

3. Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwerthung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung; von Otto Wiener.

§ 1. Bahn eines Lichtstrahls in stetig veränderlichem Mittel.

Wenn ein Lichtstrahl ein durchsichtiges, einfach brechendes Mittel, bestehend aus einer Reihe planparalleler Schichten von endlicher Dicke und verschiedenem Brechungsvermögen durchsetzt, so wird er eine mehrfach gebrochene Linie beschreiben. Denkt man sich die Schichten der Einfachheit halber horizontal ausgebreitet, so bildet der Lichtstrahl mit der Verticalen an beliebiger Stelle einen Winkel, dessen Sinus dem Snellius'schen Brechungsgesetz zufolge mit dem Brechungsexponenten an derselben Stelle ein constantes Product erzeugt.

Folgen die Schichten bei verschwindender Dicke in unendlicher Anzahl aufeinander, während der Brechungsexponent gleichzeitig sich stetig ändert, so geht die Bahn des Lichtstrahls aus der mehrfach gebrochenen in eine stetig gekrümmte Linie über. Dieselbe wird im allgemeinen auf gleiche Weise durch das genannte Brechungsgesetz bestimmt sein.

Welche Bahn wird aber der Lichtstrahl beschreiben, wenn er in horizontaler Richtung in das stetig veränderliche Mittel eintritt, d. h. in einer Richtung, längs deren der Brechungsexponent unverändert bleibt? Man könnte vermuthen, dass er unabgelenkt die gegebene Richtung beibehält. Denn so würde er vollkommen dem Snellius'schen Brechungsgesetz genügen. Diese Vermuthung trifft aber keineswegs zu: Der Lichtstrahl krümmt sich sofort, indem er sich Schichten mit wachsenden Brechungsexponenten zuwendet. Ja die Krümmung ist bei horizontalem Eintritt am stärksten.

Wie klärt sich dieser Widerspruch auf? Das Snellius'sche Gesetz leitet sich aus dem Grundgesetz der Wellenbewegung, dem Huygens'schen Princip, ab; indess nur für den Fall homogener Mittel; im vorliegenden Fall aber schliesst dieses Princip einen geradlinigen Fortgang des Lichtstrahls aus.

Es seien $A A'$ (vgl. Fig. 1.) zwei Punkte der Wellenfläche des in horizontaler Richtung eintretenden Lichtstrahls. Sie bilden die Erschütterungscentren zweier mit verschiedener Geschwindigkeit c und c' sich ausbreitender Elementarwellen, welche für den Moment nach Ablauf eines kleinen Zeittheilchens durch die um A und A' gelegten Kreise dargestellt werden, deren Radien mit c und c' proportional sind.¹⁾ Nach diesem Zeittheilchen geht also die Wellenfläche durch die gemeinsame Berührende $B B'$. Der Schnitt M dieser Linie mit der Verticalen $A A'$ ist der Krümmungsmittelpunkt des Lichtstrahls. Sein Abstand von A , d. h. der Krümmungsradius r , ergibt sich aus der Aehnlichkeit der Dreiecke $A B M$ und $A C A'$. Wird

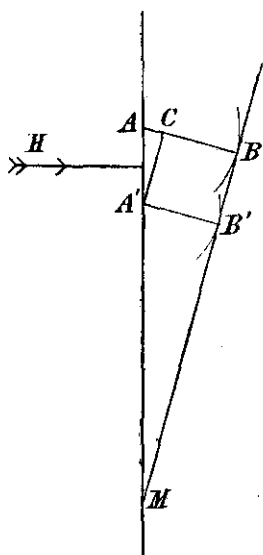


Fig. 1.

der Abstand $A A'$ mit dx , der Unterschied von c und c' mit dc bezeichnet, so folgt:

$$dx : r = dc : c.$$

Da die procentische Aenderung der Lichtgeschwindigkeit gleich derjenigen des Brechungsexponenten ist, d. h.:

$$dc : c = dn : n^2),$$

so ist auch:

$$dx : r = dn : n;$$

also $r = n : dn / dx$.

Wird das Gefälle des Brechungsexponenten dn / dx mit n' bezeichnet, so folgt für den Krümmungsradius des Lichtstrahls die einfache Beziehung:

$$(1) \quad r = \frac{n}{n'}.$$

Der Krümmungsradius eines Lichtstrahls, welcher horizontal in ein horizontal geschichtetes, längs der Verticalen stetig veränderliches Mittel eintritt, ist gleich dem Verhältniss des Brechungsexponenten zu dessen verticalem Gefälle an der Eintrittsstelle.

Die obige Ableitung gestattet die folgende allgemeinere Fassung des Satzes:

Der Krümmungsradius eines Lichtstrahls in stetig veränder-

1) Und welche im Vergleich zu $A A'$ unendlich klein zu denken sind.

2) In der Sprache der Differentialrechnung folgt aus $nc = c_0$ (Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum): $ndc + cdn = 0$, woraus sich bei Einführung der absoluten Werthe die obige Beziehung ergibt.

lichem Mittel ist in einem beliebigen Punkt gleich dem daselbst bestehenden Verhältniss des Brechungsexponenten zu dessen Gefälle, genommen in Richtung des durch ihn gehenden Krümmungsradius.

Das Gefälle in dieser Richtung ist gleich dem maximalen in verticaler Richtung mal dem Cosinus des durch die beiden Richtungen bestimmten Winkels w (vgl. Fig. 2.), oder mal dem Sinus des Einfallswinkels e zwischen Strahlrichtung und der Verticalen. Daher:

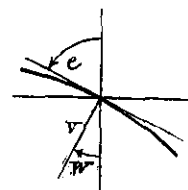


Fig. 2.

$$r = \frac{n}{n' \sin e},$$

wenn n' wieder das verticale Gefälle des Brechungsexponenten bezeichnet. Dabei ist die concave Seite der Krümmung stets der Richtung wachsender Brechungsexponenten zugewandt.

Vorstehendes Gesetz der Krümmung der Lichtstrahlen lässt sich zwar auch aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz ableiten, selbst für den Fall streifender Incidenz, indem man den gebrochenen Strahl berechnet; es ist hier aber auch ein unabgelenkter reflectirter denkbar, welcher beim Zurückgehen auf das Huygens'sche Princip ausgeschlossen erscheint.

Die Darstellung dieser Sachlage ist in keiner Weise neu, doch wohl wenig bekannt. Bevor ich daher zur Mittheilung meiner Versuche schreite, welche auf eine Darstellung sichtbarer Bahnen gekrümmter Lichtstrahlen und deren Verwerthung zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung abzielten, möchte ich von einigen Arbeiten über gekrümmte Strahlen berichten, deren Kenntniss nicht sehr verbreitet sein dürfte, zum Theil wegen der Art der Veröffentlichung nicht sein kann, die aber, wie ich glaube, von ausserordentlichem Interesse sind und deren eine die Veranlassung zur vorliegenden Arbeit war.

§ 2. Literatur über gekrümmte Strahlen.

Die Kenntniss von der Möglichkeit stetig gekrümmter Lichtstrahlen ist eine sehr alte, veranlasst durch das Studium der Strahlenbrechung in unserer Atmosphäre, welche ein Mittel veränderlicher körperlicher und somit auch optischer Dichte darstellt. Die von der Atmosphäre bewirkte Ablenkung des Lichtes der Gestirne oder irdischer Gegenstände, vorzüglich auch die durch besondere atmosphärische Zustände hervorge-

rufenen aussergewöhnlichen Erscheinungen der Luftspiegelung oder Fata Morgana waren an der Schwelle unseres Jahrhunderts Gegenstand vieler Untersuchungen, unter denen die von Monge, Wollaston, Laplace und Biot hervorragen.

Monge¹⁾ berichtet über eine Luftspiegelung in Aegypten, welche durch die vom heissen Boden erwärmte Luft verursacht war und den vor Durst schmach tenden Soldaten die Nähe einer spiegelnden Wasserfläche vortäuschte. Monge will die Erscheinung auf totale Reflexion an der erhitzten Luft zurückführen, trifft hiermit aber nicht das Wesen der Sache.

Diesem kommt Wollaston²⁾ schon viel näher, indem er annimmt, dass in einem stetig veränderlichen Mittel ein mit den Schichten parallel gerichteter Lichtstrahl auf die Seite der dichteren abgelenkt wird infolge deren grösserer brechenden, d. h. anziehenden Kraft, eine Annahme, die vom Standpunkt der damals vorherrschenden Emissionstheorie geboten erschien und ohne weiteres die geradlinige Fortpflanzung ausschloss.

Wollaston's Arbeit zeichnet sich aber vor allem durch die vielen schönen Experimente über gekrümmte Lichtstrahlen aus, denen gegenüber die später mitzutheilenden Versuche nur als Abänderungen erscheinen, die allerdings für die gewünschten Zwecke wesentlich waren. U. a. ahmt er durch Diffusionschichten zwischen verschiedenen Flüssigkeiten, z. B. zwischen Alkohol und Wasser oder zwischen Wasser und Syrup den Zustand der Atmosphäre nach und erhält auf diese Weise im ersten Fall unter, im zweiten über dem nahezu unabgelenkten Bild ein verkehrtes und ein noch stärker abgelenktes aufrechtes Bild eines hinter dem Diffusionsgefäss befindlichen Gegenstandes. Solche drei Bilder sind bei atmosphärischer Strahlenbrechung möglich, je nachdem bei ausreichend starkem Gefälle der Brechungsexponent der Luft nach oben oder unten zunimmt. Solche Bilder vermochte er auch willkürlich durch Anwendung heisser Körper oder kalter Dämpfe (von Aether, Alkohol, Wasser) in Luft auf mannigfache Weise zu erzeugen.

1) Monge, Sur le phénomène d'Optique connu sous le nom de mirage. Description de l'Égypte. I. 1799. (Citat nach J. Macé de Lépinay et A. Perot vgl. p. 114).

2) Wm. H. Wollaston, On Double Images caused by Atmospheric Refraction. Philosophical Transactions XC. p. 239. 1800; übersetzt in Gilberts Annalen der Physik 11. p. 1. 1802.

Laplace¹⁾ und Biot²⁾ behandeln den Gegenstand theoretisch vom Standpunkt der Emissionstheorie, ersterer für den dem Astronomen wichtigen Fall der normalen Strahlenbrechung, letzterer für die aussergewöhnlichen Verhältnisse bei Luftspiegelung. Dabei legt er meist die vereinfachende Annahme eines constanten Gefälles des durch den Ausdruck $n^2 - 1$ bestimmten Brechungsvermögens zu Grunde. Unter dieser Annahme muss der Lichtstrahl wie ein geworfener Körper die Bahn einer Parabel beschreiben.

Das obige Gesetz der Strahlenkrümmung fand ich zum erstenmal ausgesprochenermaassen bei Grunert³⁾, jedoch nur aus dem Brechungsgesetz abgeleitet. Der erste, welcher die sachgemässe Ableitung aus dem Huygens'schen Princip gab, dürfte Bravais⁴⁾ gewesen sein.

Aus der Krümmung der Lichtstrahlen in der Atmosphäre zog Kummer⁵⁾ eine äusserst merkwürdige Folgerung. Wäre diese Krümmung auf einem Himmelskörper nur stark genug, so müsste man von einem Punkte desselben die ganze Oberfläche, also auch die Rückseite übersehen können. Nach diesem Verhalten, d. h. je nachdem ein solcher Ueberblick ausgeschlossen oder möglich ist, unterscheidet Kummer zwei Arten von Himmelskörpern. Zu der letzteren müsste z. B. der Jupiter gehören, selbst wenn dessen Atmosphäre auch nur den zwanzigsten Theil so stark als die der Erde wäre. Macht man die Annahme, dass die Luftmassen sich wie die Gesamtmassen dieser Planeten verhalten, so müsste einem auf dem Jupiter befindlichen Beobachter dessen Oberfläche erscheinen

1) Laplace, Oeuvres complètes. 4. (Livre 10). p. 231. 1805.

2) Biot, Recherches sur les réfractions extraordinaires qui s'observent très-près de l'horizon. Paris, Mém. de l'Inst. 1809. p. 1—266. Im Auszug in Gilberts Annalen. 17. p. 237 u. p. 366. 1814.

3) Grunert, Ueber die atmosphärische, vorzüglich die terrestrische Refraction, und über Refractionscurven im Allgemeinen. Grunerts Archiv der Mathematik und Physik 10. p. 1. 1847.

4) Bravais, Explication, par le système des ondes, d'un cas remarquable de la réfraction de la lumière. Ann. de chim. et de phys. 3 Sér. XLVI. p. 492. 1856.

5) Kummer, Ueber atmosphärische Strahlenbrechung. Monatsberichte d. Kgl. Preuss. Ak. d. Wiss. zu Berlin. Aus dem Jahre 1860. p. 405.

„als eine concave Schale, deren Rand, als scheinbarer Horizont sich um $3^{\circ} 48'$ über den wahren Horizont erhebt“.

Noch interessantere und wichtigere Folgerungen hat neuerdings A. Schmidt¹⁾ aus dem Gesetze der Strahlenbrechung in einer Reihe schöner und anregender, leider nur theilweise schwer erreichbaren Abhandlungen gezogen. In der ersten gibt er, mit den Arbeiten von Grunert und Bravais unbekannt, eine Ableitung des Gesetzes der Strahlenkrümmung aus dem Huygens'schen Princip in einer elementar einfachen, ihm eigenthümlichen Weise, indem er ein Medium von constantem Gefälle der Lichtgeschwindigkeit der Betrachtung zu Grunde legt.

Die Erscheinungen der Luftspiegelung werden sodann mit elementaren mathematischen Mitteln unter vereinfachenden Voraussetzungen in anschaulicher Weise erklärt.

Den Schluss bildet der interessante, wenn auch sehr hypothetische Versuch, die Aberration des Fixsternlichtes ohne die Annahme eines freien Durchströmens des Aethers durch den bewegten Erdkörper zu erklären. Eine durch Aufstauung vor der Erde bewirkte Verdichtung des Aethers — die Möglichkeit einer solchen zugegeben — und die hinter derselben entstehende Verdünnung würde ein Gefälle des Brechungs-exponenten in Richtung der Erdbewegung erzeugen, infolge dessen ein von aussen ankommender Lichtstrahl eine scheinbare Ablenkung erfahren muss, die unter genau angegebenen Bedingungen dem beobachteten Betrag der Aberration gleichkommt.

In zwei weiteren Abhandlungen²⁾ wendet Schmidt die Gesetze der Refraction auf die Fortpflanzung der Erdbebenwellen an. Da es wahrscheinlich ist, dass die Elasticität der Erde mit der Tiefe zunimmt, und zwar in stärkerem Verhältniss als die Dichte, so ergibt sich daraus eine nach der Tiefe

1) Dr. A. Schmidt, Professor am Kgl. Realgymnasium in Stuttgart, Die cyclische Refraction. Programm des Kgl. Realgymnasiums in Stuttgart. 1878. Eine theilweise Inhaltsangabe der Abhandlung gab Schmidt in einer Notiz in der Zeitschr. für Math. und Phys. 24. p. 60. 1879, welche auch eine allgemeine Betrachtung über die Wellenfläche eines nicht homogenen isotropen Mediums enthält.

2) A. Schmidt, Ein Beitrag zur Dynamik der Erdbeben. Jahreshfte des Vereins für vaterl. Naturkunde in Württemberg. p. 248. 1888. Untersuchungen über zwei neuere Erdbeben, das schweizerische vom 7. Jan. 1889 u. das nordamerikan. v. 31. Aug. 1886. Ebd. p. 200. 1890.

wachsende Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erschütterungswellen und somit eine gekrümmte, nach oben concave Form der Stossstrahlen. Eine auf diese Annahme gegründete Berechnung der scheinbaren Ausbreitungsgeschwindigkeit der Erdbebenwellen an der Erdoberfläche stimmt mit den Beobachtungen besser überein als bei der Annahme constanter Fortpflanzungsgeschwindigkeit und gestattet gleichzeitig die Tiefe des Erdbebenherdes zu ermitteln.

Die bedeutendsten Folgerungen dürfte Schmidt in einer selbständig erschienenen Abhandlung „Die Strahlenbrechung auf der Sonne, ein geometrischer Beitrag zur Sonnenphysik“¹⁾ gezogen haben, welche die in einem Vortrag „Was folgt aus den neuesten Beobachtungen der Axendrehung der Sonne?“²⁾ ausgesprochenen Gedanken weiter ausführt. Die Abhandlung knüpft an die oben erwähnte von Kummer an, spricht aber das Eintheilungsprincip der beiden Arten von Himmelskörpern einfacher aus. Bei der ersten Art ist nämlich der Krümmungsradius r der Lichtstrahlen an der Oberfläche, wie bei der Erde, grösser, bei der zweiten kleiner als der Radius R des Himmelskörpers selbst.

Schmidt wirft die Frage auf, zu welcher Art die Sonne gehört. Vergleichsweise ist bei der Erde $r = 4,26 R$ (constante Temperatur von 0° C. vorausgesetzt). Nun ist der Sonnenradius aber 108 mal so gross als derjenige der Erde, also noch über 25 mal so gross als der Krümmungsradius der Lichtstrahlen auf der Erde. Die Sonne müsste demnach schon ein Himmelskörper zweiter Art sein, wenn der Zustand ihrer Atmosphäre auch nur demjenigen der unserigen gleiche in einer Höhe, wo die Luft 25 mal so verdünnt ist wie an der Erdoberfläche, umsomehr aber, da die Sonnenatmosphäre die unserige vermuthlich an Stärke bedeutend übertrifft und das Gefälle der Atmosphärendichte wegen der grösseren Anziehungskraft an der Sonnenoberfläche grösser ist als an der Erdoberfläche.

Diese Bemerkung klärt nun ein Räthsel auf, welches das Vorhandensein des scharfen Sonnenrandes uns stellte. Der Anschein lässt eine scharfe Grenze zwischen einem flüssigen

1) Stuttgart, Verlag von J. B. Metzler, 1891.

2) Jahreshefte des Vereins für vaterl. Naturkunde in Württ. Sitzg. v. 12. Febr. 1891.

Sonnenkörper und einer gasförmigen Atmosphäre vermuthen. Die hohe Temperatur auf der Sonne, die wohl die kritische Temperatur der meisten Stoffe übersteigt, macht es andererseits wahrscheinlich, dass ein Unterschied der Aggregatzustände nicht besteht, vielmehr die Dichte von aussen nach innen in stetiger Weise zunehmen muss. Woher rührt aber dann der scharfe Sonnenrand?

Schmidt zeigt, dass ein leuchtender Gasball von den Dimensionen der Sonne, dessen Dichte ohne Unstetigkeitsgrenze von aussen nach innen zunimmt, einen Anblick gleich dem der Sonne gewähren muss. Die scheinbare Grenze fällt zusammen mit derjenigen um das Gravitationscentrum gelegten Kugel, der äusseren kritischen Sphäre, deren Radius gleich dem Radius der tangential an ihrer Oberfläche verlaufenden Lichtstrahlen ist und deren oberflächliche Dichte derjenigen der Erdatmosphäre noch um bedeutendes nachsteht. Denn ein Sehstrahl, welcher diese Kugel nur unter kleinem Winkel schneidet, wird im Bogen zu Tiefen geführt, welche ein continuirliches Spectrum aussenden. Dass ein solches von einem glühenden Gas bei genügendem Druck ausgestrahlt werden kann, ist bekannt (vgl. Schluss der Anm. p. 113). Ein Sehstrahl aber, der eine nur wenig ausserhalb jener kritischen Sphäre liegende concentrische Kugel berührt, muss sich wieder vom Gasball entfernen, ohne stark leuchtende Schichten durchsetzt zu haben. Daher besteht eine scheinbare Grenze, wenngleich eine Unstetigkeitsgrenze der Dichte fehlt: *Der Sonnenrand ist eine optische Täuschung.*

Müsste nun aber nicht die Sonne bei starker Atmosphäre einen gefärbten Rand zeigen? Dieser Einwand ist hinfällig, da die an der Oberfläche jener kritischen Sphäre vorhandene geringe Gasdichte eine merkliche Dispersion ausschliesst. Dagegen wird die von innen nach aussen stattfindende bedeutende Helligkeitsabnahme der Sonnenscheibe verständlich.¹⁾

1) Dieser Punkt ist genauer untersucht in der einen von zwei zusammen veröffentlichten Arbeiten von H. Seeliger (Notiz über die Strahlenbrechung in der Atmosphäre; Ueber die Extinction des Lichtes in der Atmosphäre. Sitzungsber. d. kgl. bayer. Akad. d. Wiss. Math. phys. Klasse. 21. p. 239 u. 247. Sitzung v. 7. Nov. 1891), deren Inhalt sich mit den Schmidt'schen Darlegungen berührt. Seeliger berechnet aus den Vogel'schen Beobachtungen der Helligkeit der Sonnenscheibe in verschiedenen Abständen von ihrer Mitte und für verschiedene Farben

Ist die Strahlenbrechung auf der Sonne aber überhaupt beträchtlich, so muss sie einen grossen, bisher unterschätzten Einfluss ausüben auf die Beobachtungen der Vorgänge in den obersten Sonnenschichten. Schmidt sucht durch die Berücksichtigung derselben die scheinbaren Widersprüche in den Bestimmungen der Sonnenrotation aufzuklären. Den Einfluss auf die Erscheinungen der Protuberanzen dürfte er indess überschätzt haben.

Diese wichtigen Folgerungen aus dem Gesetze der Strahlenkrümmung beseitigen ein Hinderniss, welches bisher der Auffassung entgegenstand, dass *die Sonne im wesentlichen die Beschaffenheit eines leuchtenden Gasballes besitze, dessen Dichte ohne Unstetigkeit von aussen nach innen zunimmt*, womit natürlich über das Wesen des Zustandes der Materie in grossen Tiefen

eine ziemlich starke Dispersion für die Sonnenatmosphäre. Dieselbe müsste eine beträchtliche Verschiedenheit des scheinbaren Sonnendurchmessers für verschiedene Farben zur Folge haben, welche aber nach den Messungen von Auwers nicht besteht. Den scheinbaren Widerspruch sucht Seeliger durch Annahme einer totalen Reflexion des aus dem Sonneninnern kommenden Lichtes am Sonnenrand zu lösen. Diese Annahme entspricht indess, wie Kummer und Schmidt zeigten, wohl nicht genau dem Sachverhalt. Vielmehr werden die nahe horizontal aus dem Innern ausgehenden Strahlen, nicht weil sie eine thatsächliche Reflexion erleiden, sondern weil ihre gegen das Sonneninnere concave Krümmung stark genug ist, wieder nach diesem zurückgeführt und so am Austreten verhindert. Jene Art der Darstellung macht daher auch die Abhandlungen Seeliger's dem besonderen Gegenstand vorliegender Arbeit fernerstehend; deren grosses Interesse, besonders in obigem Zusammenhang, wird indess die Mittheilung an dieser Stelle rechtfertigen. Seeliger berechnet ferner auch die Extinctionscoefficienten der Sonnenatmosphäre, deren Kleinheit eine geringe Höhe der letzteren vermuthen lässt, wenigstens „insoweit sie als nicht leuchtendes, absorbirendes Medium in Frage kommt“. D. h. genauer, die diesen Messungen zu Grunde liegende innere Atmosphärengrenze ist eine Stelle, an der merklich ebensoviel Licht ausgestrahlt als von dem aus tieferen Schichten kommenden Licht absorbiert wird. Sie braucht also nicht eine Grenze des gasförmigen Aggregatzustandes zu sein, da nach Frankland (On the Combustion of Hydrogen and Carbonic Oxide in Oxygen under great pressure. Phil. Mag. (4) 36. p. 309. 1868) Wasserstoff bereits unter 10 Atmosphären Druck ein sehr helles continuirliches Spectrum auszusenden vermag (vgl. auch Wüllner, Ueber die Spectra einiger Gase bei hohem Druck, Pogg. Ann. 137.; sie braucht vor allem nicht eine Grenze irgend welcher physischer Unstetigkeit zu sein.

der Sonne bei gewaltigen Drucken und Temperaturen nichts gesagt sein kann. Sie schaffen ferner Bahn für die Anwendung der interessanten Ritter'schen „Untersuchungen über die Constitution gasförmiger Weltkörper“.¹⁾

Die letztgenannte Arbeit von Schmidt war es, welche mir von der ganzen besprochenen Literatur zuerst in die Hände fiel. Sie bildete den Gegenstand eines Referates im hiesigen physikalischen Colloquium und erregte in mir den Wunsch, die gekrümmte Bahn eines Strahles sichtbar vor Augen zu führen. So entstanden noch vor meinem Bekanntwerden mit Wollaston's Arbeit die folgenden Versuche, die schon im Februar 1892 vor einem grösseren Kreise in der hiesigen naturwissenschaftlichen Gesellschaft gezeigt wurden.

Als auch schon ein Theil der daran sich anschliessenden Diffusionsversuche angestellt war, erschien im Septemberheft der *Ann. de chim. et de phys.* (6. sér. A. XXVII. p. 94. 1892) eine Arbeit von J. Macé de Lépinay und A. Perot, betitelt „*Contribution à l'étude du mirage*“, welche sich der gleichen Mittel zur Darstellung der gekrümmten Lichtstrahlen bedienen wie ich. Ihr Versuch wird noch erwähnt werden. Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist die genaue Erforschung der Luftspiegelung. Dazu haben sie experimentell die kaustische Linie des durch einen Punkt gehenden Lichtstrahlenbüschels in einer Diffusionsschicht ermittelt und mit ihrer Hülfe die Erscheinungen der Luftspiegelung mit einer bisher noch nicht erreichten Genauigkeit erklärt.

Die Verfasser erwähnen auch (p. 111), dass sie die genaue Aufnahme eines gekrümmten Lichtstrahles gemacht haben, um zu sehen, ob dieselbe zum Studium der Diffusionsgesetze verwendbar sei. Die im folgenden mitgetheilte neue Methode zur Bestimmung der Constanten der Diffusion und Wärmeleitung geht unmittelbarer zu Werke und weicht von dem durch diese Physiker versuchten Wege gänzlich ab.

§ 3. Darstellung sichtbarer Bahnen gekrümmter Lichtstrahlen.

Es lag nahe, den gekrümmten Weg eines Lichtstrahles in der Diffusionsschicht zweier verschiedenen Flüssigkeiten

1) Ritter, *Wied. Ann.* 1878—1889; Zusammenfassungen in *Exner's Rep.* 20. p. 379. 1884 und „*Naturforscher*“ Jahrg. 17. Nr. 28—31. 1884.

durch eine fluorescirende Substanz, z. B. Fluorescin oder Magdalaroth (Naphtalinroth) sichtbar zu machen.

Dazu schienen wegen ihres sehr verschiedenen Brechungsvermögens Alkohol und Schwefelkohlenstoff besonders geeignet. Als Diffusionsgefäss diente ein Leybold'scher Glaskasten von 10 cm Höhe und Länge und von 1 cm Breite. Der fluorescirende Alkohol wurde zuerst eingegossen und dann durch ein fein ausgezogenes Glasrohr der Schwefelkohlenstoff darunter geschichtet. Dieser besitzt Eigenfluorescenz, die durch Zusatz weniger Tropfen fluorescirenden Alkohols verstärkt werden kann. Will man nicht warten, bis sich die Diffusionsschicht von selbst genügend verbreitert hat, so kann man durch vorsichtiges geeignetes Rühren an der Grenze der Flüssigkeiten ein auf kurzer Strecke annähernd gleichförmiges Gefälle der Concentration und somit des Brechungsexponenten herstellen.

Schickt man nun ober- oder unterhalb der Diffusionsschicht ein durch horizontalen Spalt gehendes paralleles Lichtbündel von Sonnen- oder electricischem Licht der Länge nach durch das Gefäss, so erkennt man den durch Fluorescenz sichtbar gemachten geradlinigen Gang der Lichtstrahlen (Fig. 3, p. 116). Treten dieselben aber innerhalb des Diffusionsgebietes ein, so werden sie in deutlichem Bogen nach unten abgelenkt.

Hier könnte man indess einwenden, dass die Ablenkung des Strahles durch eine, wenn auch kaum merkliche, schon vor Eintritt vorhandene Abweichung seiner Richtung von der Horizontalen begründet sei. Dem zu begegnen, sende man den Strahl schwach geneigt von unten ins Diffusionsgebiet (vgl. Fig. 4). Dann neigt er sich im aufsteigenden Bogen immer mehr der Horizontalen zu, die er aber sofort wieder verlässt, um einen zweiten, dem ersten symmetrischen, absteigenden Bogen zu beschreiben.

Der Bogen ist nach unten concav, weil Schwefelkohlenstoff einen grösseren Brechungsexponenten besitzt als Alkohol. Die concave Seite müsste nach oben gewandt sein, wenn der leichteren Flüssigkeit der grössere Brechungsexponent zukäme. Auf der Suche nach zwei geeigneten Flüssigkeiten, die dieser Bedingung bei ausreichender Differenz der Brechungsexponenten sowie diejenige der Mischbarkeit erfüllten, wurde mir von Hrn. Wüllner Chloroform und Schwefelkohlenstoff empfohlen. Die

Dichten dieser Flüssigkeiten sind bei 20°C. bezüglich 1,49 und 1,26; ihre Brechungsexponenten bei derselben Temperatur für die *D*-Linie 1,45 und 1,63. Die den obigen entsprechenden, mit diesen Flüssigkeiten ausgeführten Versuche sind in den Fig. 5 und 6 dargestellt.

Bahn eines Lichtstrahles

im Diffusionsgebiet verschiedener Flüssigkeiten, durch Fluorescenz sichtbar gemacht; $\frac{1}{4}$ natürlicher Grösse.

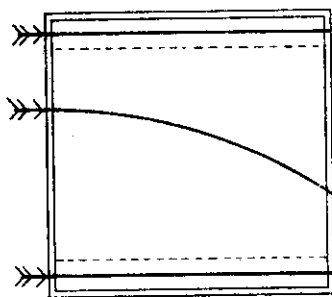


Fig. 3.

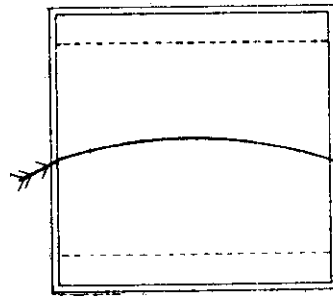


Fig. 4.

Alkohol.
Diffusionsgebiet.
Schwefelkohlenstoff.

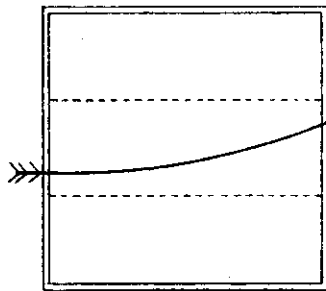


Fig. 5.

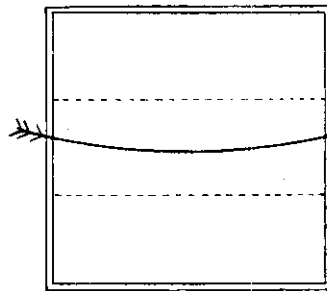


Fig. 6.

Schwefelkohlenstoff.
Diffusionsgebiet.
Chloroform.

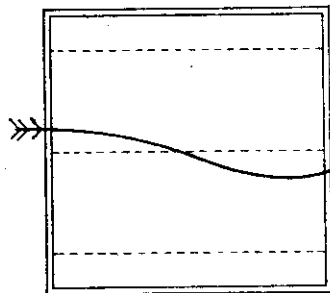


Fig. 7.

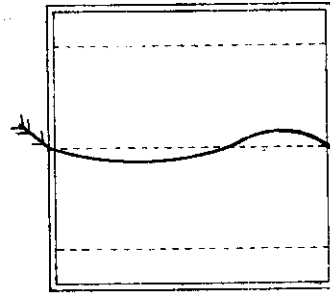


Fig. 8.

Alkohol.
Diffusionsgebiet
Alkohol - Schwefelkohlenstoff.
Diffusionsgebiet.
Schwefelkohlenstoff - Chloroform.
Chloroform.

Versuch von Macé de Lépinay und Perot
ca. $\frac{1}{10}$ natürlicher Grösse.

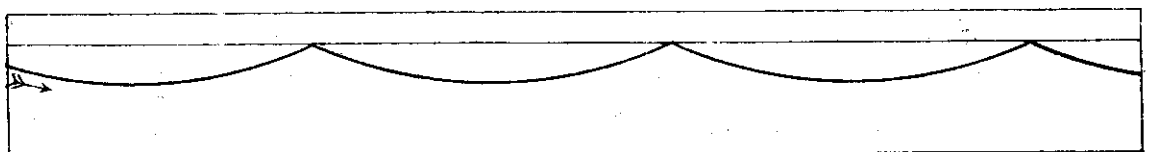


Fig. 9.

Es schien lohnend die drei Flüssigkeiten Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform in dem nämlichen Gefäss über einander zu schichten. Ein Lichtstrahl musste dann zwischen den beiden ersten Flüssigkeiten seine concave Seite unten, zwischen den beiden letzten oben haben. Auf diese Weise entstehen Curven mit Wendepunkt, wie sie in den Fig. 7 und 8 wiedergegeben sind.

Die Curven wurden nach der Natur auf Pauspapier, das an eine Seitenwand des Diffusionsgefässes geheftet war, aufgenommen und in vierfach verkleinertem Maassstab anbei nachgebildet.

Fig. 9 stellt die hübsche Form dar, welche Macé de Lépinay und Perot (vgl. p. 114) ihrem Versuch gegeben haben. Sie bedienen sich eines 1 m langen, 15 cm hohen Glastroges, in welchem Alkohol und Wasser gegeneinander diffundiren. Der Lichtstrahl erleidet, an die Oberfläche des Alkohols gelangt, totale Reflexion und setzt seinen Weg in weiteren Bögen fort.

Das Gesetz der Strahlenkrümmung, d. i. die in § 1 abgeleitete Beziehung $r = n / n'$ liesse sich nun prüfen, wenn der Brechungsexponent n und dessen Gefälle n' in der durchstrahlten Schicht bekannt wäre. In Ermangelung dessen findet man leicht wenigstens eine obere Grenze für den Radius r der Strahlenkrümmung, wenn man die Höhe des Diffusionsgebietes a , d. h. den Abstand der dasselbe begrenzenden Stellen aufsucht, an denen der Lichtstrahl noch unabgelenkt bleibt. Nimmt man zwischen diesen Stellen gleichförmiges Gefälle an und bezeichnet mit $n_2 - n_1$ den Unterschied der Brechungsexponenten der beiden reinen Flüssigkeiten, so erhält man als mittleres Gefälle $n' = (n_2 - n_1) / a$ und als mittleren Brechungsexponenten $n = (n_2 + n_1) / 2$ und daraus einen mittleren Krümmungsradius $r = a(n_2 + n_1) / 2(n_2 - n_1)$. Dieser Werth bildet gleichzeitig für den Radius der Strahlenkrümmung in der Mitte der Diffusionsschicht, wo das Gefälle thatsächlich am grössten sein wird, eine obere Grenze. So war bei Fig. 4 $a = 7,8$ cm, für Schwefelkohlenstoff $n_2 = 1,63$, für Alkohol $n_1 = 1,36$, also $r = (1,50 / 0,27) \cdot 7,8 = 43$ cm die obere Grenze, während die unmittelbare Beobachtung einen in der That noch kleineren Krümmungsradius von ca. 15 cm ergab. Eine genauere experimentelle Bestätigung der Beziehung ergibt sich aus später folgenden andersartigen Messungen.

§ 4. Bilder der durch ein Diffusionsgefäss gesehenen Gegenstände.

Das Gefälle des Brechungsexponenten bei obigen Flüssigkeiten genügt, um selbst den in Richtung der Dickenausdehnung des Gefässes eintretenden, also nur eine Schicht von 1 cm Stärke durchsetzenden Lichtstrahlen eine merkliche Ablenkung zu ertheilen und so eine der Luftspiegelung ähnliche Erscheinung zu erzeugen, wie sie bei den oben besprochenen Versuchen von Wollaston beschrieben wurde. Ich füge hier nur noch hinzu, dass man bei dem Diffusionsgefäss mit den drei Flüssigkeiten Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol fünf Bilder erhalten kann, nämlich zu beiden Seiten des am

wenigsten abgelenkten Bildes erst je ein verkehrtes und dann noch zwei, am stärksten abgelenkte, aufrechte Bilder.

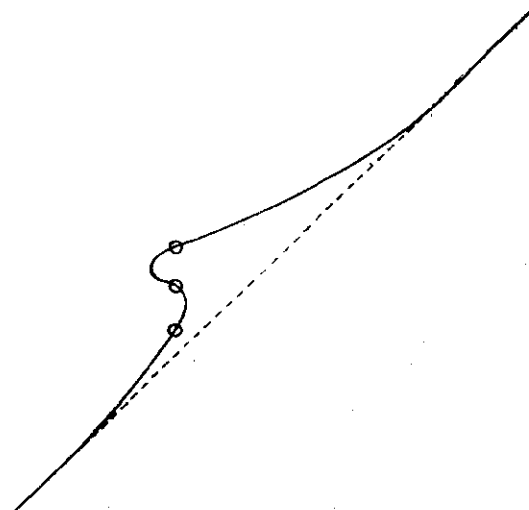


Fig. 10.

Auf die merkwürdige Verzer- rung von Linien, die man durch das Diffusionsgefäss betrachtet, machte mich gelegentlich des Vor- zeigens eines der obigen Versuche im physikalischen Colloquium zu Strassburg Hr. F. Kohlrausch aufmerksam. Um den Versuch auf eine einfache Form zu bringen spannte ich einen schwarzen Faden,

der in der Mitte eine weisse Perle trug, unter 45° gegen die Horizontale geneigt auf und betrachtete ihn durch das Diffusionsgefäss mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol; der Faden erscheint dann verzerrt wie die in Fig. 10 ausgezogene Linie mit drei Bildern der Perle.

Nun hatte ich schon bei den ersten oben erwähnten Ver- suchen daran gedacht, die Fragestellung umzukehren und durch gekrümmte Lichtstrahlen die Diffusion zu untersuchen. Die genaue Ausmessung des Weges des Lichtstrahls schien mir dazu aber kein einfacher Weg zu sein; der Versuch mit dem Faden schon eher. Auch Wollaston, bei dem ich diesen Versuch gleichfalls später beschrieben fand, hält ihn für schicklich den Zustand irgend eines zu untersuchenden Mediums zu prüfen.

Gleichwohl fand er kein Mittel, wie er selbst angibt, das Gesetz des Dichtigkeitsverlaufes im Diffusionsgefäss zu bestimmen. In der That kann die Beziehung, welche zwischen dem Dichtigkeitsgefälle und der Lage der Bilder bei dem Faden-Versuch keine einfache sein, da auf einer gewissen Strecke jeder Punkt des Fadens drei Bilder erzeugt. Der Versuch bedurfte daher einer weiteren Vereinfachung.

Ehe ich indess die neue Methode zur Untersuchung der Diffusion mittheile (§ 6), habe ich noch andere früher benutzte optische Methoden kurz zu besprechen, bei denen die Krümmung der Lichtstrahlen die Rolle einer Fehlerquelle spielte.

§ 5. Bisher angewandte optische Beobachtungsmethoden der Diffusion.¹⁾

Die eine Art optischer Methoden bestand in der Beobachtung der Drehung, welche die Polarisationssebene des durch einen Diffusionstrog mit planparallelen Wänden horizontal durchtretenden Lichtstrahls erfuhr; sie wurde von Hoppe-Seyler²⁾ und Voit³⁾ angewandt.

Die andere Art beruhte auf der Brechung des Lichtes in einem prismatischen Diffusionsgefäss. Wild und Simmler⁴⁾ schlugen vor auf diese Weise unmittelbar den Brechungsexponenten der verschiedenen Schichten zu bestimmen. Dieses Verfahren wurde in sinnreicher Weise nach Kundts Angabe von Johannisjanz⁵⁾ dahin abgeändert, dass ein solches Diffusionsprisma in einen weiteren planparallelen Trog gestellt wurde, der eine Lösung der zu untersuchenden Substanz von geeigneter Concentration enthielt. Die Stelle, an welcher im Diffusionsprisma gleiche Concentration wie aussen im Trog herrschte, sollte dann daran erkannt werden, dass sie das Bild eines vertical aufgehängten, durch Prisma und Trog betrachteten Fadens unabgelenkt liess.

1) Eine ausführliche Besprechung früher angewandter Diffusionsmethoden findet man im Lehrbuch der allgem. Chemie v. W. Ostwald, 1. p. 674. 2. Aufl. 1891.

2) Hoppe-Seyler, Medic. chem. Untersuchungen, Berlin 1866.

3) Voit, Pogg. Ann. 130. p. 227 u. 393. 1867.

4) Wild u. Simmler, Pogg. Ann. 100. p. 217. 1857.

5) Johannisjanz, Wied. Ann. 2. p. 24. 1877.

electrischen Lampe und lässt durch eine Convexlinse (C) von etwa 17 cm Brennweite sein Bild auf einem 5—7 m entfernten Schirm (Sm) entstehen. Schaltete man nun in einiger (vgl. § 8) Entfernung vor diesem ein Diffusionsgefäss (Dg) von 1—2,5 cm innerer Dicke ein, so dass dessen grösste Seitenfläche von 10 cm im Quadrat sich nahe senkrecht den einfallenden Lichtstrahlen entgegenstellt, so wurde das Spaltbild zu einer Curve verzerrt, welche *Diffusionscurve* heissen möge. Dieselbe besitzt an den Stellen grösster Ablenkung bei Anwendung weissen Lichtes deutliche Dispersion, welche durch ein vor den Spalt gestelltes rothes Glas genügend aufgehoben werden kann.

Oben und unten, wo sich die übereinandergeschichteten Flüssigkeiten noch unvermischt erhalten haben, erfahren die Lichtstrahlen keine Ablenkung. Im Diffusionsgebiet aber werden sie, wie oben gezeigt, umbogen und müssen daher eine Ablenkung erfahren, die der folgenden Ableitung gemäss dem Gefälle des Brechungs-exponenten an der durchstrahlten Stelle proportional ist, abgesehen von einer sehr kleinen Correction.

Der Lichtstrahl trete im Punkte A (vgl. Fig. 12) in das Diffusionsgefäss von der innen gemessenen Dicke δ ein, beschreibe einen Bogen vom Radius r mit dem Krümmungsmittelpunkt in M und treffe dabei unter dem Einfallswinkel α_1 im Punkte B gegen die zweite Wand des Gefässes, welches er unter dem Austrittswinkel α_2 in Luft verlasse um in P auf dem Schirm anzulangen. Unabgelenkt hätte er diesen in S erreicht, sodass $SP = z$ der Betrag der Ablenkung ist. Ferner sei a der optische Weg (d. h. Summe der durch die jeweiligen Brechungs-exponenten dividirten geometrischen Abstände) zwischen S und dem auf AS in der Mitte des Gefässes liegenden Punkte D , d. i. auch der geometrische Abstand zwischen S und dem Schnittpunkt D' der Linien AS und PB , d. h. SD' . Die

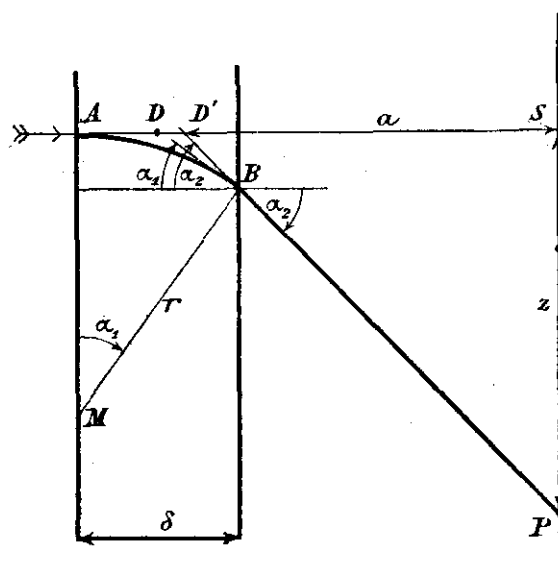


Fig. 12.

Winkel α_1 und α_2 seien so klein, dass man sie selbst statt ihrer Sinus oder ihrer Tangenten in die Rechnung einführen darf. Dann ist

$$z = a \cdot \alpha_2;$$

α_2 ist durch den Brechungsexponenten n der Flüssigkeit bei B bestimmt:

$$\alpha_2 = n \cdot \alpha_1;$$

α_1 ist gleich dem Winkel AMB , daher:

$$\alpha_1 = \delta : r.$$

r endlich berechnet sich nach der in § 1 gegebenen Formel:

$$r = n / n',$$

wobei n' (dn/dx) das verticale Gefälle des Brechungsexponenten in der durchstrahlten Schicht bedeutet. Setzt man die Grössen der Reihe nach ein, so ergibt sich:

$$z = a n \delta : n / n',$$

oder

$$(2) \quad z = a \delta n'.$$

d. h. der Schnittpunkt eines horizontalen Lichtstrahls mit einem ihm senkrecht entgegengestellten Schirm erfährt durch ein in den Weg gesetztes Diffusionsgefäss mit zum Schirm parallelen Wänden eine Senkung (z), welche gleich dem Product ist aus dem verticalen Gefälle des Brechungsexponenten (n') an der durchstrahlten Stelle, der Dicke des Diffusionsgefässes (δ) und dem optischen Abstand (a) des Schirmes von der Mitte des Diffusionsgefässes.

Die obige Ableitung macht einige vereinfachende Voraussetzungen. Die Dicke der Gefässwand wird bei Bestimmung des optischen Abstandes a berücksichtigt. Die Verschiedenheit des Brechungsexponenten beim Ein- und Austritt des Lichtstrahls (Punkte A und B Fig. 12), sowie die Abweichung der Tangente und des Sinus vom Winkel wird in erster Linie durch eine Correction berücksichtigt, für welche ich als Factor von z in obiger Gleichung fand:

$$\left[1 - \left(\frac{z}{a} \right)^2 \frac{2n^2 + 1}{4n^2} \right],$$

welcher für $z/a = 1/10$ noch nicht 1 Proc. und z. B. bei verdünnten wässerigen Lösungen ($n = 4/3$) erst etwa für $z/a = 1/25$ ein pro Mille von 1 abweicht. Endlich bleibt die Formel auch

ohne weiteres bei den kleinen Abweichungen der Strahlenrichtung von der Horizontalen, wie sie unter den angegebenen Versuchsbedingungen vorkommen, anwendbar.

Das Gefälle n' gilt genau genommen für den Punkt in der Mitte des vom Lichtstrahl beschriebenen Bogens. Derselbe liegt unter dem Punkte D des unabgelenkt gedachten Lichtstrahl um einen Betrag $\xi = z \cdot \delta / 8 n a$, welcher leicht unter 0,1 mm gehalten werden kann und in den meisten Fällen nicht in Betracht kommt. Für gewöhnlich wird man also n' auf den Punkt D beziehen dürfen.

Somit ist bereits die physikalische Bedeutung einer Ordinate z der Diffusionscurve ermittelt, d. h. des Abstandes einer ihrer Punkte P von dem vertical darüber liegenden S des unabgelenkten Spaltbildes (Fig. 11 und 13). Sie bedeutet, von einer Constanten abgesehen, das verticale Gefälle des Brechungsexponenten n' in einem Punkte D des Diffusionsgefäßes, welcher in der Mitte desselben auf dem unabgelenkten Strahl gelegen ist.

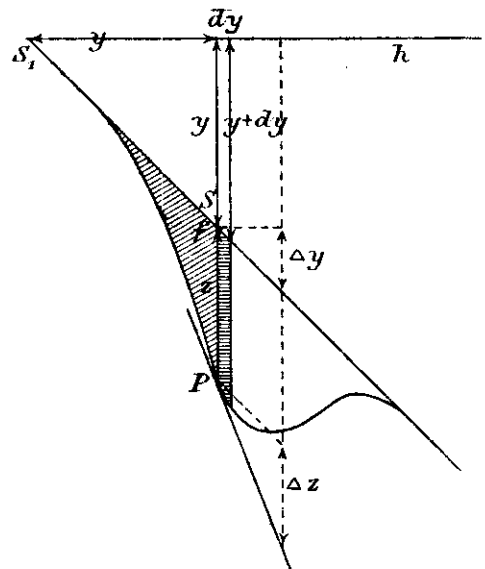


Fig. 13.

Um die Höhenlage von D angeben zu können, bezeichne man mit x dessen Abstand von dem oberen Ende des Diffusionsgefäßes. Der entsprechende Abstand des Punktes S von der Projection h der obersten horizontalen Mittellinie des Gefäßes auf den Schirm aus dem Centrum der Projectionslinse (C Fig. 11) sei y . y ist dann die Projection von x aus C . Bezeichnet man also mit e_1 den Abstand der Linse vom Schirm, mit e_2 den von der Mittelebene des Diffusionsgefäßes und mit η das Verhältniss dieser Abstände, so ist:

$$\eta = e_2 / e_1 = x / y .$$

Auch die Tangente der Diffusionscurve in P besitzt eine wichtige Bedeutung. Sie bestimmt die Aenderung von z mit y , d. h. $dz / dy = \Delta z / \Delta y$ (s. Fig. 13), das ist auch:

$$\frac{dz}{dx} \cdot \frac{dx}{dy} = \eta \frac{dz}{dx} .$$

Nun ist aber $z = a \delta n'$, also:

$$\frac{dz}{dy} = z' = \eta a \delta \frac{dn'}{dx} = \eta a \delta \frac{d^2 n}{dx^2} = \eta a \delta n''$$

d. h.:

$$(3) \quad z' = \eta a \delta n''.$$

D. h. die Lage der Tangente bestimmt den zweiten Differentialquotient des Brechungsexponenten mit der Höhe im Diffusionsgefäss, oder die Aenderung dessen Gefälles mit der Höhe, eine Grösse, die man als *Krümmung des Gefälles* bezeichnen könnte.

Der erste und zweite Differentialquotient von n lässt sich also aus der Diffusionscurve unmittelbar entnehmen. Wie verhält es sich mit dem Brechungsexponenten selbst? Derselbe muss sich durch eine Integration ergeben. Multiplicirt man

$$z = a \delta n' = a \delta \frac{dn}{dy} \frac{dy}{dx} = \frac{a \cdot \delta}{\eta} \frac{dn}{dy}$$

mit dy , so erhält man eine mit dn proportionale Grösse $z dy$. Diese ist aber gleich dem Flächenstück zwischen Diffusionscurve und unabgelenktem Spaltbild, das seitlich durch die zu y und $(y + dy)$ gehörigen Ordinaten begrenzt wird (horizontal schraffirter Streifen der Fig. 13). Denn bei der Lage des Spaltes unter 45° gegen die Horizontale besitzt dieses die Breite dy .¹⁾

Die Gesamtzunahme des Brechungsexponenten vom höchsten Punkt D_1 (Fig. 11) im Diffusionsgefäss bis D ist also proportional der Summe in gleicher Weise gebildeter Flächenstücke zwischen S_1 und S (s. Fig. 13) oder proportional der durch Spaltbild, Diffusionscurve und die Ordinate z begrenzten Fläche (schräg schraffirt in Fig. 13).

Sei diese Fläche = f , sei ferner n_1 der Brechungsexponent in D_1 , und n derjenige in D , so ist:

$$n - n_1 = \int_{n_1}^n dn = \int_0^y \frac{dn}{dy} dy = \eta \int_0^y n' dy = \frac{\eta}{a \cdot \delta} \int_0^y z dy = \frac{\eta}{a \cdot \delta} f,$$

also:

$$(4) \quad n = n_1 + \frac{\eta}{a \delta} f.$$

1) Bei Abweichung des Spaltes von dieser Lage ist eine Correction erforderlich, welche bei den mitzutheilenden Versuchen nicht unterlassen wurde.

Integriert man über die ganze Fläche F zwischen Diffusionscurve und unabgelenktem Spaltbild, welche die *Diffusionsfläche* heissen möge, und bezeichnet den Brechungsexponenten der unteren Flüssigkeit, wo sie noch unvermischt, mit n_2 , so ist:

$$(4a) \quad n_2 - n_1 = \frac{\eta}{a \delta} F.$$

Diese Formel gab die Möglichkeit an die Hand die Richtigkeit der bisherigen Entwicklungen, insbesondere auch das Gesetz der Strahlenkrümmung experimentell zu prüfen und zu bestätigen. Dieselbe verlangt insbesondere, dass die ganze Diffusionsfläche unabhängig von ihrer sich allmählich ändernden Gestalt constant bleiben muss, so lange die Diffusion noch nicht in merklicher Weise bis zu den Enden des Gefässes vorgeschritten ist.

Der wesentliche Inhalt dieses § sei noch einmal kurz zusammengestellt, zunächst durch die Formeln:

$$(4) \quad n = n_1 + \frac{\eta}{a \cdot \delta} \cdot f$$

$$(4a) \quad n_2 - n_1 = \frac{\eta}{a \cdot \delta} \cdot F$$

$$(2) \quad n' = \frac{dn}{dx} = \frac{1}{a \cdot \delta} \cdot z$$

$$(3) \quad n'' = \frac{d^2 n}{dx^2} = \frac{1}{\eta \cdot a \cdot \delta} \frac{dz}{dy} = \frac{1}{\eta \cdot a \cdot \delta} \cdot z'$$

Hier bedeutet:

n der Brechungsexponent in einem Punkte D des Diffusionsgefässes im Abstände

x von der oberen Grenzfläche desselben;

n' das verticale Gefälle des Brechungsexponenten in D ;

n'' die Krümmung dieses Gefälles in verticaler Richtung;

n_1, n_2 die Brechungsexponenten der unvermischten Flüssigkeiten an der oberen und unteren Grenze des Gefässes;

η das Verhältniss der optischen Wege von der Projectionslinse bis zur Mitte des Diffusionsgefässes und bis zum Schirm;

a der optische Weg von der Mitte des Diffusionsgefässes bis zum Schirm;

δ die Dicke des Diffusionsgefässes, innen gemessen;

z die durch den Diffusionszustand bewirkte Ablenkung des

Schnittpunktes des durch D gehenden Lichtstrahles mit dem Schirm (vgl. Fig. 11), eine Ordinate der Diffusionscurve;

y die Projection von x auf den Schirm aus dem Mittelpunkte der Projectionslinse (vgl. Fig. 11);

F die ganze Diffusionsfläche, d. h. die ganze zwischen unabgelenktem Spaltbild und Diffusionscurve eingeschlossene Fläche;

f das durch die Ordinate z ausgeschnittene, nach oben (links, in Fig. 13) liegende Stück der Diffusionsfläche.

Der Unterschied der Brechungsexponenten der zur Diffusion gelangenden Flüssigkeiten ist der Diffusionsfläche, d. h. der zwischen Diffusionscurve und unabgelenktem Spaltbild liegenden Fläche proportional.

Für einen beliebigen Punkt D im Diffusionsgefäß berechnet sich der Brechungsexponent aus einem Stück der Diffusionsfläche, das durch die zu D gehörige Ordinate z der Diffusionscurve (vgl. Fig. 11) abgegrenzt wird; der erste Differentialquotient des Brechungsexponenten mit der Höhe oder das Gefälle desselben aus der Ordinate z selbst; der zweite Differentialquotient oder die Krümmung des Gefälles aus der Lage der Tangente an die Diffusionscurve in dem zu D gehörigen Punkte (P Fig. 11).

§ 7. Beeinflusst die Capillarität die Richtung der durch das Diffusionsgefäß tretenden Strahlen?

Man findet mehrfach den Gedanken ausgesprochen¹⁾, dass die Capillarität in einem Diffusionsgefäß eine merkliche Rolle spielt. Die Capillarconstante aneinander grenzender Schichten ist verschieden; es kann daher die Grenzfläche derselben nicht eben, sie muss an den Gefäßwänden gekrümmt sein. Erstreckt sich diese Krümmung weit in das Innere des Gefäßes? Beeinflusst sie in merklicher Weise die Richtung des durchtretenden Lichtstrahls?

Zur Beantwortung dieser Fragen bedenke man, dass die Capillarkräfte sich nur auf eine sehr kleine Entfernung erstrecken, welche nach Quincke jedenfalls unter einem Hunderttausendel Centimeter bleibt.

Während nun bei einer durch Luft begrenzten Flüssigkeit ein Punkt unter Zurücklegung einer solchen Strecke aus dem

1) Z. B. bei Johannsjanz l. c. p. 45.

Innern der Flüssigkeit in das Innere der Luft gelangen kann, so findet im Diffusionsgefäß dabei nur eine äusserst geringe Aenderung in der Beschaffenheit der Flüssigkeit statt. Die Capillarconstante zweier um 0,00001 cm von einander ab- stehenden Schichten kann nur sehr wenig verschieden, die capillare Steighöhe nur sehr klein sein. Thatsächlich beobachtete Quincke¹⁾ selbst bei so wenig mischbaren Flüssig- keiten wie Wasser und Oel eine mit der Zeit abnehmende relative Capillarconstante und fand diejenige in jedem Verhält- niss mischbarer Flüssigkeiten gleich Null.

Gleichwohl möge der kleine Betrag der Lichtbrechung, der durch die Capillarwirkung zweier um 0,00001 cm von ein- ander entfernten Schichten denkbar ist, überschlagen werden. Die Neigung der Schichtengrenze in unsichtbarer Entfernung von den Gefässwänden gegen die Horizontale mag sich vom Winkel 0° bis 90° in kleinem Bogen ändern und eine mittlere Neigung von 45° der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Der Lichtstrahl hat eine Grenzfläche solcher Neigung zweimal zu durchsetzen, beim Ein- und Austritt; dieselben schliessen unter- einander einen Winkel von 90° ein. Man kann also so rechnen, als ob der Lichtstrahl ein rechtwinkeliges Prisma zu durch- setzen hätte, dessen Brechungsexponent von dem der Umgebung soviel abweicht als zwei Punkte im Diffusionsgefäß von einem verticalen Abstand gleich 0,00001 cm.

Dieser Unterschied Δn ist gleich $0,00001 n'$, wenn der Nenner von $n' = dn/dx$ in Centimeter angegeben wird. Der gesuchte kleine Ablenkungswinkel α des Lichtstrahls ergibt sich dann aus der Formel:

$$\frac{n + \Delta n}{n} = \frac{\sin\left(\frac{90 + \alpha}{2}\right)}{\sin\frac{90}{2}} = 1 + \frac{\alpha}{2}.$$

Also

$$\alpha = \frac{2 \Delta n}{n} = 0,00002 \frac{n'}{n}.$$

Da $n/n' = r$ (Formel 1, § 1, p. 106) der Krümmungsradius des Lichtstrahls im Diffusionsgefäß selbst in dem oben be-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. 1870. (Vgl. p. 18, 20 u. 28).

sprochenen extremen Fall der Diffusion von Alkohol gegen Schwefelkohlenstoff nicht unter 10 cm gefunden wurde, so wird α im allgemeinen nur einen Bruchtheil einer Secunde betragen.

Das Verhältniss der durch Capillarwirkung möglichen und durch die Strahlenkrümmung bewirkten, auf einem Schirme im Abstand a von der Mitte des Diffusionsgefässes beobachteten Ablenkungen ergibt sich nach Formel 2 (p. 122) gleich:

$$\frac{a \alpha}{z} = \frac{\alpha}{n' \delta} = \frac{0,00002}{n \cdot \delta}.$$

D. h. erst wenn man die Dicke des Diffusionsgefässes gleich 1/100 cm wählen würde, wäre ein durch Capillarität verursachter Fehler denkbar von etwa 1 pro Mille. Diese Dicke war bei den folgenden Versuchen nie unter 1 cm. Es konnte also die Capillarität keinen merklichen Einfluss auf die Beobachtungen ausüben. Einen experimentellen Beweis dafür wird die im folgenden Paragraph gegebene Bestätigung der Formel 4a (p. 125) liefern.

Woher rührt aber die irrige Ueberschätzung des Einflusses der Capillarität? Die unmittelbare Beobachtung lässt eine gekrümmte Grenze zweier übereinander geschichteten Flüssigkeiten erscheinen. Diese Erscheinung beruht indess auf einer optischen Täuschung. Denn wir setzen einen geradlinigen Gang der Lichtstrahlen voraus, welcher im Diffusionsgefäss nicht besteht. Man überzeugt sich leicht von der Täuschung, wenn man in einem länglichen schmalen Glastrog fluorescirenden Alkohol auf Schwefelkohlenstoff geschichtet hat. Von der grösseren Seitenfläche aus gesehen erscheint dann die Trennungsfläche gekrümmt, während man von der Schmalseite aus in unmittelbarer Nähe der Glaswand die völlige Ebenheit derselben erkennt. Die in's Innere gehende Trennungsfläche erscheint aber auch hier wie eine aufsteigende Brücke.

Schickt man in Richtung der Dickenerstreckung in ein schmales Gefäss ein horizontales durch einen Spalt erzeugtes schmales paralleles Lichtbündel, so erscheint dies in der fluorescirenden Flüssigkeit von oben gesehen als eine leuchtende nahezu horizontale Fläche, von der Schmalseite aus dagegen bei Alkohol und Schwefelkohlenstoff wie eine vom Beobachter aus ansteigende, bei Schwefelkohlenstoff und Chloroform da-

gegen wie eine absteigende Lichtbrücke, die meist gebogen ist und an der ursprünglichen Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten sich in die scheinbar capillar gekrümmte Trennungsfläche hineinlegt.

Diese Beobachtungen werden davon überzeugen, dass der Anblick einer gekrümmten Grenzfläche zweier gegen einander diffundirenden Flüssigkeiten nicht durch Capillarität, sondern durch den gekrümmten Weg der Lichtstrahlen verursacht ist und die eingangs dieses Paragraphen gestellten Fragen mit „Nein“ zu beantworten sind.

§ 8. **Versuche zur Bestätigung der zwischen dem Unterschied der Brechungsexponenten der unvermischten Flüssigkeiten und der Diffusionsfläche aufgestellten Beziehung (Formel 4a).**

Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen anfangs des § 6 beschrieben. Da es sich zunächst um orientirende Versuche handelte, wurden die Diffusionscurven aus freier Hand nachgezeichnet. Wo bei weissem Licht merkliche Dispersion auftrat wurde die orange Curve benutzt.

Ein Versuch — mit Kochsalzlösung und Wasser — erfuhr eine genauere Ausführung. Die Curven wurden auf einer Bromsilbergelatineplatte photographisch aufgenommen. Farbige Gläser und Flüssigkeiten ermöglichten dabei indess nicht die Erzielung eines scharfen Bildes. Daher musste spectral zerlegtes Licht angewandt werden. Ein geradsichtiges Prisma entwarf ein Spectrum auf der Ebene eines feinen Spaltes, welcher blaues Licht von der Wellenlänge $464 \mu\mu$ auswählte und dasselbe durch eine Linse und das nochmals mit einem spaltförmigen Diaphragma versehene Diffusionsgefäss nach der photographischen Platte sandte.

Die Auswerthung der Diffusionsfläche geschah bei den ersten Versuchen durch Construction. Die Fläche wurde in kleinere Stücke getheilt, deren krummlinige Begrenzung nur noch eine verhältnissmässig kleine Krümmung besass. Die krummlinige Begrenzungslinie wurde sodann durch eine sich möglichst anschmiegende Gerade ersetzt, welche dem Augennach mit den übrigen Grenzlinien die gleiche Fläche einschloss wie die krumme Linie. Da die so corrigirte Fläche von der Gesamtfläche nur einen kleinen Theil bildete, so war der Fehler dieses Verfahrens vermuthlich kleiner als der

bei der Aufzeichnung der Curve gemachte. Die gesammte Diffusionsfläche wurde also in dieser Weise in Dreiecke und Trapeze zerlegt, deren Inhalt leicht auszumessen war.

Bei den photographirten Curven wurden die verticalen Entfernungen der Curvenpunkte von dem unabgelenkten Spaltbild, das zum Schluss nach künstlicher, vollkommener Mischung der Flüssigkeiten gleichfalls aufgenommen war, in Intervallen von 1 mm, bei stärkerer Krümmung auch von 0,5 mm mit dem Kathetometer gemessen. Die horizontalen Verschiebungen der Platte wurden dabei mit einer Theilmaschine ausgeführt, an welcher dieselbe zu den Messungen befestigt war. Die so ermittelten Coordinaten dienten dann zur Bestimmung der Diffusionsfläche unter der Annahme, dass die von ihnen ausgeschnittenen Curvenstücke als geradlinig zu betrachten seien.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Messungen zur Prüfung der Formel 4a (p. 125):

$$n_2 - n_1 = \frac{\eta}{a \cdot \delta} \cdot F.$$

Die Diffusionsfläche wurde bei jedem Versuch aus verschiedenen Curven ermittelt (Spalte 5 der folgenden Tabelle) und daraus das Mittel genommen (Spalte 6). Die Brechungsexponenten der benutzten Flüssigkeiten wurden mit dem Abbe'schen Totalrefractometer gemessen, nur bei Kochsalzlösung aus der Interpolationsformel von Börner¹⁾ berechnet. λ gibt die Wellenlänge der benutzten Farbe, τ die Mitteltemperatur der Flüssigkeiten während der Beobachtungen an.

Die Einzelwerthe für F weichen bei den 3 ersten Versuchen um Beträge ab, die bei der primitiven Art der Messung nicht auffallend sind. Da die von oben nach unten gelesenen Zahlen jeweils Diffusionsflächen für zunehmende Zeiten (vgl. Fig. 14—16 p. 134 u. 135) entsprechen, so erkennt man das Fehlen systematischer Abweichungen. Die Einzelwerthe für die photographirten Curven stimmen besser untereinander überein. Die aus den Mittelwerthen von F berechneten und die beobachteten Werthe der Brechungsexponentenunterschiede in der 7. und 8. verticalen Spalte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Somit bestätigt sich die oben aufgestellte Beziehung.

1) Wüllner, Experimentalphysik, 2. p. 188. 4. Aufl. 1883.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Flüssigkeiten	η	a (cm)	δ (cm)	F (cm ²)	F Mittel	$\frac{\eta}{a \cdot \delta} F$	$n_2 - n_1$	λ ($\mu\mu$)	τ ($^{\circ} C$)
Alkohol-Schwefelkohlenstoff	0,941	30,9	1,027	9,12 9,03	} 9,07	0,269	0,265	589 (D)	20,3
Schwefelkohlenstoff-Chloroform	0,941	30,9	1,027	6,12 6,25 6,00 6,22	} 6,15	0,182	0,183	589 (D)	19,2
Wasser-Silbernitratl. (60 g AgNO ₃ 39,95 g H ₂ O)	0,925	50,8	1,027	6,33 5,89 5,93 6,27	} 6,10	0,108	0,112	656 (C)	17,8
Wasser-Kochsalzlös. Photogr. Curven (15 g Na Cl 100,05 g H ₂ O)	0,738	147,1	2,536	12,50 12,49 12,56 12,78	} 12,58	0,0249	0,0247	464	16,6

§ 9. Ermittlung der Diffusionsconstanten aus den Diffusionscurven auf graphischem Wege. — Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Concentration offenbart sich aus der gegenseitigen Lage der Diffusionscurven.

Die Differentialgleichung der Diffusion in einem Gefäss constanten Querschnitts lautet:

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

dabei bedeutet u die Concentration, d. h. die in der Volumeneinheit enthaltene Gewichtsmenge der einen Substanz, t die Zeit, x die Höhe im Diffusionsgefäss, k die Constante der Diffusion.

Bei vorliegender Beobachtungsmethode werden nun nicht die Functionen der Concentration sondern die des Brechungsexponenten ermittelt. Die Aenderungen der Concentration sind aber denjenigen des Brechungsexponenten nahezu, wenn auch nicht genau, proportional. Die Proportionalität trifft z. B. bei Kochsalz mit grösserer Genauigkeit zu als die Mischungsformel. Ich habe mich davon überzeugt, dass die Abweichungen vom Gesetze der Proportionalität sehr klein sind und bei orientierenden Versuchen unberücksichtigt bleiben durften. Setzt man also unter Benutzung zweier Constanten c_1 und c_2 :

$$u = c_1 + c_2 n,$$

so wird:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_2 \frac{\partial n}{\partial t},$$

und:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = c \frac{\partial^2 n}{\partial x^2};$$

und die Diffusionsgleichung geht über in:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \text{ 1)}$$

d. h. in eine Differentialgleichung, bei der die Concentration durch den Brechungsexponenten ersetzt ist.

Die Differentialquotienten dieser Gleichung lassen sich unmittelbar aus den Diffusionscurven entnehmen. Nach § 6 (p. 126) berechnet sich n aus einem Stück f der Diffusionsfläche, $\partial n / \partial t$ also aus der Zunahme desselben bei gleicher Grenzabscisse in der Zeiteinheit. $\partial^2 n / \partial x^2 = n''$ ergibt sich aus der Lage der Tangente an die Diffusionscurve an derselben Stelle und somit k als das Verhältniss dieser beiden Differentialquotienten.

Es war (Formel 4 p. 125):

$$n = n_1 + \frac{\eta}{a \cdot \delta} f,$$

also ist:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\eta}{a \cdot \delta} \frac{\partial f}{\partial t}$$

Ferner war (Formel 3 p. 125):

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{1}{\eta \alpha \delta} z';$$

also ist:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{k}{\eta^2} z'.$$

Sei das Stück der Diffusionsfläche für die Abscisse y (vgl. Fig. 13 p. 123) und für zwei verschiedene Zeiten t_1 und t_2 gleich f_1 und f_2 , so erhält man durch Integration:

1) Fasst man n als beliebige Function von u auf, so lautet die allgemeine Gleichung:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - k \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 \frac{\frac{\partial^2 n}{\partial u^2}}{\left(\frac{\partial n}{\partial u} \right)^2},$$

wobei im Falle $\partial n : \partial u$ nahezu constant, das letzte Glied die Rolle einer Correctionsgrösse spielt.

$$f_2 - f_1 = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial f}{\partial t} dt = \frac{k}{\eta^2} \int_{t_1}^{t_2} z' dt.$$

Zur Bestimmung von k ist also zunächst die Aufzeichnung zweier Diffusionscurven nöthig; dann ist $f_2 - f_1 = \Delta f$ der Zuwachs der Diffusionsfläche für die Abscisse y eine durch die beiden Diffusionscurven, das unabgelenkte Spaltbild und die zu y gehörige Ordinate abgegrenzte Fläche. Die letztere Grenze beschränkte sich bei den Versuchen meist auf einen Punkt, da als Abscisse meist die eines Schnittpunktes zweier Diffusionscurven gewählt wurde, wenn derselbe nicht zu nahe an dem Punkte grössten Gefälles lag (vgl. Fig. 14—16).

Ferner muss man zur Bestimmung von

$$\int_{t_1}^{t_2} z' dt$$

die Abhängigkeit der Neigung der Tangente für die Abscisse y von der Zeit kennen. Wählt man y geeignet so, dass sich diese Neigung in dem benutzten Zeitintervall wenig ändert, so genügt eine zwischenliegende Diffusionscurve, um graphisch das Integral zu ermitteln, indem man in einer Hülfscurve z' als Function von t aufträgt. Sei $\Delta t = t_2 - t_1$, und Z' der Mittelwerth von z' in dem betrachteten Intervall, d. h.:

$$Z' \Delta t = \int_{t_1}^{t_2} z' dt,$$

so ist

$$(5) \quad k = \eta^2 \frac{\Delta f}{Z' \Delta t}.$$

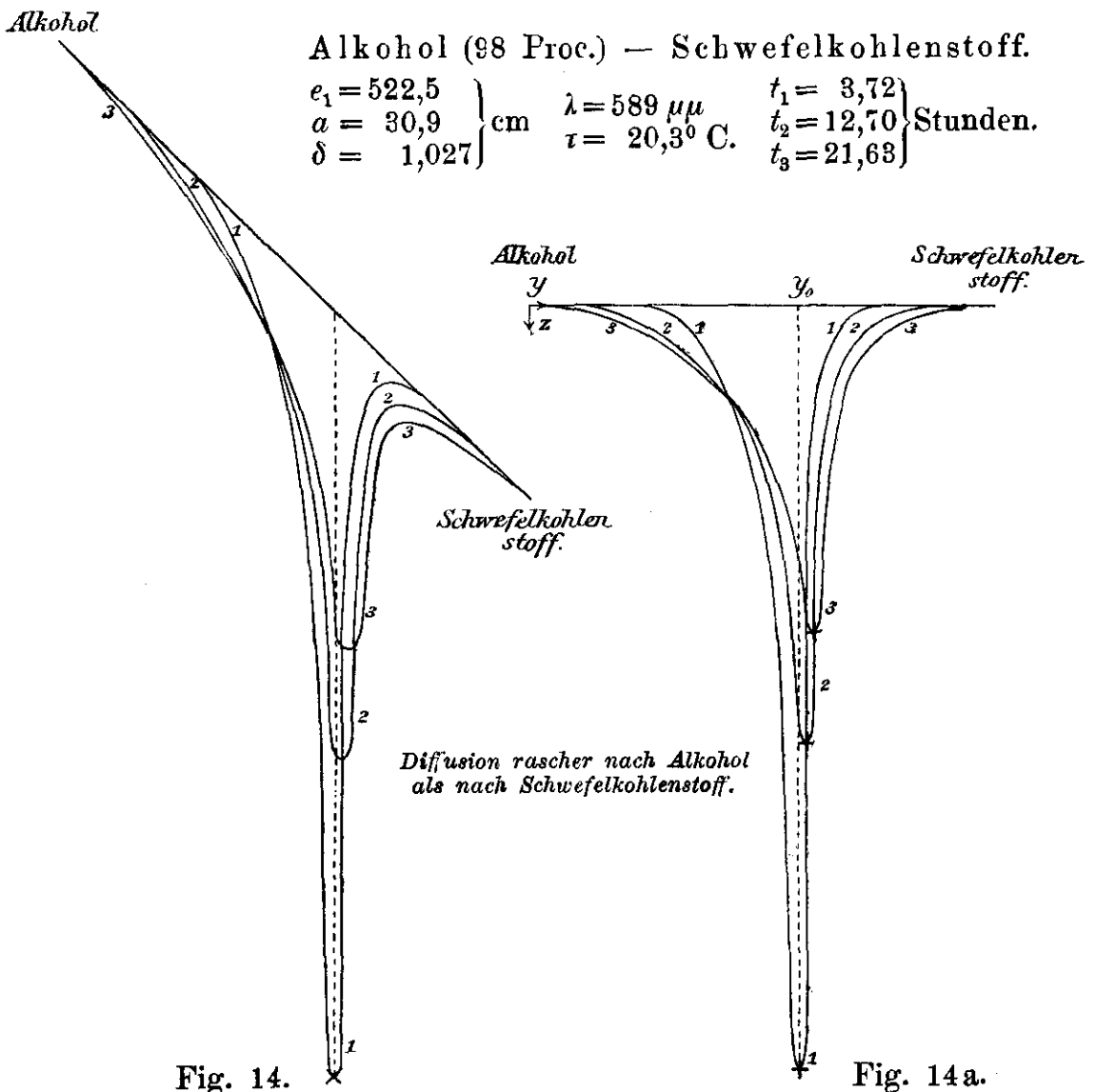
Die Dimension dieses Ausdrucks in demnach, wie es sein muss, $[l^2 / t]$. Im Folgenden sind, wie üblich, l in *cm*, t in *Ta*gen ausgedrückt. Vor der Mittheilung von Zahlen soll indess noch eine allgemeine Bemerkung Platz finden.

Gleich bei den ersten Versuchen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff fiel mir auf, dass die Stelle maximaler Ablenkung der Diffusionscurve nicht auf derselben Verticalen verblieb, sondern sich seitlich in Richtung wachsender Brechungsexponenten verschob, d. h. dass der Punkt maximalen Gefälles nicht in derselben Höhe im Diffusionsgefäss blieb, sondern nach unten sank, nach der Seite zunehmenden Schwefelkohlen-

stoff-Gehaltes der Flüssigkeit. Diese Verschiebung ist in Fig. 14 u. 14a zu sehen.

Abbildung des Diffusionsvorgangs durch die Aenderung der Diffusionscurven bei fortschreitender Diffusion.

Erklärung: Fig. 14, 15 u. 16 stellen Diffusionscurven dar in $\frac{1}{2}$ nat. Grösse für die Zeiten t nach Versuchsbeginn (Beginn des Eingiessens der schwereren Flüssigkeit unter die leichtere). Fig. 14a, 15a u. 16a sind aus den ersteren abgeleitet und auf ein rechtwinkeliges Coordinatensystem bezogen mit Abscissen y (vgl. 125 u. Fig. 13) proportional den Höhen im Diffusionsgefäss vom oberen Ende nach unten gemessen, und mit Ordinaten z proportional dem Gefälle des Brechungsexponenten. Die Punkte mit grössten z sind mit Kreuzchen bezeichnet. Es bedeutet e_1 Abstand der Projectionslinse vom Schirm, a Abstand der Mitte des Diffusionsgefässes vom Schirm, δ Dicke des Diffusionsgefässes, innen gemessen, λ Wellenlänge des benutzten Lichtes, τ mittlere Temperatur im Diffusionsgefäss, u Concentration (g in 10 cm³).



Wasser — Salzsäure II ($u=28,4$).

$$\left. \begin{array}{l} e_1 = 676,5 \\ a = 100,6 \\ \delta = 1,027 \end{array} \right\} \text{cm} \quad \left. \begin{array}{l} \lambda = 656 \mu\mu \\ \tau = 16,5^{\circ} \text{ C.} \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} t_1 = 0,48 \\ t_2 = 1,03 \\ t_3 = 2,02 \\ t_4 = 4,18 \end{array} \right\} \text{Stunden}$$

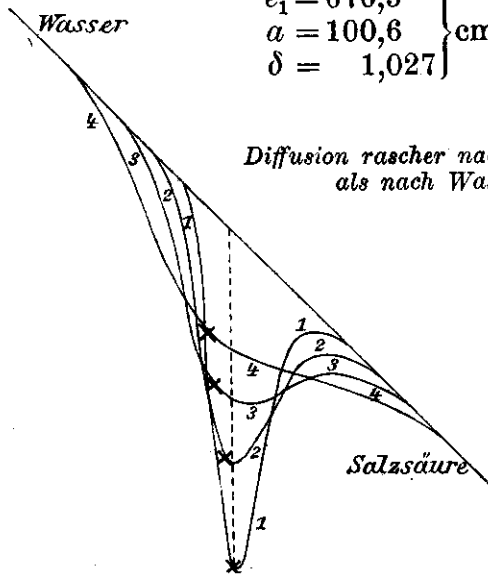


Fig. 15.

Diffusion rascher nach Salzsäure als nach Wasser.

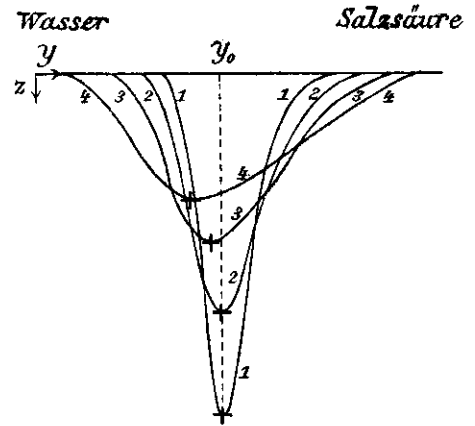


Fig. 15 a.

Ammoniak II ($u=25,2$) — Wasser.

$$\left. \begin{array}{l} e_1 = 677,2 \\ a = 150,5 \\ \delta = 2,536 \end{array} \right\} \text{cm} \quad \left. \begin{array}{l} \lambda = 656 \mu\mu \\ \tau = 17,1^{\circ} \text{ C.} \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} t_1 = 0,64 \\ t_2 = 1,45 \\ t_3 = 3,86 \\ t_4 = 13,66 \end{array} \right\} \text{Stunden}$$

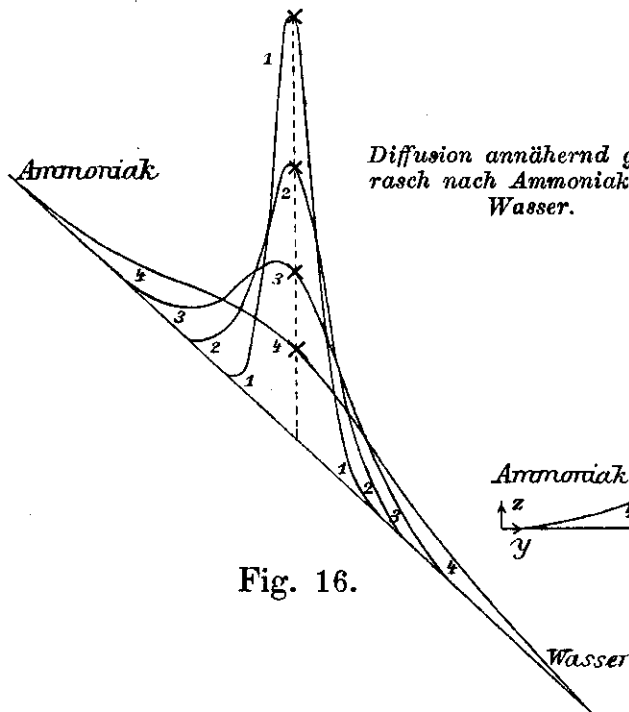


Fig. 16.

Diffusion annähernd gleich rasch nach Ammoniak und Wasser.

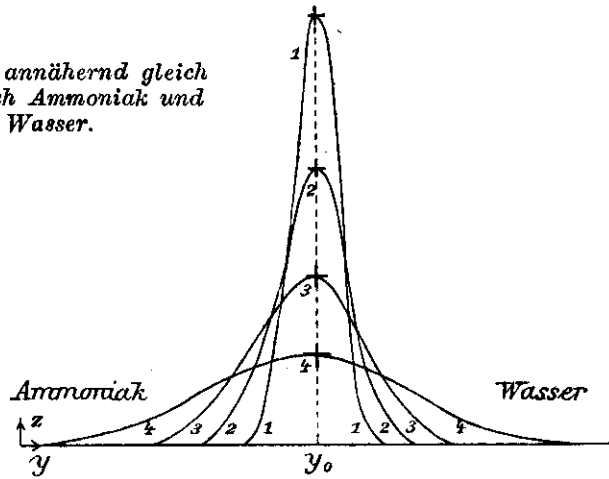


Fig. 16 a.

Diese Verschiebung des Punktes maximalen Gefälles wies darauf hin, dass sich die Diffusion nach verschiedenen Seiten mit verschiedener Geschwindigkeit vollzog. Denn bei gleicher Diffusionsgeschwindigkeit hätte sich die anfänglich schmale Diffusionsschicht zwischen den unvermischten Flüssigkeiten

symmetrisch nach beiden Seiten verbreiten und die Stelle maximalen Gefälles an ihrem Orte bleiben müssen. Wenn dagegen die Diffusion nach der einen Seite, welche die erste heißen möge, rascher erfolgt als nach der zweiten, so muss auch von dem Punkte des Maximalgefälles aus nach der ersten Seite hin der Ausgleich in dem Unterschied der Brechungsexponenten rascher von statten gehen als nach der zweiten. Da aber der Punkt mit Maximalgefälle ein solcher sein muss, zu dessen beiden Seiten in gleichen unendlich kleinen Abständen ein gleiches Gefälle besteht, so kann er ein solcher nicht bleiben, wenn das Gefälle nach der ersten Seite hin rascher abnimmt als nach der zweiten und muss sich nach der letzteren Seite hin verschieben,¹⁾ d. h. *der Punkt maximalen Gefälles muss nach der Seite wandern, nach welcher die Diffusion langsamer erfolgt.*

Um dieses Ergebniss zu prüfen, stellte ich Versuche mit drei wässerigen Lösungen an, welche nach Scheffer²⁾ eine beträchtliche Abnahme, beträchtliche Zunahme und annähernde Constanz des Diffusionscoefficienten bei wachsender Concentration ergaben. Das erste trifft bei salpetersaurem Silber, das zweite bei Salzsäure und das dritte bei Ammoniak zu. Betrachtet man bei dem Versuch mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff die erstere Flüssigkeit als das Lösungsmittel, so musste sich der Punkt des Maximalgefälles im ersten Fall wie bei Schwefelkohlenstoff im zweiten entgegengesetzt und im dritten überhaupt nicht verschieben. Diese Folgerung wurde durch die Beobachtungen bestätigt. Für den zweiten und dritten Fall ist dies aus den Fig. 15 u. 16 zu ersehen, welche einige Diffusionscurven für Salzsäure und Ammoniak gegen Wasser wiedergeben.

1) Diese Ueberlegung gilt nur für eine anfängliche symmetrische Vertheilung des Gefälles, um den Punkt maximalen Gefälles, wie man sie bei Uebereinanderschichtung der Flüssigkeiten annähernd erreichen kann. Würde man von vornherein nach Seite der abnehmenden Diffusionscoefficienten willkürlich eine bedeutend stärkere Abnahme des Gefälles als nach der anderen Seite hin herstellen, so würde man dadurch die Diffusion in Richtung abnehmender Diffusionscoefficienten beschleunigen und unter Umständen eine Verschiebung des Maximums in umgekehrtem Sinne wie oben bewirken können. Diesen Zusammenhang glaube ich bei einem Versuche über Wärme-Diffusion in Wasser beobachtet zu haben. Der obige Satz sammt seinen Einschränkungen lässt sich aus der erweiterten Diffusionsgleichung (§ 11) quantitativ erörtern.

2) Scheffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 390. 1888.

Eine weitere Bestätigung des Gesagten liefern die auf rechtwinklige Coordinaten bezogenen Diffusionscurven der Fig. 14 a, 15 a u. 16 a. *Die seitliche Ausbreitung ihrer beiden Curven-Aeste gestatten ein unmittelbares Urtheil über die verhältnissmässige Diffusionsgeschwindigkeit in beiden Richtungen.* Von der Abscisse y_0 des Punktes mit Maximalgefälle an gerechnet, welcher nahezu der Höhe der ursprünglichen Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten entspricht, erstrecken sich die Aeste jeweils derselben Diffusionscurve in Fig. 14 a gegen Alkohol zu weiter als gegen Schwefelkohlenstoff, in Fig. 15 a gegen Salzsäure zu weiter als gegen Wasser und in Fig. 16 a nahe gleich weit gegen Ammoniak zu wie gegen Wasser; ein Beweis dafür dass im ersten Falle die raschere Diffusion nach Alkohol, im zweiten nach Salzsäure, und im dritten Falle annähernd gleich rasche Diffusion nach Ammoniak wie Wasser erfolgt.

Während nun die Schnelligkeit, mit der sich die Diffusionscurven ändern, die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit erkennen lässt, verräth die Form und gegenseitige Lage derselben, ob in einer Richtung und in welcher die Geschwindigkeit der Diffusion überwiegt. Die Diffusionscurven entwerfen also ein getreues Bild des ganzen Diffusionsvorganges.

Eine quantitative Bestätigung erfahren die obigen Schlüsse durch die graphischen Bestimmungen der Diffusionsconstanten k (cm^2/Tag) für verschiedene Concentrationen u (Gewicht des gelösten Körpers in g in 100 cm^3 der Lösung), welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Die Genauigkeit der Bestimmungen ist natürlich bei den aus freier Hand nachgezeichneten Curven gering. Bei Na Cl wurde bei den grossen Unterschieden in der Concentration bei Versuch I in Uebereinstimmung mit dem Bild der Diffusionscurven und mit den Beobachtungen von Scheffer eine mit der Verdünnung wachsende Diffusionsgeschwindigkeit gefunden. Auffallend ist bei Ammoniakwasser das verhältnissmässig starke Ueberwiegen der Diffusionsgeschwindigkeit in der Richtung nach ersterem. Indess zeigt das Curvenbild eine Andeutung in diesem Sinne, wenn auch nur schwach. Die Unterschiede von k mit der Concentration wurden meist grösser gefunden als von Scheffer, zum Theil vielleicht in Folge der Fehler, zum Theil aber wohl auch, weil bei vorliegenden Beobachtun-

gen nicht verschieden concentrirte Lösungen gegen Wasser sondern gegen einander diffundiren. Wo Scheffer¹⁾ ausnahmsweise den letzteren Vorgang untersuchte, fand er auch grössere Abweichungen.

	τ^0 C.	u	k		τ^0 C.	u	k
Na Cl I	17,2	5	1,1	H Cl II ²⁾	16,5	3	2,8
		23	0,8				26
NH ₃ I	16,9	4	1,2	Ag NO ₃	17,8	4	1,1
		21	1,6				113
NH ₃ II	17,1	5	1,4	Na Cl II (photogr. Curven)	16,6	0,2	1,13
		20	1,9				12,6
H Cl I ²⁾	17,8	1	2,9				
		26	4,2				

Das graphische Verfahren scheint leider mehr geometrisches Interesse als Genauigkeit zu besitzen. Indessen ist wahrscheinlich, dass es zu einem viel genaueren ausgearbeitet werden kann, wenn photographirte Curven genau ausgemessen und die Neigung der Tangenten der Curven für eine geeignete Abscisse öfters durch eine passende Messvorrichtung bestimmt werden.

Eine grössere Genauigkeit wird von vornherein durch eine auf die Lösung der Differentialgleichung der Diffusion gegründete Methode an die Hand gegeben.

§ 10. Bestimmung der Diffusionsconstanten aus der Lösung der Differentialgleichung für Diffusion.

Ersetzt man in der Differentialgleichung der Diffusion die Concentration durch den ihr zukommenden Brechungsexponenten (vgl. p. 132), so erhält man:

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

unter der zunächst festzuhaltenden Bedingung, dass k eine auch von n unabhängige Constante ist.³⁾

1) Scheffer l. c. p. 398 Anm. 1.

2) Wegen der starken Aenderung von k mit der Concentration wurde hier noch das Glied $k (\partial u / \partial x)^2$ der verallgemeinerten Differentialgleichung (Form. 8 p. 143) bei der Rechnung berücksichtigt.

3) Der Einfluss der Veränderlichkeit von k auf die Berechnung des Mittelwerthes dieser Grösse wird im nächsten § besprochen und sich dabei für das hier eingeschlagene Verfahren als klein herausstellen.

Wählt man als Nullpunkt der x die ursprüngliche Grenze der übereinandergeschichteten Flüssigkeiten, so sind die Grenzbedingungen für $t = 0$:

$$n = n_1, \text{ für alle Werthe von } x < 0$$

$$n = n_2, \text{ „ „ „ „ „ } x > 0$$

Das Integral der Differentialgleichung ist dann:

$$n = n_2 - \frac{n_2 - n_1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi.$$

Für $t = 0$ und $x > 0$ wird der Werth des Integrals Null; für $t = 0$ und $x < 0$ wird er $\sqrt{\pi}$. Daher sind die Grenzbedingungen erfüllt; dass der Differentialgleichung genügt wird, erkennt man leicht.

Für das Folgende ist erforderlich der Werth von:

$$n' = \frac{dn}{dx} = \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi kt}} e^{-\frac{x^2}{4kt}}$$

und:

$$n'' = \frac{d^2n}{dx^2} = -\frac{n_2 - n_1}{4\sqrt{\pi k^3 t^3}} x e^{-\frac{x^2}{4kt}}.$$

Ersetzt man in der Gleichung für n' das x durch $\eta \cdot y = x$ (p. 123), so erhält man die Gleichung der auf rechtwinkelige Coordinaten bezogenen Diffusionscurven (Fig. 16a). Durch Vergleich der experimentell gefundenen Diffusionscurven mit dieser Gleichung erhält man also mannigfaltige Wege zur Bestimmung von k .

Der einfachste und zuverlässigste ist wohl der unter Benutzung des Maximalwerthes des Gefälles n' . Für das zugehörige x muss also sein $n'' = 0$, d. h. $x = 0$. Dann wird

$$n' = \frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi kt}},$$

also:

$$kt = \frac{(n_2 - n_1)^2}{4\pi} \frac{1}{n'^2}.$$

Nun war (Form. 2 p. 125):

$$n' = \frac{z}{a \cdot \delta}$$

und (Form. 4a p. 125):

$$n_2 - n_1 = \frac{\eta}{a \cdot \delta} F.$$

Also wird:

$$(6) \quad k t = \frac{\eta^2 F^2}{4 \pi} \frac{1}{z^2}.$$

Die Formel würde zur Bestimmung von k ausreichen, wenn man den Zeitpunkt $t = 0$, für den die Flüssigkeiten unvermischt aneinander stossen, kennen würde. Derselbe fällt aber nicht mit dem Beginn des Eingiessens der schwereren Flüssigkeit unter die leichtere zusammen, da hierbei eine kleine Mischung an der Grenze nicht zu vermeiden ist. Das theoretische $t = 0$ wird also vor dem Beginn des Eingiessens der schwereren Flüssigkeit liegen, was sich auch aus den mitzuteilenden Messungen ergibt.

Man wählt also am besten zwei Zeiten t_1 und t_2 mit den zugehörigen Werthen z_1 und z_2 ; dann ist:

$$k t_1 = \frac{\eta^2 F^2}{4 \pi} \frac{1}{z_1^2}; \quad k t_2 = \frac{\eta^2 F^2}{4 \pi} \frac{1}{z_2^2},$$

also:

$$(7) \quad k = \frac{\eta^2 F^2}{4 \pi (t_2 - t_1)} \frac{z_1^2 - z_2^2}{z_1^2 \cdot z_2^2}.$$

Die Bedeutung der Constanten dieser Gleichung ist auf p. 125 und 126 angegeben. Die Diffusionsfläche F lässt sich entweder unmittelbar aus den Curven entnehmen, wie das bei den folgenden Bestimmungen geschah, oder aus dem Unterschied der Brechungsexponenten der unvermischten Flüssigkeiten berechnen (vgl. § 8).

Als Beispiel möge ein Versuch dienen, bei welchem eine Kochsalzlösung (30 g Na Cl auf 200, 1 g H₂ O) gegen Wasser bei einer mittleren Temperatur von 16,6° C (die grösste Temperaturschwankung betrug 0,5° C.) diffundirte. Die Messungen wurden an den photographirten Diffusionscurven ausgeführt. Die Constanten waren $\eta = 0,738$; $F = 12,58 \text{ cm}^2$. Die maximalen Ablenkungen z wurden für 4 verschiedene Zeiten t gemessen, welche von dem Augenblick des Beginnes des Eingiessens der Kochsalzlösung an gerechnet in Stunden waren: $t_1 = 3,450$; $t_2 = 6,001$; $t_3 = 10,868$; $t_4 = 21,529$. Die zugehörigen Werthe von z waren in cm: $z_1 = 6,452$; $z_2 = 4,890$; $z_3 = 3,649$; $z_4 = 2,623$. Daraus ergibt sich nach (Form. 6 p. 140) unter Multiplication der rechten Seite mit 24, weil k in Ein-

heiten (cm^2/Tag) ausgedrückt ist: $kt_1 = 3,955$; $kt_2 = 6,884$; $kt_3 = 12,363$; $kt_4 = 23,927$ also:

$$k(t_2 - t_1) = 2,929; \quad k(t_3 - t_2) = 5,479; \quad k(t_4 - t_3) = 11,564;$$

$$k(t_4 - t_1) = 19,972.$$

Unter Benutzung der t' , deren Differenzen gleich denjenigen der t mit gleichem Index sind, erhält man 4 Werthe für k (cm^2/Tag) nämlich:

$$1,15; \quad 1,13; \quad 1,08; \quad 1,10.$$

Nimmt man den letzten Werth, der aus der grössten Zeitdifferenz abgeleitet ist, als Mittelwerth, so erhält man aus den Werthen kt die Zeiten selbst:

$$t_1 = 3,595^{\text{h}}; \quad t_2 = 6,258^{\text{h}}; \quad t_3 = 11,239^{\text{h}}; \quad t_4 = 21,752^{\text{h}}.$$

Die Unterschiede $t - t'$ sind dann der Reihe nach in Minuten:

$$9'; \quad 15'; \quad 22'; \quad 13'.$$

Diese Zahlen sollten die gleichen sein; ihr Unterschied ist indess im Vergleich zur Dauer des ganzen Versuches von nahezu einem Tag nicht bedeutend. Es ergibt sich also, dass der theoretische Zeitpunkt 0 des Diffusionsversuches, für welchen Wasser und Salzlösung unvermischt aneinandergrenzen, etwa eine Viertelstunde vor dem Einfüllen der Salzlösung stattfand. Einer solchen anfänglichen Diffusionsdauer ist die beim Einfüllen entstehende Mischung an der Grenze der Flüssigkeiten gleichwerthig.

Es folgt die Zusammenstellung der auf diesem Wege auch aus den gezeichneten Curven erhaltenen Werthe für k . Als Concentration u ist die mittlere, d. h. die Hälfte derjenigen der zum Versuch benutzten Lösung aufgeführt.

	τ °C.	u	k		τ °C.	u	k
Na Cl I	17,2	14	1,0	Na Cl II (phot. Curven)	16,6	7	1,10
NH ₃ I	16,9	13	1,6	Alkohol (98 ⁰ / ₁₀₀) – Schwefelkohlenstoff	20,3	—	1,9
NH ₃ II	17,1	13	1,7				
H Cl I	17,8	14	3,5	Schwefelkohlenstoff – Chloroform	19,2	—	2,1
H Cl II	16,5	14	3,4				
Ag NO ₃	17,8	58	0,50				

Die Werthe von k reihen sich in die für kleinste und grösste Concentrationen (p. 138) ziemlich gut ein. Auch stehen

sie mit den nach andern Methoden bisher gewonnenen nicht in Widerspruch. Eine unmittelbare Vergleichung ist schwer, weil die Aenderung von k mit Concentration und Temperatur noch nicht genügend bekannt ist. Zum Vergleich sei nur angeführt, dass für Kochsalz, bei dem die Angaben verschiedener Beobachter ziemlich gut übereinstimmen, Nernst¹⁾ als Mittel dieser Angaben für verdünnte Lösungen bei 18° C. findet $k = 1,10$, das mit dem aus den photographirten Curven gefundenen zufällig genau übereinstimmt, und dass Scheffer²⁾, welcher die Diffusion bei sehr wechselnden Concentrationen untersucht hat, bei Salzsäure zwischen 11° und 13° C. bei verschiedenen Concentrationen Werthe findet, die innerhalb 2,0 und 4,2 schwanken. Somit glaube ich auch durch die mitgetheilten, etwas primitiven Versuche gezeigt zu haben, dass die neue Diffusionsmethode brauchbar ist.

§ 11. Einfluss der Veränderlichkeit des Diffusionscoefficienten mit der Concentration auf die Berechnung der mittleren Diffusionsconstanten. — Die verallgemeinerte Differentialgleichung der Diffusion.

Die Benutzung des Integrals der Differentialgleichung der Diffusion setzt die Unabhängigkeit der Diffusionsconstanten k von der Concentration voraus. Da diese Unabhängigkeit nicht besteht und daher nur den Namen eines Diffusionscoefficienten verdient, so fragt es sich, welchen Fehler man begeht, wenn man zur Bestimmung von k für die beim maximalen Concentrationsgefälle herrschende Concentration gleichwohl jenes Integral benutzt.

Dazu ist die Aufstellung einer allgemeineren Differentialgleichung der Diffusion erforderlich, welche die Constanz von k nicht mehr voraussetzt.³⁾

Es ströme durch den Querschnitt 1 an der Stelle x des

1) Nernst, Zeitschr. für phys. Chemie. 2. p. 629. 1888.

2) Scheffer, Ebd. p. 398.

3) Nachträglich bemerkte ich, durch Hrn. Drecker aufmerksam gemacht, dass Hr. O. Wiedeburg in Wied. Ann. 41. p. 675. 1890, die verallgemeinerte Differentialgleichung der Diffusion bereits aufgestellt und eine näherungsweise Lösung derselben gegeben hat. Indess glaube ich bei der etwas abweichenden Form der Darstellung die folgende Ableitung nicht streichen zu sollen.

Diffusionsgefäßes in Richtung nach kleineren x in der Zeit 1 die Menge des Salzes:

$$m_x = k \frac{\partial u}{\partial x},$$

an der Stelle $x + dx$:

$$m_{(x+dx)} = k \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial \left(k \frac{\partial u}{\partial x} \right)}{\partial x} dx.$$

Dadurch tritt in einem Prisma vom Querschnitt 1 und der Höhe dx eine Vermehrung der Concentration Δu ein:

$$\Delta u = \frac{m_{(x+dx)} - m_x}{dx} = \frac{\partial \left(k \frac{\partial u}{\partial x} \right)}{\partial x},$$

und zwar in der Zeiteinheit; in der Zeit dt tritt also die Vermehrung $du = \Delta u dt$ ein d. h.:

$$du = \frac{\partial \left(k \frac{\partial u}{\partial x} \right)}{\partial x} dt,$$

oder:

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

differentiirt man aus, so erhält man als allgemeine Differentialgleichung der Diffusion:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial k}{\partial x} \cdot \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Nimmt man den einfachen Fall, dass k sich mit u proportional ändert und sind k_0 und \varkappa zwei neue Constanten, so kann man setzen:

$$k = k_0 + \varkappa u.$$

Die Diffusionsgleichung geht dann über in:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k_0 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \varkappa u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \varkappa \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2,$$

oder in:

$$(8) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \varkappa \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2.$$

Ersetzt man wieder die Concentration durch den Brechungs-exponenten, so wird:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \varkappa \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^2, \text{ wobei:}$$

$$k = k_0 + \varkappa (n - n_0).$$

Bei der einfachen Diffusionsgleichung fallen nun die Punkte, für welche das Gefälle ein maximales ist, d. h. $\partial^2 n / \partial x^2 = 0$, mit denjenigen, für welche n sich nicht mit der Zeit ändert, d. h. $\partial n / \partial t = 0$, zusammen. Im allgemeineren Fall trifft das nicht mehr zu; denn für $\partial n / \partial t = 0$ wird:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = - \frac{x}{k} \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^2.$$

Man wird also ein Urtheil erhalten über die Grösse des dadurch begangenen Fehlers, dass man das Integral der einfachen Diffusionsgleichung auch für den Fall veränderlicher k benutzt, wenn man das eine Mal, so wie es oben geschah, Werthe von z einsetzt für Punkte, für welche $\partial^2 n / \partial x^2 = 0$ ist, das andere Mal aber solche für Punkte, für die $\partial n / \partial t = 0$ ist.

Für die Diffusion von Salzsäure gegen Wasser, bei der eine grosse Veränderlichkeit von k mit der Concentration besteht, erhielt ich so im ersten Fall $k = 3,36$; im zweiten $k = 3,34$. Der Unterschied ist also klein und fällt innerhalb der Fehlergrenzen der mitgetheilten Versuche. Will man grössere Genauigkeit erreichen, so muss man entweder die Correctionsgrösse berechnen oder, was auch aus andern Gründen vorzuziehen ist, mit kleineren Concentrationsdifferenzen arbeiten.

§ 12. Ueber die Vervollkommnung der Methode.

Die mitgetheilten Versuche hatten nur den Zweck einen gangbaren Weg einer optischen Diffusionsmethode zu zeigen.

Behufs grösserer Genauigkeit wird man vor allem für vollkommen planparallele Verschlussplatten der Diffusionsgefässe zu sorgen haben, welche mir nicht zur Verfügung gestanden hatten.

Demnächst wird man bei der zuletzt beschriebenen Methode der Maximalablenkungen, welche die genauesten Ergebnisse verspricht, diese wohl am besten unmittelbar durch eine mit Fadenkreuz versehene Lupe messen, welche auf die Diffusionscurve eingestellt wird und eine genau messbare Verticalverschiebung gestattet.

Mit solchen Versuchen ist bereits im hiesigen physikalischen Institut Hr. Dr. Drecker beschäftigt, welcher sich die Aufgabe gestellt hat, die Methode für feinere Messungen auszuarbeiten. Es ist ihm u. a. schon gelungen, aus fünf Diffusions-

curven bei Kochsalz vier untereinander bis auf ein pro Mille übereinstimmende Werthe abzuleiten.

Es wird ferner gut sein nur Lösungen von kleiner Concentrationsdifferenz gegen einander diffundiren zu lassen, damit der Fehler abnimmt oder verschwindet, welcher dadurch bedingt ist, dass man die Aenderung der Brechungsexponenten proportional derjenigen der Concentrationen setzt. So kann man auch die Abhängigkeit der Diffusion von der Concentration untersuchen. Gleichwohl wird die genaue Kenntniss der Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Concentration erwünscht sein.

Man könnte hier befürchten, dass bei Verringerung der Concentrationsdifferenzen der Unterschied im Brechungsvermögen der Flüssigkeiten zu kleine Ablenkungen bedingen wird. Indess hat die Methode nach dieser Richtung fast keine Grenzen, da die Ablenkung $z = a \delta n'$ ist. Bei kleinem n' braucht man nur den Abstand a des Schirmes vom Diffusionsgefäss und die Dicke δ des letzteren entsprechend gross zu wählen. So erhielt ich bei dem geringen Unterschied des Brechungsexponenten der Ammoniaklösung gegen Wasser von ca. 0,01 für $a = 150$ cm und $\delta = 2,5$ cm als maximale Ablenkung $z = 7,6$ cm.

Einen weiteren Beweis für den Umfang der Verwerthbarkeit der Methode liefert die folgende Anwendung auf die Bestimmung der Wärmeleitung.

Als Vorzug der Methode mag noch erwähnt werden, dass sie meist eine Bestimmung in wenigen Stunden auszuführen gestattet und eine Analyse überflüssig macht. Ich hoffe daher, dass sie für weitere Untersuchungen der Diffusion insbesondere für die Zwecke der physikalischen Chemie ein brauchbares Werkzeug sein wird.

§ 13. Bestimmung der Wärmeleitung des Wassers durch Diffusionscurven.

Die Aenderung des Brechungsexponenten des Wassers um etwa 0,0001 bei Aenderung seiner Temperatur um 1° C. genügt, um die beschriebene Diffusionsmethode zur Bestimmung der Wärmeleitung des Wassers verwendbar zu machen.

Die Diffusion der Wärme befolgt ja das gleiche Gesetz wie diejenige der Materie.

Will man die Temperaturen nach den Brechungsexponenten beurtheilen, so setzt man voraus, dass die letzteren sich den ersteren proportional ändern, was nicht genau zutrifft. Berücksichtigt man zunächst diese Abweichung nicht, so findet die Formel (7) p. 140 Anwendung.

Als Diffusionsgefäss diente ein für Plateau'sche Versuche bestimmter Glaskasten von Würfelform mit 20 cm Seite. Durch die grosse Masse des angewandten Wassers wurde der durch Wärmeabgabe nach aussen bedingte Fehler verringert.

Die grösste Schwierigkeit des Versuchs besteht darin das heisse Wasser über das kalte zu schichten, ohne dass zu starke Mischung eintritt. Am besten gelang das folgende Verfahren. Es wurde ein quadratisches Brett, welches den Querschnitt des Gefässes nicht ganz ausfüllte, auf das kalte Wasser gelegt und dann auf die Mitte des Brettes das heisse Wasser vorsichtig aufgegossen. Dasselbe breitete sich nach allen Seiten aus und floss an den Rändern des Brettes auf das kalte Wasser hinab.

Die Anfangstemperaturen des kalten und heissen Wassers betragen $6,5^{\circ}$ und $53,2^{\circ}$, der Abstand des Schirmes von der Mitte des Gefässes 441,3 cm. Als die durch das Eingiessen erzeugten Schwankungen der Diffusionscurve aufgehört hatten, betrug die Maximalablenkung $z_1 = 13,74$ cm, nach Verlauf von 5 Min. $z_2 = 10,85$ cm und nach weiteren 10 Min. $z_3 = 8,19$ cm. Die Temperaturen des kalten und heissen Wassers waren dann an dem Boden und der Oberfläche $7,6^{\circ}$ und $49,6^{\circ}$.

Die Combination von z_1 und z_2 ergab in (cm^2/sec): $k = 0,0018$, die von z_2 und z_3 : $k = 0,0014$, die von z_1 und z_3 : $k = 0,0016$. Dieser letztere Mittelwerth bezieht sich auf eine mittlere Temperatur von 29° , wofür die Lorberg'sche Berechnung ¹⁾ der Versuche von Weber ergibt: $k = 0,00158$.

Bei genaueren Versuchen wäre vor allem ein Verfahren zu erstreben, kalte und heisse Flüssigkeit ohne jegliche Mischung übereinanderzuschichten. Die Mangelhaftigkeit des beschriebenen Versuches in dieser Richtung verbietet auch die Anwendung der in § 9 (p. 136) aufgestellten Regel über die

1) Vgl. Wüllner, Experimentalphysik 3. p. 325. 4. Aufl. 1885.

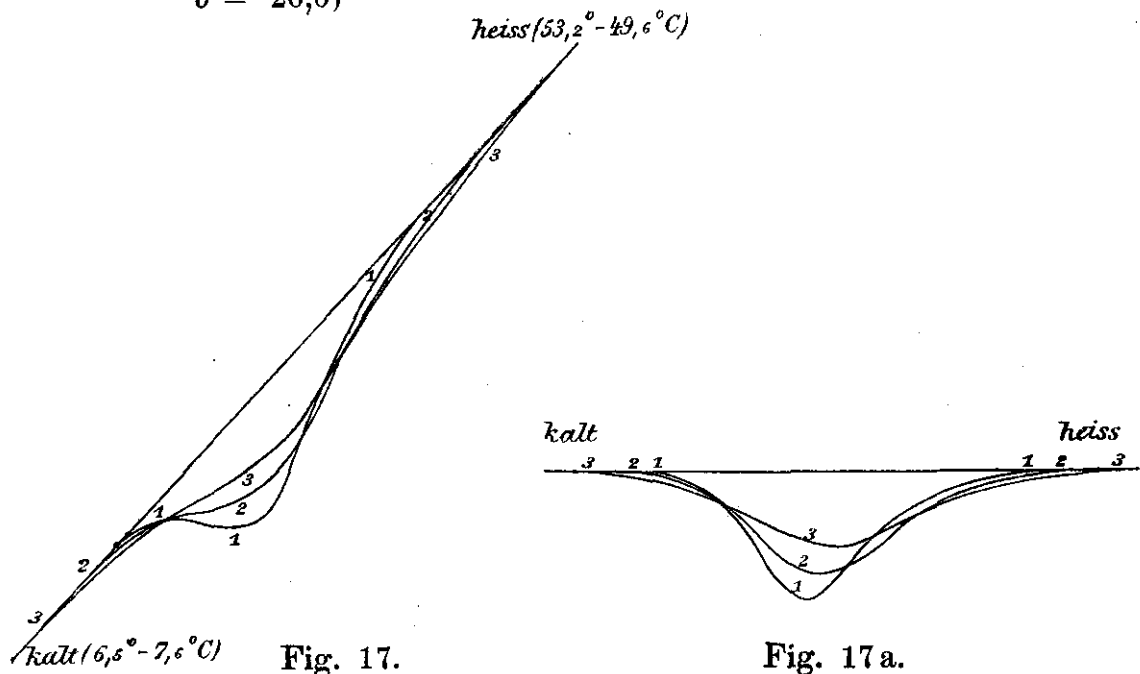
Beziehung zwischen der Verschiebung des Punktes maximalen Gefälles und der Aenderung des Diffusionscoefficienten mit der Concentration, also hier mit der Temperatur. Gleichwohl erkennt man aus dem Verlauf¹⁾ der beistehend wiedergegebenen Wärmediffusionscurven eine mit der Temperatur steigende Wärmeleitung, wie das auch aus den bisherigen Versuchen folgt.

Auf alle Fälle ist dieser Versuch geeignet, den Vorgang der Wärmeleitung auch vor grösserem Publikum zu veranschaulichen, indem der Temperaturverlauf im Innern des Wassers und dessen bereits nach wenigen Minuten deutlich erkennbare Veränderung den Temperaturengleich in sichtbarer Weise vor Augen führt.

Abbildung des Vorganges der Wärmeleitung in Wasser durch die Aenderung der Wärmediffusionscurven bei fortschreitender Diffusion.

Erklärung: Fig. 17 in $\frac{1}{12}$ nat. Grösse, vgl. die Erklärung zu Fig. 14—16 p. 134.

$$\left. \begin{array}{l} e_1 = 592,6 \\ a = 441,3 \\ \delta = 20,0 \end{array} \right\} \text{cm} \quad \lambda = 656 \mu\mu \quad \left. \begin{array}{l} t_2 = t_1 + 5 \\ t_3 = t_1 + 15 \end{array} \right\} \text{Minuten.}$$



1) Man achte darauf, dass in Fig. 17a sich links die drei Curven nahezu in demselben Punkt schneiden. Trotzdem in diesem für t_1 eine grössere Aenderung des Temperaturgefälles als in dem gleich hohen Punkte der Curve 1 rechts besteht, ändert sich links die Temperatur mit der Zeit langsamer als rechts. — Uebrigens dürfte hier die Inconstanz von $\frac{\partial n}{\partial \tau}$, das die Rolle von $\frac{\partial n}{\partial u}$ bei den Diffusionsversuchen spielt, einen grösseren Einfluss haben. Vgl. Anm. 1 p. 136.

§ 14. Schluss und Zusammenfassung.

Hier finde nur noch kurz ein Versuch Erwähnung, bei dem ich die durch Electrolyse in der Nähe der Electroden eintretende Konzentrationsänderung durch die Strahlenbrechung verfolgte. Vielleicht lassen sich die obigen Methoden zur Bestimmung der Ueberführungszahlen der Ionen benutzen.

Eingangs vorliegender Abhandlung wurde ein geschichtlicher Ueberblick von theilweise wenig bekannten Untersuchungen über gekrümmte Lichtstrahlen gegeben, unter denen die interessante Broschüre A. Schmidt's „Die Strahlenbrechung auf der Sonne“, p. 111, den Anlass zu den mitgetheilten Verruchen gab.

Dieselben bezweckten zunächst stark gekrümmte Bahnen eines Lichtstrahles zu erzeugen und sichtbar zu machen. Man erreicht dies, indem man ein schmales Lichtbündel in die Diffusionsschicht von Schwefelkohlenstoff und fluorescirendem Alkohol sendet (Fig. 3 u. 4, p. 116).

Es zeigt sich also, dass ein Lichtstrahl bei Hindurchtreten durch ein Diffusionsgefäss mit planparallelen Wänden beträchtliche Ablenkungen erfahren kann. Diese Ablenkungen wurden benutzt zur Untersuchung und Constantenbestimmung von Diffusion und Wärmeleitung und dabei vorerst mehr eine Uebersicht über die Erscheinungen und die verschiedenen Möglichkeiten für eine optische Diffusionsmethode als Genauigkeit erstrebt.

Projicirt man einen unter 45° gegen die Horizontale geneigten lichtgebenden Spalt mit Linse von kurzer Brennweite durch ein in grösserer Entfernung aufgestelltes Diffusionsgefäss mit planparallelen Wänden auf einen Schirm (Fig. 11, p. 120), so erscheint das Spaltbild zu einer Curve verzerrt, der *Diffusionscurve*. *Die verticalen Abstände ihrer Punkte von dem unabgelenkten Spaltbild sind dem Konzentrationsgefälle in den zugehörigen Punkten des Diffusionsgefässes proportional* (Formel 2, p. 122) bis auf eine kleine Correction. Die Diffusionscurve bildet so den ganzen Konzentrationsverlauf im Diffusionsgefäss ab.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Curve verändert, lässt die Constante der Diffusion berechnen.

Insbesondere empfiehlt sich als einfache und grösserer Genauigkeit fähige Methode die Bestimmung der Diffusionsconstanten aus zwei Maximalabweichungen der Diffusionscurve vom unabhöngelkten Spaltbild für zwei Zeiten von zu messendem Zeitunterschied, aus den Brechungsexponenten der unvermischten Diffusionsflüssigkeiten und einigen Längengrössen (Formel 7, p. 140). Hängt die Diffusionsgeschwindigkeit in hohem Maasse von der Concentration ab, so sind als Diffusionsflüssigkeiten solche mit geringem Concentrationsunterschied zu wählen.

Die Diffusionscurve breitet sich nach der Seite rascher aus, nach welcher hin die raschere Diffusion erfolgt, während gleichzeitig ihr Punkt maximaler Ablenkung sich in Richtung kleinerer Diffusionsgeschwindigkeiten verschiebt (Fig. 14—16, p. 134 u. 135).

So bildet sich der ganze Diffusionsvorgang in der allmählichen Veränderung der Diffusionscurven auf dem Schirm naturgetreu ab.

Aachen, Phys. Inst. d. techn. Hochschule, 5. April 1893.
