oder, wenn man durch E den constanten Werth von e am Ende des Drahtes bezeichnet:

$$= E e^{-\lambda t}$$

Auf der Seite des Punktes, in dem der Sprung stattfindet, auf welcher der Anfang des Drahtes liegt, ist

$$e = E \cdot \frac{s}{l} (1 - e^{-\lambda t}),$$

und auf der Seite des Endes

$$e = E \left\{ \frac{s}{l} (1 - e^{-\lambda t}) + e^{-\lambda t} \right\}.$$

Macht man e und s zu rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes, so entsteht daher für einen gewissen Werth von t eine Linie von der Form Fig. 15 Taf. II; wenn t ein mäßiges Vielfaches von T nicht überschreitet, so hat die Linie die Gestalt von Fig. 14 Taf. II; sie nähert sich der geraden Linie Fig. 16 Taf. II, je weiter t wächst ¹⁾.

III. *Ueber einige Methoden zur Bestimmung der bei der Diffusion einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel auftretenden Constante; von Th. Simmler²⁾ und H. Wild.*

(Vortrag, gehalten in der Naturforschenden Gesellschaft zu Zürich den 15. Dec. 1856 von H. Wild.)

In diesen Annalen Bd. 94, S. 59 hat Hr. Prof. Fick die Diffusion einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel untersucht und darin durch Vergleichung der Verbreitung eines Salzes in seinem Lösungsmittel mit dem Strom des Elektricitäts- oder Wärmefluidums in seinen Leitern zuerst den Grund zu einer theoretischen Behandlung dieser Erscheinung gelegt. Indem er nämlich über den Diffusions-

1) Siehe die Note gegen Ende dieses Heftes.

(P.)

2) Gegenwärtig Assistent am chemischen Laboratorium zu Breslau.

strom dieselben sehr plausibeln Hypothesen machte, auf welche Fourier die Analysis des Wärme- und Ohm diejenige des elektrischen Stroms basirt hat, war es ermöglicht, auf jenen ganz dieselben Betrachtungen und Formeln anzuwenden, wie auf diese. Da wir uns genöthigt sahen, in einigen Definitionen von Hrn. Fick abzuweichen, so mögen jene Hypothesen hier nochmals aufgeführt werden. Bezeichnen wir mit u die Concentration an irgend einer Stelle des Diffusionsgefäßes d. h. diejenige Quantität (Gewicht) Salz, welche in der Volumseinheit der Salzlösung enthalten seyn müßte, damit eine entsprechende Dichtigkeit entstände, so ist u je in einer Horizontalschicht des Gefäßes constant, und variirt bloß mit der Erhebung x dieser Schicht über dem Boden des Gefäßes und allgemein auch mit der Zeit t , so daß:

$$u = f(x, t).$$

Die zu treffenden Voraussetzungen sind nun: Die Salzmenge ∂S , welche im Zeitelement durch irgend eine Horizontalschicht x fließt, soll proportional seyn dem im gleichen Zeitmoment stattfindenden Unterschied der Concentration in dieser und der nächst benachbarten, um die unendlich kleine Größe ∂x davon abstehenden Schicht, proportional der Größe q des Querschnitts des Gefäßes und der Größe ∂t des Zeitelements, endlich umgekehrt proportional der Entfernung ∂x der beiden Schichten, somit gleich:

$$\partial S = -kq \frac{\partial u}{\partial x} \partial t,$$

oder wenn wir die x vom Niveau der Flüssigkeit an positiv nach unten rechnen, was in Zukunft immer geschehen soll:

$$\partial S = kq \frac{\partial u}{\partial x} \partial t \quad (1),$$

wo k eine Constante, welche bloß von der Natur des Salzes und seines Lösungsmittels abhängt. Nach der Gleichung (1) ließe sich k definiren, als die im Verhältniß der Zeiteinheit zum Zeitelement verkleinerte Salzmenge,

welche im Zeitelement für $\frac{\partial u}{\partial x} = 1$ durch die Querschnittseinheit fließt. Diese ganz allgemeine Definition wird weiter unten in einem speciellen Falle sich deutlicher ausdrücken lassen. Nehmen wir der Einfachheit halber an, der Querschnitt q unseres Gefäßes sey constant, dasselbe also ein cylindrisches oder prismatisches, und die Strömung eine lineare, und stellen wir zudem die Axe des Gefäßes vertical, damit die Schwere unzweifelhaft keinen anderen als einen verzögernden Einfluss auf die Bewegung des Salzes ausüben könne, so ist die allgemeine Differentialgleichung der Bewegung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2),$$

welche beim stationären Zustande übergeht in:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (3).$$

Diesen stationären Zustand hat Hr. Fick näher untersucht. Er nannte denselben: Zustand des dynamischen Gleichgewichts, und erzeugte ihn, indem er das an beiden Enden offene Diffusionsgefäß unten in ein Reservoir mit Salz einkittete, so daß da stets gesättigte Salzlösung war, und dann das Ganze in einem großen Behälter mit reinem Wasser brachte, damit am obern Ende des Diffusionsgefäßes fortwährend die Concentration Null statfinde. Ein particuläres Integral von (3) ist:

$$u = A + Bx$$

wo die Constanten A und B aus den Gränzbedingungen zu bestimmen sind. - Thut man dieß im vorliegenden Falle, so kommt:

$$u = x \frac{u_k}{h} \quad (4)$$

wenn wir die x vom obern Ende nach unten rechnen und u_k die Concentration der gesättigten Salzlösung, h die Höhe des Diffusionsgefäßes darstellt. Hr. Fick hat nun die Concentrationen in verschiedenen Tiefen eines cylindrischen und konischen Gefäßes beim stationären Zustande

gemessen und sie mit den aus der Theorie gefolgerten Werthen verglichen. Die hierbei auftretenden Differenzen lassen sich wohl unzweifelhaft auf Rechnung der nicht sehr zuverlässigen Beobachtungsmethode setzen. Wir werden weiter unten auf eine Methode zu sprechen kommen, die vielleicht eher geeignet seyn möchte, die Richtigkeit unserer Hypothesen unzweifelhaft darzuthun. Die Gleichung (1) geht in dem durch (4) definirten Falle über in:

$$\partial S = k q \frac{u_a}{h} \partial t,$$

und hieraus ergibt sich für die in der endlichen Zeit t durch den Querschnitt q fließende Salzmenge:

$$S = k q \frac{u_a}{h} t \quad (5).$$

Statt der früheren Definition von k können wir nun gemäß dieser Gleichung auch folgende aufstellen: Die Diffusionsconstante k repräsentirt diejenige Salzmenge, welche beim stationären Zustande in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts fließen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäßes gleich der Längeneinheit wäre und an seinen Enden der Konzentrationsunterschied 1 stattfände. Aus Gleichung (5) folgt ferner, daß durch jeden Querschnitt des Gefäßes in gleicher Zeit gleich viel Salz hindurchfließt, wenn der Zustand ein stationärer geworden ist; S bezeichnet demnach auch die Quantität Salz, welche durch den obersten Querschnitt des Diffusionsgefäßes in der Zeit t aus demselben in den umgebenden Behälter getreten ist. Diese Salzmenge hat Hr. Fick gemessen und daraus dann nach (5) die Constante k berechnet. Es scheint diese Bestimmungsweise auf den ersten Anblick sehr einfach, allein sie leidet bei näherer Betrachtung unstreitig an manchen Uebelständen. Die Erzeugung des stationären Zustandes ist sehr zeitraubend; da man nämlich von vornherein nicht bestimmen kann, wann der vorhergehende variable Zustand in den stationären übergegangen ist, so muß man das Ganze nach Fick ungefähr 14 Tage stehen lassen, und auch dann ist das einzige Kriterium

für den stationären Zustand das, daß in gleichen Zeiten gleich viel Salz übertritt. Bei der Ermittlung dieser überflossenen Salzmenge tritt endlich ein unvermeidlicher Fehler hinzu; es muß nämlich zu dem Ende hin das äußere Gefäß schnell mittelst eines Hebers entleert werden und dabei wird stets ein größerer oder geringerer Verlust an Salz eintreten. Aus diesen Gründen haben wir uns nach Methoden zur Bestimmung von k umgesehen, bei welchen nicht stationäre Zustände in Anwendung kommen. In der citirten Arbeit hat Hr. Fick ebenfalls an solch variablen Zuständen Beobachtungen angestellt, da er sie aber selbst als ungenau und mangelhaft anerkennt, auch weiter keine Theorie derselben giebt, so dürfen wir sie wohl hier übergehen. Ein particuläres Integral der für variable Zustände geltenden Differentialgleichung (2) ist:

$$u = e^{-m^2 k t} (A \cos m x + B \sin m x) \quad (6),$$

wo die Constanten A , B und m aus den gegebenen Bedingungen zu bestimmen sind. Dieser Bedingungen sind zweierlei, solche, welche zu jeder Zeit an bestimmten Stellen des Diffusionsgefäßes gelten (es sind die Gränzbedingungen) und solche, die an allen Stellen des Gefäßes zu einer bestimmten Zeit gelten, d. h. es muß der Anfangszustand gegeben seyn¹⁾.

Unsere erste Methode ist nun folgende. Ein kleines cylindrisches Glas wird mit einer Lösung des zu untersuchenden Salzes von vorher ermittelter Concentration ganz angefüllt und sodanu im obern Theil eines größern Gefäßes (also etwa auf einem darin befindlichen Dreifuß Fig. 8 Taf. III, oder vielleicht vortheilhafter auf einem Drahtdreieck, dessen aufwärts gebogene Enden auf den Rand des Glases zu liegen kommen, wie in Fig. 9), so

1) Diese Integrationsmethode verdanke ich Hrn. Prof. Neumann in Königsberg. Anfangs vorigen Jahres wurden nämlich unter seiner Leitung im physikalischen Seminar behufs Bestimmung des äußern und des innern Wärme-Leitungsvermögens der Metalle variable Wärmeströme behandelt, wo analoge Integrationen vorkamen.

aufgestellt, daß sein eben abgeschliffener Rand horizontal ist; nun füllt man das äußere Gefäß mit dem reinen Lösungsmittel, etwa destillirtem Wasser, bis zum Rande des Gläschens an und führt hierauf mittelst eines Stechhebers vorsichtig noch so viel Wasser zu, bis das äußere Niveau 2 bis 3 Linien über das Gläschen emporgestiegen ist. Die Diffusion beginnt sogleich, indem Salz aus letzterm in das darüber befindliche reine Wasser tritt; wegen des größern specifischen Gewichts fließt aber dasselbe sogleich seitlich über den Rand des Gläschens hin und sinkt zu Boden, so daß wir oben stets reines Wasser haben. Soll der Versuch längere Zeit dauern, so muß die Salzlösung, welche sich am Boden des äußern Behälters ansammelt, langsam durch einen Heber fortgeschafft und durch einen entsprechenden oben reines Wasser zugeführt werden, da sonst das Salz allmählich heraufdiffundiren und die Reinheit des Wassers über dem Gläschen trüben würde. Nachdem die Diffusion eine gemessene Zeit gedauert, wird eine Glasplatte behutsam auf den Rand des Gläschens herabgesenkt, diese sodann herausgehoben und der Verlust an Salz in demselben bestimmt. — Das Experiment wird entscheiden, ob das angegebene Verfahren vortheilhafter sey als ein anderes, wo die das Gläschen tragende Vorrichtung außerhalb des umgebenden Behälters befestigt ist und letzterer mit dem Wasser zu Anfang des Versuchs von unten über das Gläschen emporgeschoben und zu Ende desselben wieder langsam heruntergelassen wird. — Die Analyse zeigt, wie man aus dem gemessenen Verlust an Salz die Constante k ableiten könne. Die Gränzbedingungen sind in diesem Falle die, daß am obern Rand des Gläschens stets die Concentration Null stattfindet und am Boden zu keiner Zeit Salz austrete, also:

$$u_{(x=0)} = 0 \text{ und } \frac{\partial u}{\partial x}_{(x=h)} = 0,$$

wenn h die Höhe des Gläschens. Diese Bedingungen auf das allgemeine Integral (6) angewandt ergeben:

$$A=0 \quad \text{und} \quad \cos mh=0,$$

also

$$m = \frac{(2p+1)\pi}{2h},$$

wo p die Werthe aller ganzen Zahlen von 0 bis ∞ annehmen kann. Wir haben daher:

$$u = \sum_{p=0}^{p=\infty} B_p \cdot \sin \frac{(2p+1)\pi}{2h} x \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kt}.$$

Die Constanten B_p erfahren ihre Bestimmung aus dem Anfangszustande. Zur Zeit $t=0$ (im Moment, wo das Wasser über den Rand des Gläschens emporsteigt) ist u für jeden Werth von x von 0 bis h constant, nämlich $=u_0$, das heist die Concentration der Salzlösung im Anfang. Also:

$$u_0 = \sum_{p=0}^{p=\infty} B_p \cdot \sin \frac{(2p+1)\pi}{2h} x.$$

Berücksichtigen wir nun, daß

$$\int_0^h \sin \frac{(2m+1)\pi}{2h} x \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x \cdot \partial x = 0,$$

wenn m und n ganze Zahlen und $m \neq n$, dagegen

$$= \frac{h}{2},$$

wenn $m=n$; so ergibt sich sofort:

$$u_0 \int_0^h \sin \frac{(2p+1)\pi}{2h} x \partial x = B_p \cdot \frac{h}{2},$$

oder:

$$B_p = \frac{4u_0}{(2p+1)\pi},$$

und wir erhalten somit schließlich für die Concentration u an irgend einer Stelle unseres Gläschens:

$$u = \frac{4u_0}{\pi} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{2p+1} \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kt} \cdot \sin \frac{2p+1}{2h} \pi x.$$

Hieraus finden wir die im Zeitelement durch irgend einen Querschnitt x fließende Salzmenge nach (1), wenn wir den Differentialquotient nach x bilden und ihn mit $k \cdot q \cdot \partial t$ multipliciren; integriren wir sodann nach t von 0 bis T und setzen endlich $x=0$, so wird das Resultat die in der Zeit T (vom Anfange an gerechnet) am obern Ende des Gläschens ins äussere Gefäß übergetretene Salzmenge Q_0 darstellen, oder was dasselbe ist, den Verlust an Salz im Gläschen, also:

$$Q_0 = kq \int_0^T \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} dt$$

$$= u_0 q h \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 k T} \right\} \quad (7).$$

Die Glieder der unendlichen Reihe convergiren sehr rasch, und da wir über die Gröfsen h und T verfügen können, so läßt es sich so einrichten, daß schon das zweite Glied derselben neben dem ersten verschwindet, und dann finden wir:

$$k = \frac{4h^2}{\pi^2 \cdot T} \cdot \left\{ \log \frac{8}{\pi^2} - \log \left(1 - \frac{Q_0}{u_0 q h} \right) \right\} \quad (8),$$

wo $\log$ den natürlichen Logarithmus darstellt. Wir sehen, um k bestimmen zu können, brauchen wir bloß die Dimensionen des Gläschens, die Zeit T und das Verhältniß des in dieser Zeit erfolgten Verlustes an Salz zu der anfangs im Gläschen befindlichen Salzmenge zu kennen. Mit dem so ermittelten Werthe von k wird man natürlich das zweite und dritte Glied der unendlichen Reihe oben berechnen, um sich eine Vorstellung von der Gröfse des durch ihre Vernachlässigung begangenen Fehlers zu verschaffen. Diese Methode empfiehlt sich sehr durch die Einfachheit der dazu nöthigen Mittel; sie erinnert ganz an die von Graham in seiner großen Arbeit über die Verbreitung eines löslichen Körpers in seinem Lösungsmittel¹⁾ angewandte. Die

1) Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Kopp, Bd. 77 und 80.

Anordnung des Versuchs ist so ziemlich dieselbe, nur wählte Graham nicht cylindrische, sondern mit einem Hals versehene Gläschen, welche er bis zum Halse mit der Salzlösung und von da bis zum Rande auf folgende Weise mit reinem Wasser füllte. Er legte auf die Salzlösung eine mit einem hölzernen Stielchen versehene benetzte Korkscheibe, brachte an das Stielchen die Spitze eines mit Wasser getränkten Schwammes und liefs dann durch gelindes Drücken das Wasser in letzterm langsam auf die Korkscheibe und von dieser auf die Salzlösung herabfließen. Wäre der fatale Hals nicht, d. h. hätten wir ein cylindrisches Gläschen, das im Anfang blofs zum Theil mit Salzlösung, zum andern Theil mit reinem Wasser gefüllt gewesen (siehe Fig. 10a Taf. III), so liefse sich auch dieser Fall ganz wie der vorige analytisch behandeln; es wäre ja blofs der Anfangszustand ein anderer. Der Hals bewirkt aber eine Discontinuität im Querschnitt, welche die Analyse unmöglich macht. Man könnte freilich annehmen, dafs der gröfsere Querschnitt des Gläschens sich nicht plötzlich zum kleineren des Halses verengere, wie in Fig. 10b Taf. III, sondern, wie es auch wohl in Wirklichkeit der Fall ist, ein allmählicher Uebergang stattfinde, wie in Fig. 10c Taf. III. Um aber diesen Fall der Rechnung unterwerfen zu können, müfste die Gleichung der Curve gegeben seyn, welche die Wand des Gläschens beschreibt, damit der Querschnitt als Function von x ausgedrückt werden könnte. Dafs dies höchst complicirte, für die Zahlenrechnung ganz unbrauchbare Gleichungen zur Folge haben würde, ist leicht einzusehen, und so sind leider die zahlreichen Beobachtungen Grahams nicht geeignet, daraus den Werth der Diffusionsconstanten k abzuleiten. Ein Uebelstand bei seinen Versuchen ist auch noch der, dafs er die kleinen Gläser auf den Boden der gröfsern stellte.

Die Durchführung der Rechnung in dem Fall, wo das Gläschen zum Theil mit Salzlösung, zum Theil mit Wasser gefüllt worden, zeigte uns, dafs diese Anordnung vortheilhaft benutzt werden kann, um eine gröfsere Annäherung

zu erzielen. Nehmen wir an zur Zeit $t=0$ sey die Concentration im Gläschen 0 bis h_1 gleich 0 und von h_1 bis h gleich u_0 , so finden wir jetzt für den Salzverlust in der Zeit von 0 bis T :

$$Q_1 = \frac{8u_0 q h}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{\cos \frac{2p+1}{2h} \pi h_1}{(2p+1)^2} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h} \pi\right)^2 k T} \right\}$$

Das zweite Glied der unendlichen Reihe verschwindet hier, wenn wir $h_1 = \frac{h}{3}$ annehmen; füllen wir also das Gläschen zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit Salzlösung und von da an mit reinem Wasser, so ist der Salzverlust gegeben durch:

$$Q = \frac{2u_0 q h}{3} - \frac{4\sqrt{3}u_0 q h}{\pi^2} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 k T} - \frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 k T} - \frac{1}{7^2} e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 k T} + \dots \right\} \quad (9).$$

Soll hieraus k berechnet werden, so ist das erste der zu vernachlässigenden Glieder: $\frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 k T}$, während es oben

bei Gleichung (7) $\frac{1}{3^2} e^{-\left(\frac{3\pi}{2h}\right)^2 k T}$ war: für gleiche Werthe von h und T werden wir also k hier genauer erhalten. Diese Genauigkeit kann, wenn es erforderlich ist, leicht noch weiter getrieben werden. Denken wir uns nämlich den Anfangszustand im Gläschen folgendermaßen angeordnet:

von $x=0$ bis $x=h_1$ die Concentration $u=0$,
 von $x=h_1$ bis $x=h_2$ " " $u=\frac{u_0}{2}$,
 von $x=h_2$ bis $x=h$ " " $u=u_0$;

so ergibt die Rechnung jetzt für den Salzverlust in der Zeit 0 bis T :

$$Q_1 = \frac{2 u_0 q h}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{\cos \frac{(2p+1)\pi}{4h} (h_2 + h_1) \cos \frac{(2p+1)\pi}{4h} (h_2 - h_1)}{(2p+1)^2} \times \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 k T} \right\}.$$

Das zweite und dritte Glied der unendlichen Reihe verschwinden hier zugleich, wenn wir

$$h_2 = \frac{8}{15} h \text{ und } h_1 = \frac{2}{15} h$$

setzen. Wird also das Gefäß bis zu $\frac{1}{15}$ seiner Höhe mit Salzlösung von der Concentration u_0 gefüllt, dann bis $\frac{2}{15}$ der ganzen Höhe vom Rande entfernt mit Lösung von der Concentration $\frac{u_0}{2}$ darüber gebracht, und endlich der Rest mit destillirtem Wasser gefüllt (dieses Uebereinanderbringen verschiedener Flüssigkeiten ist möglich; ich habe zu wiederholten Malen nach Graham'scher Methode mittelst Korkscheibe und Stechheber, statt Schwamm, zwei, drei und mehr Lösungen verschiedener Concentration so übereinander gelagert, daß ihre Trennungsflächen spiegelten), so ist der Verlust an Salz in der Zeit T vom Anfange an:

$$Q = \frac{2 u_0 q h}{\pi^2} \left\{ \cos \frac{2}{15} \pi - \frac{1}{7^2} \cos \frac{1}{15} \pi - \frac{1}{11^2} \cos \frac{7}{15} \pi + \left(\frac{1}{13^2} + \frac{1}{17^2} \right) \cos \frac{4}{15} \pi - \dots - e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 k T} + \frac{1}{7^2} \cos \frac{1}{15} \pi e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 k T} + \dots \right\} \quad (10),$$

und wir sehen, daß der hieraus zu berechnende Werth von k mit einem Fehler behaftet seyn wird, der kleiner ist

$$\text{als } \frac{1}{7^2} \cdot e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 k T}$$

Unsere zweite und dritte Methode kommen hinsichtlich der Anordnung des Versuchs überein, d. h. die Gränzbedingungen und Anfangszustände sind bei beiden dieselben

und sie unterscheiden sich nur in der Art und Weise der Ermittlung der Concentrationsveränderung. Man nimmt zwei cylindrische oder prismatische Gefäße von genau gleichem Querschnitt, beide an einem Ende verschlossen, am andern offen und da senkrecht zur Axe eben abgeschliffen. Das vortheilhafteste Verhältniß ihrer Höhen h und h_1 wird die Rechnung ergeben. Das eine Gefäß (von der Höhe h_1) wird fest so aufgestellt, daß sein oberer Rand horizontal ist und dann ganz mit Salzlösung von der Concentration u_0 gefüllt; in das zweite Gefäß bringt man bis zum Rande destillirtes Wasser, bedeckt es sodann mit einem Stück Wachspapier oder besser einem Glimmerblatt, stülpt es um und setzt es auf das erstere. Zieht man jetzt rasch die Scheidewand weg, so verhindert der Luftdruck das Ausfließen von Wasser an der Gränze und wir haben so eine Säule von Wasser über einer solchen von Salzlösung, beide scharf von einander getrennt (das Experiment gab uns wiederholt spiegelnde Trennungsflächen). Diefes ist der Anfangszustand; die Gränzbedingungen sind die, daß an den beiden Enden des Doppelgefäßes zu keiner Zeit Salz austrete. Bestimmen wir hiernach analog wie vorhin die Constanten im allgemeinen Integral (6), so finden wir schließlich für die Concentration u an irgend einer Stelle x des Doppelgefäßes, wenn wir $h + h_1 = H$ setzen:

$$u = \frac{u_0 h_1}{H} - \frac{2u_0}{\pi} \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{1}{p} \cdot \sin \frac{p\pi}{H} h \cdot \cos \frac{p\pi}{H} x \cdot e^{-\left(\frac{p\pi}{H}\right)^2 kt}.$$

Treffen wir die Annahme: $h = h_1 = \frac{H}{2}$, wählen wir zwei gleich hohe Gefäße, so fallen alle Glieder mit geraden Werthen von p fort und der vorstehende Ausdruck geht über in:

$$u = \frac{u_0}{2} - \frac{2u_0}{\pi} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{(-1)^p}{2p+1} \cdot \cos \frac{2p+1}{H} \pi x \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{H} \pi\right)^2 kt} \quad (11).$$

Die Rechnung ergibt ferner, daß in dem Falle, wo wir drei Gefäße aufeinandersetzen, das unterste mit Salzlösung

von der Concentration u_0 , das zweite beiderseits offene mit Lösung von der Concentration $\frac{u_0}{2}$ und das oberste mit reinem Wasser gefüllt, oder wo wir in einem Gefäß diese dreierlei Flüssigkeiten, etwa nach Graham'scher Methode, übereinanderschichten, die Concentration u an irgend einer Stelle x , wenn alle drei Abtheilungen gleich hoch sind, gegeben ist durch:

$$u = \frac{u_0}{2} - \frac{\sqrt{3}u_0}{\pi} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} \cdot \cos \frac{\pi x}{H} - \frac{1}{5} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} \cdot \cos \frac{5\pi x}{H} + \frac{1}{7} e^{-\left(\frac{7\pi}{H}\right)^2 kt} \cdot \cos \frac{7\pi x}{H} - \frac{1}{11} e^{-\left(\frac{11\pi}{H}\right)^2 kt} \cdot \cos \frac{11\pi x}{H} + \dots \right\} \quad (12)$$

wenn H die Höhe des ganzen Gefäßes.

Nach der zweiten Methode wird nun die Concentration u an irgend einer Stelle unmittelbar bestimmt und zwar auf optischem Wege. Es wird nämlich in diesem Falle dem Gefäße die Gestalt eines dreiseitigen Prismas gegeben; lassen wir also einen Lichtstrahl horizontal durch dasselbe gehen und messen das Minimum der Ablenkung, welches er dabei erfährt, so läßt sich daraus nach der bekannten Weise auf das Brechungsverhältniß der Flüssigkeitsschicht schließen, durch welche der Lichtstrahl sich bewegt, und aus dem Brechungsverhältniß können wir sodann die Concentration der Salzlösung ableiten, da ja dasselbe von letzterer abhängt. Diefs setzt freilich voraus, daß man experimentell bestimmt habe, wie das Brechungsverhältniß mit der Concentration variire. Es ist das aber eine Untersuchung, die an und für sich, abgesehen von der Anwendung, viel Interesse darbietet.

Gesetzt, das Brechungsverhältniß sey uns als Function der Concentration bekannt, so können wir also durch Messung des ersteren an irgend einer Stelle x die Concentration u daselbst bestimmen. Es ist nun aber nicht gleichgültig, an welcher Stelle x wir diefs thun. Unser Zweck ist doch aus den Gleichungen (11) oder (12), nachdem wir die betreffenden Werthe von u oder x eingesetzt haben,

die Constante k zu finden; da indessen die unendlichen Reihen, wie die frühern, nicht summirbar sind, so ist das nur möglich, wenn wir alle Glieder derselben je neben dem ersten vernachlässigen dürfen. Beide Reihen convergiren sehr stark; der Fehler, den wir durch diese Vernachlässigung begehen, wird daher bedeutend kleiner seyn, wenn je das zweite Glied der Reihe von selbst fortfällt. Diefes tritt aber ein, wenn wir im ersteren Fall die Concentration u_i an der Stelle $x = \frac{H}{6}$, oder u_u an der Stelle $x = \frac{5H}{6}$ messen, und im Fall der Gleichung (12) findet es statt, wenn die Concentrationen an den Stellen: $x = \frac{H}{10}, \frac{3H}{10}, \frac{7H}{10}$ oder $\frac{9H}{10}$ bestimmt werden. Wir finden so:

$$u_i = \frac{u_0}{2} - \frac{u_0 \sqrt{3}}{\pi} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{5} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} + \dots \right\},$$

$$u_u = \frac{u_0}{2} + \frac{u_0 \sqrt{3}}{\pi} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{5} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} + \dots \right\}.$$

Für die Stelle: $x = \frac{H}{2}$ kommt im ersten Fall:

$$u_m = \frac{u_0}{2}.$$

Vernachlässigen wir das zweite und alle folgenden Glieder der vorstehenden Reihen und bezeichnen die entsprechenden Werthe von u_i und u_u gemessen zur Zeit $2t$ mit u'_i und u'_u , so erhalten wir durch Combination folgende Werthbestimmungen von k :

$$-k = \frac{H^2}{\pi^2 \cdot t} \left\{ \log \frac{2\sqrt{3}}{\pi} - \log \left(1 - 2 \frac{u_i}{u_0} \right) \right\}, \text{ oder}$$

$$k = \frac{H^2}{\pi^2 \cdot t} \log \frac{u_m - u_i}{u_m - u'_i}, \text{ oder } = \frac{H^2}{\pi^2 \cdot t} \log \frac{u_u - u_i}{u'_u - u'_i}.$$

Analoge, aber genauere Werthe von k ergibt der zweite Fall. — Da hier Verhältnisse von Concentrationen vorkommen, so möchte ich daran erinnern, dafs man kleine Unterschiede in den Brechungsverhältnissen zweier Sub-

stanzen nach einer Methode ermitteln kann, welche Arago zur Bestimmung des Unterschiedes der Brechungsverhältnisse von trockener und feuchter Luft, Neumann zur Messung derselben Differenz bei natürlichem und comprimirtem Gase benutzte. Denken wir uns nämlich das parallel-epipedisch gestaltete Gefäß an einer Seitenfläche mit Stanniol bekleidet und an den beiden zu vergleichenden Stellen zwei gleiche horizontale Spalten in letzteres eingeschnitten, so werden diese von einer entfernten leuchtenden Linie, welche parallel zu ihnen gerichtet ist, ein Diffractionsbild darbieten. Es stellt dasselbe farbige Fransen, durchzogen von einem Systeme schwarzer Linien, dar; dieses Liniensystem ist aber nach der Seite hin verrückt, wenn die Substanzen vor den beiden Spalten ungleiche Brechungsverhältnisse haben, und die Messung der Gröfse dieser Verrückung erlaubt die Differenz der letztern zu bestimmen.

Die Bemerkung, dafs das Brechungsverhältnifs mit der Concentration der Salzlösung variire, könnte vielleicht dazu führen, die Diffusionszustände durch das ganze Gefäß zu beliebiger Zeit zu fixiren. Der Gedanke dazu ist folgender. Vor einer weissen, von der Sonne beschienenen Wand hänge man einen schwarzen Pendelfaden auf und stelle in einiger Entfernung davon unser Doppelprisma, dahinter einen photographischen Apparat auf; wäre das Prisma mit durchweg gleichartiger Flüssigkeit gefüllt, so würde das photographische Bild des Pendelfadens eine gerade und zwar eine Verticallinie darstellen; unser ungleichförmiger Zustand dagegen wird eine gekrümmte Linie liefern, deren Krümmung sich von Stunde zu Stunde ändert. So hätten wir den Diffusionszustand durch Curven repräsentirt, und die Ausmessung derselben mit Mikrometer würde ebenfalls nach den vorigen Gleichungen die Bestimmung der Constanten k ermöglichen ¹⁾.

1) Auf den Gedanken zu dieser Methode bin ich durch meinen Freund Hrn. Paul Dubois geführt worden, indem derselbe einen Studiengenossen in Königsberg veranlafste, bei seinen Untersuchungen photographische Bilder gewisser Zustände zu entwerfen und diese dann auszumessen.

Bei der dritten Methode endlich ist das obere Prisma nicht mit einem festen Boden versehen, sondern durch eine aufgeschliffene Glasplatte verschließbar. In Durchbohrungen der letztern sitzen, mittelst Korkfutterale, dünne Glasröhren verschiedener Länge, welche an beiden Enden offen sind, am äußern aber durch irgend eine Vorrichtung (Quetschhahn oder dergleichen) luftdicht geschlossen werden können. Sie sind bis zu verschiedener, durch die Theorie noch näher zu bestimmenden Tiefe eingetaucht und haben einen solchen Durchmesser, daß beim Herausziehen aus einer Flüssigkeit, wenn sie dabei oben geschlossen sind, ihr ganzer Inhalt noch eben in ihnen verharret. Nachdem die Diffusion eine gemessene Zeit gedauert hat, wird die Deckplatte mit den oben geschlossenen Röhrchen schnell abgehoben, der Inhalt eines jeden derselben durch Oeffnen des Verschlusses in ein besonderes Gefäß entleert und der Salzgehalt bestimmt. Es ergibt sich leicht, wie hieraus die Constante k abzuleiten. Die im Röhrchen enthaltene Salzmenge Q_1 erhalten wir nämlich, wenn wir den Werth von u aus Gleichung (11), der die Concentration an irgend einer Stelle des Doppelgefäßes angiebt, mit dem Elementarvolumen $q_1 dx$ des Röhrchens multipliciren und sodann nach x die Summe nehmen von 0 bis h_1 , wenn q_1 der Querschnitt des Röhrchens, und h_1 die Tiefe, bis zu welcher es eintaucht; also:

$$Q_1 = \int_0^{h_1} q_1 u dx = \frac{u_0 q_1 h_1}{2}$$

$$= \frac{2u_0 q_1 H}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p+1)^2} \cdot \sin \frac{2p+1}{H} \pi h_1 \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{H} \pi\right)^2 kt}$$

Das zweite Glied der unendlichen Reihe verschwindet hier, wenn wir $h_1 = \frac{H}{3}$ oder $= \frac{2H}{3}$ annehmen. Das Röhrchen, das bis zur Tiefe $\frac{H}{3}$ eintaucht, wird daher die Salzmenge enthalten:

$$Q = u_0 q_1 H \left\{ \frac{1}{6} - \frac{\sqrt{3}}{\pi^2} \left[e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{7^2} e^{-\left(\frac{7\pi}{H}\right)^2 kt} + \dots \right] \right\} \quad (13),$$

wenn t die Zeit, zu welcher dasselbe herausgezogen wurde. Mit Vernachlässigung des zweiten und aller folgenden Glieder der Reihe, ist hieraus wieder k zu berechnen. Auch hier können wir eine grössere Genauigkeit erzielen, wenn wir im Anfang dreierlei Concentrationszustände im Diffusionsgefäß wählen, wie S. 228 angedeutet worden. — Diese letztere Methode möchte namentlich da mit Vortheil anzuwenden seyn, wo wir es mit der Diffusion von Salzgemengen zu thun haben, während die optische besonders zur genauen Prüfung der Richtigkeit unserer Hypothesen sich eignen würde.

Was die unvermeidlichen Fehler bei diesen Methoden anbelangt, so kann natürlich erst das Experiment genügenden Aufschluss darüber geben; unsere qualitativen Beobachtungen haben uns keine von Bedeutung aufgewiesen. Leider gestatteten es uns die Umstände bis anhin noch nicht, wirklich messende Untersuchungen nach den vorgeführten Methoden anzustellen; wir haben letztere dessenungeachtet hiermit zur Oeffentlichkeit gebracht, weil, sowohl Hr. Simmler als ich, vielleicht noch längere Zeit von der Prüfung derselben werden abgehalten werden, und eine vor Kurzem erschienene Arbeit uns gezeigt hat, bisher noch Andere auf diesem Gebiete thätig sind. Im Augustheft von Liebig und Kopp's *Annalen der Chemie und Pharmacie* (Bd. 99 S. 165) findet sich nämlich eine Abhandlung von Beilstein über denselben Gegenstand, die noch weitere Untersuchungen in Aussicht stellt. Er hat nach einer neuen Methode von Jolly messende Beobachtungen an zehn Salzen angestellt und giebt schliesslich die Verhältnisszahlen ihrer Diffusionsconstanten. Da seine Beobachtungen mit seiner Theorie nicht genau stimmen, so folgert Beilstein daraus, es möchte die Hypothese, nach welcher der Diffu-

sionsstrom dem Unterschied der Concentration zweier benachbarten Schichten proportional seyn soll, wohl nicht streng richtig seyn. Vielleicht liesse sich für diesen Mangel an Uebereinstimmung doch noch eine andere Ursache finden. Seine Beobachtungsmethode ist nämlich folgende. Eine oben durch einen eingeriebenen Glasstöpsel verschlossene, unten umgebogene und ungefähr 1^{mm} über der Umbiegungsstelle eben abgeschliffene Glasröhre wird mit der zu untersuchenden Salzlösung gefüllt (vgl. Fig. 11 *a* Taf. III) und hierauf in ein großes Gefäß mit reinem Wasser so eingesetzt, daß der abgeschliffene Rand horizontal ist und einige Linien unter dem äußern Niveau sich befindet. Damit glaubt Beilstein erreicht zu haben, daß im Gläschen eine mit der Zeit zwar abnehmende, aber doch im Zeitelement durchs ganze Gläschen gleichförmige Concentration stattfindet. Eine nähere Betrachtung zeigt indessen, daß die Diffusion im Gläschen einen andern Zustand hervorrufen muß, daß nämlich vom Rande bis zur Umbiegungsstelle eine viel verdünntere Lösung sich vorfindet als im längeren Schenkel der Röhre und hier eine weniger dichte Lösung als im umgebogenen Theil derselben, wo die Salzlösung gewissermaßen stagnirt (Fig. 11 *b* Taf. III). Da aber auf jener Voraussetzung die ganze Rechnung beruht, welche Beilstein seinen Versuchen zu Grunde legt, so kann diels zur Genüge den Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erklären. Diese Beurtheilung konnte ich um so weniger unterlassen, als Hr. Beilstein seiner Arbeit eine harte und, wie mir scheint, in einigen Punkten ungerechte Kritik der Verfahren von Fick und Graham vorausschickt. Er tadelt z. B. indirect, daß Fick den Diffusionsstrom mit dem Fourier'schen Wärmestrom verglichen und demgemäß dann Differentialgleichungen der Bewegung aufgestellt habe, indem er meint, man hätte auf einfachere Weise durch ein bloßes Raisonement zu denselben Resultaten gelangen können. Hätte Hr. Beilstein beachtet, daß Fick den Weg gebahnt hat, auch andere Fälle, wo ein bloßes Raisonement

nicht ausreicht, analytisch zu behandeln, so wäre er wahrscheinlich auch nicht dazu gekommen, beim Graham'schen Versuch den Umstand zu tadeln, daß das Gläschen nicht ganz, sondern bloß bis zum Halse mit Salzlösung gefüllt worden sey, der Discontinuität im Querschnitt dagegen gar nicht zu erwähnen, welche doch, wie wir gesehen haben, die Graham'schen Resultate zur Bestimmung der Constanten k untauglich macht.

IV. Ueber den Magnetismus der Stahlstäbe; von G. Wiedemann.

In neuester Zeit hat man sich vielfach bemüht, die näheren Verhältnisse der Magnetisirung des Stahles zu ergründen. Man hat gesucht, eine sichere Beziehung zwischen der Dicke von Stahlstäben und der Stärke des in ihnen zu erregenden Magnetismus zu finden, und die Vertheilung des letzteren in den Stäben genauer betrachtet. Durch die nähere Kenntniß des Einflusses der Gröfse des Stahles und der Art der Magnetisirung auf die Quantität des erzeugten Magnetismus ist man dahin gelangt, sehr kräftige Stahlmagnete herzustellen. Endlich hat in allerletzter Zeit Hr. L. Dufour interessante Thatsachen über die Abhängigkeit des Magnetismus der Stahlstäbe von der Temperatur aufgefunden.

Dennoch sind einige Punkte in diesem Felde noch nicht zur Genüge studirt worden, so z. B. das Verhalten der Stahlmagnete bei Umkehrung ihres Magnetismus, über welches Hr. Ritchie ¹⁾ eine vereinzelte Beobachtung gemacht hat.

Bei Gelegenheit einiger experimentellen Uebungen, die ich in letzter Zeit zu leiten hatte, versuchte ich, dieß Verhalten ein wenig näher zu erforschen, und sodann die Beob-

1) Diese Annalen Bd. XXIX, S. 467, 1833.