \dots$$

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

$$z'' - z' = \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt}$$

und:

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

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:

$$E = A (z'' - z') [1 + B (z'' + z')] \\ = A \frac{4(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) e^{-\frac{\pi^2}{L^2} kt} \left\{ 1 + 2B \left(\frac{z_1 l_1 + z_2 l_2}{L} - \frac{(z_2 - z_1)}{\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) e^{-\frac{4\pi^2}{L^2} kt} \right) \right\}.$$

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

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

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 Werthe 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 du Bois-Reymond'schen Modification der Compensationsmethode 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 Elementes und der sonstige Widerstand des galvanischen Kreises, in welchem der compensirende Daniell stand, während aller Messungen derselbe blieb. Bedeutet λ diejenige Länge des Messdrahtes, 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 Messdrahtes, bedeutet W den Gesamtwiderstand des ersten Kreises und D die electromotorische Kraft des compensirenden Daniell'schen Elementes, so ist der Ausdruck der zu messenden electromotorischen Kraft E :

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

Die Länge λ des Messdrahtes, 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:

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

und für grössere Werthe von t :

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

ist. Hieraus geht hervor:

Sind für eine Reihe gleich weit abstehender 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 $\log\left(\frac{\lambda_i}{\lambda_i + 1}\right)$ mit wachsender Zeit, also mit wachsendem i , sehr schwach ansteigen und ziemlich bald constant werden; der constante Werth, welchen diese Grösse schliesslich erreicht, ist:

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

wo $\Delta t = t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = t_3 - t_2$ etc. Mit Hülfe dieses constanten Werthes, er heisse η , lässt sich die Grösse der Fick'schen „Diffussionsconstante“ 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. Infolge der Heizung stieg die Temperatur dieses Zimmers während des Vormittags bis gegen Mittag regelmässig um circa 2° , um von da an bis gegen Morgen in regelmässiger Weise äusserst langsam um ebenso viel abzunehmen. Die Beobachtungen, die in jeder Beobachtungsreihe Tag und Nacht hindurch in Zwischenräumen von je drei Stunden angestellt wurden, zeigten einen äusserst gleichmässigen Verlauf der Diffusion während der Zeit von circa 1^h mittags bis circa 6^h vormittags; für die sechs Vormittagsstunden ergaben sie dagegen Tag für Tag

einen etwas abweichenden Verlauf. Dieses deutete an, dass schon Temperaturvariationen in dem Betrage von circa 2° 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 $\frac{1}{3}$ Grad 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 mitzutheilen. Während der zweiten Beobachtungsreihe variirte die Temperatur des Keller- raumes nur äusserst wenig und sehr langsam, wie die in der unten folgenden Tabelle angegebenen Temperatur- ablesungen erkennen lassen. Für diese zweite Beobachtungs- reihe war der Versuch in folgender Weise eingerichtet worden.

Am 9. November wurde auf die untere amalgamirte Zinkelectrode eine möglichst von Luft befreite Zinksulfat- lösung mit der Concentration $z_2 = 0,3182$ (d. h. in einem Cubikcentimeter Lösung befanden sich 0,3182 g wasser- freies Salz) bis zu der Höhe $l_2 = 1,98$ cm gebracht. In dem Momente 7^h morgens wurde über diese Lösung eine zweite mit der kleinern 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 Hilfe 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 Messdrahtes betrug 2,221 Q.-E. Dem Galvanometer des zweiten Kreises war eine solche Empfindlichkeit gegeben worden, dass die Einstellungen λ auf dem Messdrahte bis auf 0,1 mm genau gemacht werden konnten. Unmittelbar nach Herrichtung des Versuches 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 achthundertsten Theile derjenigen Aenderung dieser Concentrationsdifferenz, die während eines halben Tages vor sich ging, liess sich mit vollkommener Sicherheit wahrnehmen; die Einstellung λ 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 gewisser-

massen 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 entspricht einer Aenderung der Einstellung gleich 0,1 mm eine Aenderung der Concentrationsdifferenz im Betrage von 0,0160 mg. Erlitt also durch die Diffusion die untere Grenzschicht einen Salzverlust von $\frac{1}{120}$ mg pro Cubikcentimeter und die obere Grenzschicht gleichzeitig einen Salzgewinn von demselben Betrage, so konnte diese Diffusionswirkung eben noch deutlich wahrgenommen werden.

Die folgende Tabelle gibt die Gesammtheit aller Beobachtungen der besprochenen vierten Beobachtungsreihe. Die erste Spalte enthält die bei der jedesmaligen Beobachtung gefundene Temperatur des Kellerraumes; die zweite Spalte gibt die Einstellungen λ auf dem Messdrahte; die letzte Spalte enthält vom zweiten Beobachtungstage an die Differenzen der gewöhnlichen Logarithmen je zweier aufeinander folgender Einstellungen.

$T =$	$\lambda =$	$\Delta \log =$	$T =$	$\lambda =$	$\Delta \log =$	$T =$	$\lambda =$	$\Delta \log =$
Grad	mm		Grad	mm		Grad	mm	
9. November.			11. November.			13. November.		
9,8	976,1	—	9,5	717,8	} 0,01028 0,01079 0,01061 0,01074 0,01060	9,5	483,2	} 0,01102 0,01158 0,01103 0,01131 0,01101
9,8	974,8	—	9,6	701,0		9,7	471,1	
9,8	969,4	—	9,6	683,8		9,7	458,7	
9,9	961,0	—	9,8	667,3		9,6	447,2	
9,9	951,6	—	9,7	651,0		9,8	435,7	
9,8	939,0	—	9,7	635,3	9,6	424,8		
10. November.			12. November.			14. November.		
9,6	871,5	} 0,01034 0,01075 0,01022 0,01046 0,01060	9,6	589,0	} 0,01053 0,01063 0,01058 0,01149 0,01047	9,4	394,0	} 0,01106 0,01168 0,01047 0,01084 0,01050
9,7	849,0		9,7	574,9		9,5	384,1	
9,7	830,1		9,9	561,0		9,5	373,9	
9,8	810,8		9,8	547,5		9,5	365,0	
9,8	791,5		9,8	533,2		9,6	356,0	
9,7	772,5		9,7	520,5		9,5	347,5	

$T =$ Grad	$\lambda =$ mm	$\Delta \log =$	$T =$ Grad	$\lambda =$ mm	$\Delta \log =$	$T =$ Grad	$\lambda =$ mm	$\Delta \log =$
15. November.			17. November.			19. November.		
9,5	320,4	0,01126	9,4	212,5	0,01076	9,5	141,2	0,01058
9,4	312,2		9,6	207,3		9,5	137,8	
9,5	304,1	0,01141	9,7	202,0	0,01125	9,6	134,3	0,01117
9,6	296,4	0,01114	9,6	196,9	0,01110	9,6	131,0	0,01081
9,6	289,0	0,01098	9,6	192,0	0,01095	9,5	127,5	0,01176
9,5	281,6	0,01127	9,7	187,1	0,01123	9,5	124,4	0,01069
16. November.			18. November.			20. November.		
9,4	260,1	0,01116	9,5	173,2	0,01041	9,4	115,0	0,01109
9,6	253,5		9,5	169,1		9,5	112,1	
9,5	247,2	0,01093	9,4	164,9	0,01092	9,6	109,3	0,01099
9,5	241,1	0,01085	9,6	160,8	0,01093	9,5	106,7	0,01046
9,6	235,7	0,00984	9,5	156,8	0,01084	9,4	103,9	0,01154
9,4	229,7	0,01120	9,4	153,0	0,01066	9,4	101,4	0,01058

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 Coëfficienten B_1 im Verhältnisse 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:

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

mit wachsender Zeit variirte.

Berechnet man mit Hülfe dieser letztern Relation den Werth der Constanten $\eta = \frac{\pi^2}{L^2} \cdot k$ aus allen Beobachtungen je zweier aufeinander folgender Tage nach

der Methode der kleinsten Quadrate, so findet man aus den Beobachtungen:

		Mittlere Temp.
vom 13. u. 14. Nov.	. . . $\eta = 0,2032$	9,6 ⁰
„ 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:

$$\eta = 0,2042, \quad \eta = 0,2038, \quad \eta = 0,2042.$$

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 Mittelwerthe 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 9,5⁰.

(Schluss im nächsten Hefte.)