14. *Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variabeln Diffusionscoefficienten; von Ludwig Boltzmann.*

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. der Wissensch. 1894. Bd. 24. Heft 3; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Hr. O. Wiener gab [1]) eine interessante Methode an, den Vorgang der Diffusion zweier Flüssigkeiten in allen Schichten gleichzeitig zu beobachten. Dabei zeigte sich bedeutende Veränderlichkeit des Diffusionscoefficienten. Hr. Wiener zeigt, wie man diesem Umstande bei Berechnung der Versuche durch ein Näherungsverfahren Rechnung tragen kann. Ich habe nun schon vor langer Zeit ein Integral der Diffusionsgleichung für variabeln Diffusionscoefficienten gefunden, welches Hausmaninger [2]) allerdings mit geringem Erfolge zur Berechnung der Versuche Waitz's verwendete. Da dasselbe vielleicht zur Berechnung der Wiener'schen Versuche nützlich sein könnte, so erlaube ich mir hier nochmals darauf zurückzukommen.

Zählen wir, wie Hr. Wiener die $+x$ von der ursprünglichen Grenze der übereinandergeschichteten Flüssigkeiten aus vertical nach abwärts, bezeichnen mit n_1, n_2, n die Brechungsindices in der oberen resp. unteren reinen und an irgend einer Stelle der gemischten Flüssigkeit, mit t die seit Beginn der Diffusion verflossene Zeit und nehmen an, dass n die partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial n}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial n}{\partial x}\right) \tag{1}$$

erfüllt, wo k eine gegebene Function von n ist, sowie, dass die Diffusion weder Boden noch Niveau der oberen Flüssigkeit in merklicher Weise erreicht hat, so folgt allgemein:

---

1) O. Wiener, Wied. Ann. **49.** p. 105. 1893.

2) Hausmaninger, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **86.** p. 1073. 1882.

$$(2)\qquad \left\{ n = n_2 - \frac{(n_2 - n_1)\int\limits_{\frac{x}{\sqrt{t}}}^{\infty} \frac{d\lambda}{k}\, e^{-\int\limits_0^{\lambda} \frac{\lambda\, d\lambda}{2k}}}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\lambda}{k}\, e^{-\int\limits_0^{\lambda} \frac{\lambda\, d\lambda}{2k}}} \right.$$

Man sieht, dass n und daher auch k nur Function von $x : \sqrt{t}$ ist. Unter den Integralzeichen ist immer der Werth des k für $x : \sqrt{t} = \lambda$ zu verstehen. Ich will mich hier nicht weiter darauf einlassen, wie diese Formel abgeleitet werden kann; dass sie alle Bedingungen der Aufgabe erfüllt, sieht man ohne weiteres. Die Gleichung (2) würde auch richtig sein, wenn k direct als Function von $x : \sqrt{t}$ gegeben wäre; man könnte dann n unmittelbar daraus berechnen. Da aber hier k nicht direct als Function von $x : \sqrt{t}$ gegeben ist, sondern eine zu findende Function von n ist, so kann diese Formel zur Berechnung der Versuche nicht verwendet werden. Man muss vielmehr k aus derselben berechnen. Man findet zunächst, wenn man wieder $\lambda = x : \sqrt{t}$ setzt

$$(3)\qquad -\frac{1}{2}\lambda \frac{dn}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\left(k \frac{dn}{d\lambda}\right)$$

und hieraus bei constantem t

$$(4)\qquad k = \frac{1}{2t\frac{dn}{dx}} \int\limits_x^{\infty} \frac{dn}{dx} \,.\, x \,.\, dx \,.$$

Hr. Wiener findet nun durch das Experiment direct Curven, deren (von einer schrägen Geraden an gezählte Ordinaten z den Werthen von dn/dx multiplicirt mit der Constanten $a\delta$ gleich sind, während die Abscissen $y = y_0 + (x/\eta)$ sind. (Vgl. dessen Fig. 13 pag. 123.) Dabei ist η eine experimentell gegebene Constante, y_0 aber der Werth des y für die Stelle, wo die schräge Gerade die ursprüngliche Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten schneidet. Daraus folgt:

$$(5)\qquad k = \frac{\eta}{2tx} \int\limits_y^{y_0} z\,(y - y_0)\, dy$$

Wir berechnen nun zu irgend einem x das dazu gehörige y, ziehen die diesem y entsprechende Ordinate z der Diffusionscurve, bezeichen mit f den Flächenraum, der links von der Ordinate z, oben von der schrägen Geraden, unten von der Diffusionscurve begrenzt ist, und mit y_s die Abscisse des Schwerpunktes dieses Flächenraumes. Dann ist:

$$f = \int_y^\infty z\,dy,\quad y_s . f = \int_y^\infty z\,y\,dx,$$

daher ist

$$k = \frac{y^2 f (y_s - y_0)}{2\,t\,z} \tag{6}$$

der Werth des Diffusionscoefficienten für das betreffende x und t. Kann der Anfang der Diffusion nicht genau festgestellt werden, so ist er natürlich als zweite Unbekannte einzuführen, die Gleichung (6) für zwei verschiedene Zeiten aufzustellen, und daraus k und der Zeitanfang zu bestimmen. Die Vermuthung Hrn. Wieners, dass der Diffusionscoefficient besser aus Versuchen mit geringen Concentrationsunterschieden berechnet werden kann, dürfte vollkommen richtig sein. Dagegen kann die obige Formel dienen, um zu controliren, ob für beträchtliche Concentrationsdifferenzen die Gleichung (1) gilt, in welchem Falle für beliebige Zeiten für gleiche Werthe von n also von $n_3 - f\eta$ auch für k derselbe Werth folgen müsste.

Sollte die Gleichung (1) nicht gültig sein, so könnte eine analoge von der Concentration u gelten, sodass

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(x \frac{\partial u}{\partial x}\right)$$

wäre. Wäre dann $u = f(n)$ und setzt man $f'(n) = h$, $h\,x = k$, so hätte man

$$h \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k \frac{\partial n}{\partial x}\right) \tag{1a}$$

oder

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{k}{h} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{1}{h} \frac{\partial k}{\partial n} \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)^2. \tag{1b}$$

An Stelle der Gleichungen (2), (3), (4) und (5) würde folgen:

$$(2\text{a})\qquad \left\{ n - n_2 - \frac{(n_2 - n_1)\int\limits_x^\infty \frac{d\lambda}{k} e^{-\int\limits_0^\lambda \frac{\lambda h d\lambda}{2k}}}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\lambda}{k} e^{-\int\limits_0^\lambda \frac{h\lambda d\lambda}{2k}}} \right.$$

$$(3\text{a})\qquad -\frac{h\lambda}{2}\frac{dn}{d\lambda} = k\frac{d^2 n}{d\lambda^2} + \frac{dk}{dn}\left(\frac{dn}{dy}\right)^2$$

$$(4\text{a})\qquad k = \frac{1}{2t}\frac{dn}{dx}\int\limits_x^\infty \frac{dn}{dx} h x\, dx = \frac{\eta^2}{2tz}\int\limits_y^\infty h z (y - y_0)\, dy.$$

Wäre h als Function von $n = n_2 - \eta f$ bekannt, so müssten also die Ordinaten der Diffusionscurve eine Correction erfahren und es müsste erst von dieser corrigirten Curve der Schwerpunkt gesucht werden.

Man könnte auch bloss voraussetzen, dass n die Gleichung (1a) erfüllt und ohne Rücksicht auf ihre Bedeutung h und k als gwei unbekannte Functionen von n betrachten. Dann müsste man so verfahren. Für eine bestimmte Diffusionscurve ist t constant. Daher folgt aus Gleichung (3a)

$$(7)\qquad \frac{hx}{2t}\frac{dn}{dx} + k\frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{dk}{dn}\left(\frac{dn}{dx}\right)^2 = 0$$

also

$$(8)\qquad \frac{x^2}{\alpha\delta}\cdot\frac{1}{h}\frac{dk}{dn} + \frac{1}{\eta}\frac{dx}{dy}\frac{k}{h} + \frac{\eta}{2t}(y - y_0) z = 0.$$

In dieser Gleichung sind die beiden Grössen $(1/h)(dk/\partial n)$ und k/h also die beiden Coefficienten der Gleichung (1b) als die beiden Unbekannten (unbekannte Functionen von n) zu betrachten. Die übrigen Grössen können, wie Hr. Wiener zeigt, leicht für jede Diffusionscurve berechnet werden. Man muss also in zwei zu verschiedenen Werthen von t gehörigen Diffusionscurven solche Ordinaten (y) suchen, für welche n (also die Flächen f bis zu diesen Ordinaten) gleiche Werthe haben. Diese beiden Stellen der beiden Diffusionscurven liefern zwei Gleichungen für die zu jenem n gehörigen Werthe von $(1/h)\, dk/dn$ und k/h. Wäre auch der Zeitanfang unbekannt, so müsste noch eine dritte Gleichung aus einer dritten Diffusions-

curve beigezogen werden. Man kann also so für beliebig viele n die Werthe der beiden Coefficienten der Gleichung (1 b) bestimmen. Natürlich ist dieses Verfahren auch auf den eingangs betrachteten Fall, dass die Gleichung (1) gilt, anwendbar und dürfte auch da dem früher beschriebenen vorzuziehen sein.

Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse natürlich wieder für den Punkt, wo z sein Maximum hat, also $dz/dy = 0$ ist. Für diesen Punkt ist:

$$\frac{1}{h}\frac{dk}{dn} = \frac{\eta(y_0 - y)\alpha\delta}{2\varkappa t}. \tag{9}$$

Bezeichnen wir den Maximalwerth des z zu zwei verschiedenen Zeiten t_1 und t_2 mit z_1 und z_2 die dazu gehörigen y mit y_1 und y_2, so ist also, wenn man annimmt, dass sich $(1/h)(dk/dn)$ in der Zeit $t_2 - t_1$ nicht erheblich verändert hat

$$\frac{1}{h}\frac{dk}{dn} = \frac{\eta\alpha\delta}{2(t_2 - t_1)}\left[\frac{y_0 - y_2}{z_2} - \frac{y_0 - y_1}{z_1}\right]. \tag{10}$$

Man könnte nun aus Versuchen mit geringer Concentrationsdifferenz k als Function von n und daraus $dk:dn$ berechnen. Würden diese Werthe mit den für grosse Concentrationsunterschiede nach der letzten Formel (darin $h = 1$ gesetzt) berechneten stimmen, so wäre dies ein Beweis der Gültigkeit der Gleichung (1).

Obwohl die vorliegenden Versuche Hrn. Wiener's zu einer ausführlichen theoretischen Discussion, wie er selbst bemerkt, noch zu ungenau sind, so will ich doch die Formel (9) auf das Diagramm Wiener's Fig. 15 p. 135 anwenden, um überhaupt zu zeigen, wie die numerische Berechnung geschehen kann. Daselbst ist:

$$\eta = \frac{e_1 - a}{e_1} = \frac{575.9}{676.5} = 0.851, \quad a = 100.6\,\text{cm}, \quad \delta = 1.027\,\text{cm}$$

$$t = \frac{4.18}{24}\ \text{Tage}, \quad y_0 - y = \text{etwa } 4\,\text{mm}, \quad z = 20\,\text{mm},$$

daher

$$\frac{1}{h}\frac{dk}{dn} = \frac{53\,\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Würde die Gleichung (1) gelten, so wäre $h = 1$; obiger Ausdruck wäre also gleich dk/dn. Anderseits findet Hr. Wiener für k zwischen Wasser und 3 proc. Salzsäure den Werth $k_1 = 2.8$, zwischen Wasser und 26 proc. Salzsäure aber

$k_2 = 4.2$, daher $k_2 - k_1 = 1.4\,\mathrm{cm}^2 : \mathrm{Tag}$. Der Unterschied der Brechungsindices zwischen Wasser und der letzten Salzsäure ist $\eta f : a\delta$, wobei f die Fläche zwischen der schiefen Geraden und einer der Curven der Fig. 15 ist. Schätzt man f zu $6\,\mathrm{cm}^2$ (die Figur ist $^1/_2$ linear verkleinert), so wird $\eta f : a\delta = 0.05$. k_1 und k_2 sind die Diffusionscoefficienten beim mittleren Salzsäuregehalt. Es entspricht also k_1 fast reinem Wasser, k_2 aber 13 proc. Salzsäure. Daher entspricht der Aenderung $k_2 - k_1$ des Diffusionscoefficienten etwa die Aenderung $\Delta n = 0.025$ des Brechungsindex; es ist also:

$$\frac{k_2 - k_1}{\Delta n} = 56.$$

Dies stimmt gut mit dem oben für $dk : dn$ gefundenen Werth überein, was aber auch ein Zufall sein kann. Die Ableitung weiterer für die Berechnung nützlicher Formeln wird besser geschehen, wenn neue Beobachtungen vorliegen.