

Über die Diffusion von Säuren und Basen gegen einander

von

J. Stefan,
w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. April 1889.)

Setzt man über eine Säule wässriger Salzsäure eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniak in der Weise, wie dies bei der Ausführung von Diffusionsversuchen zu geschehen hat, so wandert die Trennungsebene des sauren und basischen Gebietes langsam in die Höhe. Es ist dies leicht zu beobachten, wenn man durch Zusatz von Lakmus die saure Flüssigkeit roth, die basische blau gefärbt hat. Das Gebiet der rothen Färbung wächst nach oben und erscheint jederzeit von dem der blauen scharf abgegrenzt, so dass die Lage dieser Grenze an einer am Diffusionsapparat angebrachten Scala durch ein wenig vergrößerndes Fernrohr gut abgelesen werden kann.

Bei dem Versuche, welcher hier zuerst angeführt werden soll, wurde eine Säure, welche in einem Liter 36·5 Gramm, also ein Äquivalent oder ein Molekül Chlorwasserstoff enthielt, genommen und darüber eine Lösung von $\frac{1}{16}$ Molekül Ammoniak gegeben. Das Gebiet der Säure wuchs in einer Stunde um 8·2, in vier Stunden um 16·5, in neun Stunden um 24·5 mm in die Höhe. Es ist zu bemerken, dass das Wachsthum des sauren Gebietes der Quadratwurzel aus der Zeit, welche seit dem Beginn des Processes verflossen ist, proportional geht.

Nimmt man statt der angegebenen Lösung von Ammoniak eine solche von höherer Concentration, behält aber dieselbe Säure bei, so geht das Wachsthum des sauren Gebietes viel langsamer vor sich. Bei einer Lösung von $\frac{1}{4}$ Molekül Ammoniak betrug

dasselbe in einer Stunde 5·0, in vier Stunden 9·9, in neun Stunden 14·7 *mm*; bei einer Lösung von einem Molekül Ammoniak in denselben Zeiträumen nur 1·2, 2·3, 3·5 *mm*.

Wird die Concentration des Ammoniaks nochmals um das Vierfache erhöht, so dass einem Molekül Salzsäure vier Moleküle Ammoniak gegenüberstehen, so kehrt sich die Erscheinung um, in der Weise, dass nicht mehr das saure, sondern das basische Gebiet wächst, dieses also nach unten sich erweitert. Es wurde ein Wachstum desselben um 1·2 in einer, um 2·5 in vier, um 3·8 *mm* in neun Stunden beobachtet.

Zwischen den beiden zuletzt angewandten Concentrationen des Ammoniaks muss also eine liegen, für welche die Trennungsebene des sauren und basischen Gebietes unveränderlich an derselben Stelle bleibt, die Säure und die Basis also ihre ursprünglichen Gebiete behaupten. Es ist sehr schwer, diese Concentration auf directem Wege zu finden. Die Verschiebungen der Trennungsebene gehen in der Nähe des Umkehrpunktes so langsam vor sich, dass für eine Reihe von Concentrationen, welche ober oder unter der gesuchten liegen, ihre Constatirung innerhalb einer mässigen Zeit unmöglich wird. Es kommt aber noch hinzu, dass bei solchen Versuchen mancherlei Störungen eintreten und auch optische Eigenthümlichkeiten sich geltend machen können, durch welche die Beobachtungen unsicher werden. Die später auszuführenden Rechnungen werden ergeben, dass ein Molekül Salzsäure gegen 1·8 Molekül Ammoniak Stand zu halten vermag.

Die angeführten Erscheinungen sind nicht an die speciellen Concentrationswerthe gebunden, welche angegeben worden sind, der Verlauf derselben ist durch das Verhältniss der Concentrationen der sauren und basischen Lösung bestimmt, nicht aber durch die absoluten Werthe der Concentrationen, wenigstens solange, als letztere nicht sehr gross sind. Ich will zuerst das Resultat eines Versuches anführen, bei welchem eine Lösung von zwei Molekülen Salzsäure und eine Lösung von einem halben Molekül Ammoniak angewendet wurde. Das Gebiet der Säure erhob sich in einer Stunde auf 5, in vier Stunden auf 9·9, in neun Stunden auf 14·8 *mm*. Es sind dies fast genau dieselben Steighöhen, welche bei dem oben mitgetheilten Versuche mit den

Lösungen von einem Molekül Salzsäure und $\frac{1}{4}$ Molekül Ammoniak beobachtet wurden.

Ich will noch zwei Versuche anführen, bei welchen die Concentration des Ammoniaks im Verhältniss zu jener der Salzsäure eine höhere war. Bei dem ersten Versuche enthielt die basische Lösung 1 Molekül Ammoniak, die saure $\frac{1}{16}$ Molekül Salzsäure. Das basische Gebiet erweiterte sich in einer, in vier und in neun Stunden um 3·9, 8·2 und 11·9 *mm*. Bei dem zweiten Versuche enthielt die basische Lösung 12 Moleküle Ammoniak, die saure $\frac{6}{4}$ Molekül Salzsäure. Das Gebiet der ersteren zeigte in denselben Zeiträumen die Zunahmen von 3·9, 8·4, 11·6 *mm*. Solche Versuche verlaufen jedoch nicht so regelmässig wie jene, bei welchen das saure Gebiet im Wachsthum begriffen ist. Die beiden Gebiete sind von einander nicht so scharf abgegrenzt, die Trennungsfläche derselben ist auch oft gekrümmt, namentlich, wenn die specifischen Gewichte der Lösungen einander nahe liegen. Es sind dies jedenfalls die Folgen von Strömungen, welche den Diffusionsprocess stören. Diese Störungen sind durch die Schwere verursacht. Zum regelmässigen Fortgang der Diffusion ist es nöthig, dass nicht eine specifisch schwerere Schichte der Flüssigkeit über eine leichtere zu liegen kommt. Die Bildung des Salzes, zu welchem sich die Säure und die Basis vereinigen, gibt zu solchen Lagerungen die Veranlassung. Solche Störungen können so bedeutend werden, dass die Erscheinungen oft einen verkehrten Gang nehmen. Es war dies bei einigen Versuchen mit Essigsäure und Ammoniak der Fall.

Der Apparat, mit welchem diese Versuche ausgeführt wurden, besteht im Wesentlichen aus zwei gleichen dickwandigen Glasröhren. Die Länge einer Röhre beträgt 12 *cm*, der innere Durchmesser 7 *mm*, der äussere 23 *mm*. Dieselben sind mit Fassungen aus Messing versehen, welche die Röhren längs einer cylindrischen Säule auf und ab zu schieben, und auch um dieselbe zu drehen gestatten. Die einander zugekehrten Enden sind offen und eben abgeschliffen, so dass sie genau auf einander passen, die anderen Enden sind durch aufgekittete Glasplatten geschlossen. In jede der Röhren ist eine vom offenen Ende bis zur Metallfassung reichende Millimetertheilung eingätzt. Die untere Röhre kann in der Stellung, welche sie bei dem Versuche hat, gefüllt

werden. Die obere muss jedoch behufs der Füllung von der Tragsäule abgenommen, und nachdem sie gefüllt ist, umgedreht werden. Es tritt dabei keine Luft in die Röhre ein, nur tropft etwas Flüssigkeit ab, welche aber leicht durch Zufuhr aus einer feinen an die Röhre angelegten Pipette ersetzt werden kann. Zu Beginn des Versuches werden die beiden Röhren, deren offene Enden in gleiche Höhe gebracht worden sind, durch Drehung über einander geschoben, wobei die beiden Flüssigkeitskuppen abgestrichen werden.

Der Apparat hält, so lange keine Volumsänderungen der eingeschlossenen Flüssigkeiten eintreten, sehr gut. Bei einer Erniedrigung der Temperatur derselben tritt jedoch Luft ein, ebenso, wenn eine Contraction derselben in Folge der chemischen Vorgänge eintritt. Um letztere möglichst zu vermeiden, ist es geboten, mit wenig concentrirten Flüssigkeiten zu operiren. In der Regel beschränkte ich die Dauer eines Versuches auf neun Stunden. Ein Versuch mit 1 Äquivalent Natronlauge und $\frac{1}{16}$ Äquivalent Essigsäure wurde durch drei Tage ohne Störung verfolgt. Die Steighöhen des Natrons betragen in einer, vier, neun Stunden 5·8, 11·6, 17·4, in ein, zwei, drei Tagen 28·5, 40·5, 49·7 mm.

Sind die specifischen Gewichte der zu einem Versuche bestimmten Flüssigkeiten beträchtlich verschieden, so kann man diese auch in einer cylindrischen Röhre frei über einander schichten. Es findet dabei aber immer, wenn auch nur in einer mässig dicken Schichte, eine Vermischung derselben beim Einfüllen der oberen Flüssigkeit statt, in Folge welcher die Diffusion erst nach einer grösseren Zeit einen gesetzmässigen Verlauf nimmt. Dafür kann aber die Beobachtung auch auf eine viel längere Zeit ausgedehnt werden, da die Änderungen des Volumens der Flüssigkeiten jetzt nicht solche Störungen zur Folge haben, wie bei dem früher beschriebenen Apparate.

Ich habe noch eine andere Art der Schichtung versucht. In eine an einem Ende geschlossene Glasröhre wird eine zweite an beiden Enden offene eingeschoben. Der obere Rand dieser Röhre ist eben abgeschliffen. Die specifisch schwerere Flüssigkeit wird bis zum Rande dieser Röhre eingefüllt. Darauf wird die zweite Flüssigkeit durch eine Pipette, welche auf den Rand der einge-

schobenen Röhre aufgesetzt wird, eingeführt. Es breitet sich dann diese Flüssigkeit, da sie ohne verticale Geschwindigkeit in das Gefäss austritt, gleichmässiger über der ersteren aus. Um dann beide Flüssigkeitssäulen auf gleichen Querschnitt zu bringen, kann man nun eine zweite offene und am unteren Rande eben abgeschliffene Röhre, welche auf die erste genau passt, langsam einschieben, bis sie die erste berührt. Es kann übrigens die Herstellung des gleichen Querschnittes auch unterbleiben, da die Änderung, welche der Vorgang der Diffusion durch die Ungleichheit der Querschnitte erfährt, in grosser Annäherung durch Rechnung ausgewerthet werden kann.

Es ist oben auf die Störungen hingewiesen worden, welche durch die Schwere in den Verlauf der Versuche gebracht werden können. Die Wirkung der Schwere kann man durch Vergrösserung der inneren Reibung in den Flüssigkeiten vermindern, also auch dadurch, dass man zu den Versuchen sehr enge Röhren wählt. Es müssen aber dann die Flüssigkeiten stärker gefärbt werden, damit man die Farbengrenze gut beobachten kann. Ich habe einige Versuche auch mit weiten Röhren, die mit Glaspulver gefüllt waren, gemacht, um mich zu vergewissern, dass gewisse Anomalien nur durch die Schwere verursacht waren.

Handelt es sich um die Beobachtung eines aufsteigenden Wachsthum's, so kann man ein Niedersinken des gebildeten Salzes aus der oberen in die untere Röhre auch dadurch verhüten, dass man der Flüssigkeit in der unteren Röhre die passende Menge Salz beisetzt.

Ich gehe nun zur theoretischen Darstellung der beschriebenen Erscheinungen. Ich will dieselbe, um mich bestimmter Ausdrücke bedienen zu können, an den Vorgang der Diffusion der Salzsäure in eine verdünnte Lösung von Ammoniak anknüpfen. Würde über die saure Lösung reines Wasser gesetzt, so würde die Säure in das Wasser diffundiren, und der Vorgang der Diffusion könnte nach Formeln berechnet werden, welche, seitdem Fick die Beziehung zwischen der Theorie der Wärmeleitung und der Diffusion dargelegt hat, schon öfter entwickelt und angewendet worden sind. Wird aber dem über die Säure gestellten Wasser Ammoniak beigegeben, so tritt ebenfalls Säure in die jetzt basische Flüssigkeit ein, sie diffundirt in derselben jedoch nicht in der gewöhn-

lichen Weise, sie schreitet in dieser Flüssigkeit nicht vor, ohne dieselbe vorher neutralisirt zu haben. Sie verbindet sich mit dem Ammoniak, welchem sie begegnet, zu Chlorammonium und so viel Moleküle dieses Salzes entstehen, so viel Säuremoleküle werden verbraucht, oder verschwinden als solche, sie zählen bei der Gestaltung des Concentrationsgefälles, welches die Bewegung der Säure bestimmt, nicht mit. Das gebildete Salz bleibt in der Flüssigkeit gelöst und die Diffusion der Säure aus dem unteren Theil des Apparates in den oberen findet durch eine Schichte Salzlösung hindurch statt. Die Concentration der Säure fällt in dieser Schichte nach oben hin ab bis zu dem Werthe Null in jener Ebene, welche die obere Grenze des sauren und die untere Grenze des basischen Gebietes bildet.

Das Wachstum des sauren Gebietes ist in diesem Falle ein Wachstum, welches mit einem Aufwand von Material, von Säure, verbunden ist. Die Zufuhr dieses Materials zur Grenze des wachsenden Gebietes erfolgt durch Diffusion. Wendet man nun auf diesen Vorgang die Grundgleichung der Theorie des Wachstums an, nach welcher die Geschwindigkeit des Wachstums gleich ist der Intensität der Materialzufuhr dividirt durch den Materialaufwand für die Wachstumseinheit, so ist sofort der Umstand klar gemacht, dass das saure Gebiet um so langsamer wächst, je höher die Concentration der über die Säure gegebenen basischen Lösung ist, denn mit dieser Concentration wächst in gleichem Masse der zur Neutralisirung des Gebietes nöthige Aufwand von Säure.

Ich habe der Einfachheit wegen bisher nur von der Diffusion der Säure gesprochen. Es findet aber auch gleichzeitig eine Diffusion der Basis gegen die Säure statt, es sind zwei Diffusionsströme vorhanden, welche gleichzeitig gegen die Trennungsebene der beiden Gebiete vor sich gehen. Es ist klar, dass das Gebiet der Säure nur dann zunehmen kann, wenn in jedem Zeitelemente mehr saure Moleküle von der einen, als basische Moleküle von der entgegengesetzten Seite gegen die Trennungsebene der beiden Gebiete geführt werden. Ist die Anzahl der gleichzeitig eintreffenden basischen Moleküle grösser, dann wird nicht das Gebiet der Säure, sondern das Gebiet der Basis wachsen. Ist aber diese Anzahl für beide Seiten gleich, so bleibt die Trennungs-

ebene der Gebiete unveränderlich an ihrer Stelle. Die Diffusion ist damit nicht aufgehoben, sie ist in vollem Gange, derart, dass an der Trennungsebene ununterbrochen Salz gebildet wird, welches sich von da aus in die beiden Flüssigkeitsgebiete ausbreitet, ohne ihren sauren oder basischen Charakter zu alteriren.

Sind die Säure und die Basis gleich diffusibel, so ist die Bedingung dafür, dass jede ihr Gebiet behauptet, die gleiche Molekülzahl derselben, letztere auf die Einheit des Volumens bezogen. Ist aber die Säure diffusibler als die Basis, so hält sie der letzteren mit einer kleineren Molekülzahl Stand, wie dies die Salzsäure gegenüber dem Ammoniak thut. Es kommt auch der umgekehrte Fall vor, z. B. bei der Essigsäure gegenüber der Kalilauge.

Es mag nochmals hervorgehoben werden, dass der Zusatz von Ammoniak zu der über die Säure gestellten Flüssigkeit die Verbreitung der Säure in dieser Flüssigkeit nicht beschleunigt, sondern verzögert. Die chemische Anziehung zwischen Säure und Basis hat auf das Vordringen der einen in das Gebiet der andern keinen directen Einfluss. Die Säure und die Basis verbinden sich, wenn sie gerade zusammentreffen, aber sie suchen sich nicht. Der Einfluss der chemischen Anziehung auf die Diffusion ist nur ein indirecter, insoferne durch die Verbindung der Säure mit der Basis das Concentrationsgefälle jeder der zwei Substanzen anders gestaltet wird.

Es sollen nun die Gleichungen entwickelt werden, welche die Berechnung der beschriebenen Erscheinungen gestatten. Fick hat für die Diffusion eines Salzes durch sein Lösungsmittel das Gesetz aufgestellt, dass der Diffusionsstrom dem Gefälle der Concentration des Salzes proportional ist. Dieser Satz ist der Grundformel der Theorie der Wärmeleitung analog, und in Folge davon können die auf dem Gebiete dieser Theorie gewonnenen Resultate zur Berechnung der Diffusionserscheinungen benützt werden. Zwischen den letzteren und den Vorgängen, welche die Theorie der Wärmeleitung behandelt, besteht allerdings ein wesentlicher Unterschied. Die Theorie der Wärmeleitung betrachtet die Bewegung der Wärme in einem ruhenden Leiter. Im Falle der Diffusion bewegen sich im Allgemeinen sowohl die gelöste Substanz als auch die lösende Flüssigkeit und der Gang der Diffusion ist von dem Verhältniss dieser zwei Bewegungen abhängig. Die

theoretische Darstellung eines Diffusionsvorganges muss also auf zwei Gleichungen basirt werden. Gewöhnlich sind dieselben so beschaffen, dass durch die Lösung der einen auch die der anderen bis auf eine Constante bestimmt ist, und somit nur eine Gleichung zu behandeln ist, welche dann unter gewissen vereinfachenden Annahmen die Form der Grundgleichung der Theorie der Wärmeleitung annimmt. Ich will diesen Gegenstand bei einer anderen Gelegenheit näher erörtern.

Für die vorliegende Aufgabe will ich annehmen, dass für die zu behandelnden Vorgänge analoge Gleichungen gelten, wie für die Bewegung der Wärme in einem Leiter. Bedeutet u die Concentration der Säure zur Zeit t in dem Querschnitte ihres Gebietes, welcher durch die Abscisse x bestimmt ist, ebenso u' die Concentration der Basis in dem Querschnitte, welcher zur Abscisse x' gehört, so müssen u und u' den Gleichungen

$$\frac{du}{dt} = k \frac{d^2u}{dx^2}, \quad \frac{du'}{dt} = k' \frac{d^2u'}{dx'^2} \quad (1)$$

genügen. k und k' sind die Diffusionscoëfficienten der Säure und der Basis. Die Concentration ist defnirt durch die Masse der Substanz in der Volumseinheit der Lösung oder durch eine Grösse, die dieser Masse proportional ist. Für die vorliegende Untersuchung ist es am einfachsten, die Concentration durch die Anzahl der chemischen Äquivalentgewichte in der Volumseinheit zu definiren. Man kann aber zu dieser Definition auch die Anzahl der Moleküle in der Volumseinheit benutzen, da die Beziehung zwischen den beiden Zahlen bekannt ist.

Bei der Anwendung der Gleichungen (1) auf die zu behandelnden Erscheinungen ist auf eine Complication, welche sie gegenüber den gewöhnlichen Vorgängen der Diffusion enthalten, keine Rücksicht genommen. Diese Complication besteht darin, dass ausser der Säure und Basis in dem betreffenden Gebiete auch noch das aus ihrer Vereinigung entstandene Salz im Wasser gelöst ist. Wenn die Concentrationen der Säure und der Basis so gewählt sind, dass die gebildete Salzmenge klein bleibt, so wird durch diese auch die Diffusion nur wenig beeinflusst, und man kann k und k' den Coëfficienten, welche die Diffusion der Säure und der Basis durch reines Wasser charakterisiren, gleich setzen.

Die Störungen, welche in die Erscheinungen durch die Schwere gebracht werden können, und die ebenfalls eine Folge der Salzbildung sind, entziehen sich der Berechnung. Diese kann nur für solche Fälle geführt werden, in welchen solche Störungen nicht vorhanden, oder wenigstens sehr klein sind.

Neben den Gleichungen (1) müssen die Werthe u und u' noch eine Reihe von Bedingungsgleichungen befriedigen, welche für den Beginn des Versuches, also für $t = 0$ und für die Grenzen der Flüssigkeitsgebiete bestehen. Für $t = 0$ ist die Concentration der Säure in ihrem ganzen Gebiete gleichförmig, dasselbe gilt auch für die Basis. Der Werth der ersteren sei a , jener der Concentration der Basis sei a' .

Die untere und obere Grenzebene der Flüssigkeiten bestehen aus zwei festen Wänden, für diese gilt die Bedingung, dass durch sie keine Flüssigkeit in das Gefäss eintreten, und auch keine aus demselben austreten kann. Es ist jedoch für die Fälle, welche hier in Betracht kommen, nicht nothwendig, diese Bedingungen in die Rechnung einzuführen. Bei der grossen Langsamkeit, mit welcher endliche Concentrationsänderungen in den Flüssigkeiten sich verbreiten, ist der Einfluss, welchen die Diffusion auf die Concentrationen an den Enden des Gefässes innerhalb eines Tages z. B. nimmt, so klein, dass derselbe ausser Betracht bleiben kann. Es wird also auch der Gang der Erscheinungen innerhalb eines mässigen Zeitraumes von der Länge der über einander gestellten Röhren unabhängig. Dann darf man aber die Röhren auch unendlich lang annehmen, durch welche Annahme die Rechnungen wesentlich vereinfacht werden.

Es bleibt noch übrig, die Bedingungen für die Ebene, in welcher die Gebiete der Säure und Basis sich berühren, aufzustellen. Ich will annehmen, dass das Gebiet der Säure das wachsende ist. Die erste Bedingung ist die, dass in der Grenzebene ihres Gebietes die Concentration der Säure $= 0$ ist. Die zweite Bedingung drückt aus, dass die in einem Zeitelemente dt durch diese Ebene gehende Zahl der Äquivalente der Säure gleich ist der Zahl der basischen Äquivalente, mit welchen sie sich in dieser Zeit dt zu Salz verbindet.

Die Zahl der Säureäquivalente, welche in der Zeit dt durch einen Querschnitt gehen, dessen Abscisse x ist, wird durch den

Ausdruck $-k \frac{du}{dx} dt$ bestimmt. Bildet man den Werth dieses Ausdruckes für jenen Werth h von x , welcher der Grenzebene angehört, so erhält man die Zahl der Äquivalente der Säure, welche in der Zeit dt durch die Grenzebene in das basische Gebiet eintreten. Es ist nun der Ausdruck für die gleich grosse Zahl der basischen Äquivalente, die sich mit der Säure verbinden, zu bilden. Im Allgemeinen besteht derselbe aus zwei Theilen. Der erste Theil gibt die Zahl der basischen Äquivalente an, welche in Folge der Diffusion in der Zeit dt durch die Grenzebene der Säure entgegengehen, er ist bestimmt durch $k' \frac{du'}{dx'} dt$. Der zweite Theil gibt die Zahl der basischen Äquivalente an, welche in Folge der Erweiterung des sauren Gebietes um dh in der Schichte von dieser Dicke neutralisirt werden, er ist bestimmt durch $a'' dh$, wenn a'' die Concentration der Basis an der Grenzebene darstellt. Die gesuchte Bedingungsgleichung ist also

$$-k \frac{du}{dx} dt = k' \frac{du'}{dx'} dt + a'' dh. \quad (2)$$

Es möge zuerst der besondere Fall betrachtet werden, dass die Basis immer dieselbe Concentration a' behält. Es ist dies näherungsweise dann der Fall, wenn k' sehr klein ist, oder wenn die Flüssigkeit durch Strömungen fortwährend gemischt wird. Es ist dann das erste Glied auf der zweiten Seite der Gleichung $= 0$ und $a'' = a'$. Die Gleichung (2) reducirt sich auf

$$-k \frac{du}{dx} = a' \frac{dh}{dt}. \quad (3)$$

Ist aber die Basis, wie bei den hier zu berechnenden Versuchen vorausgesetzt wird, ebenfalls in regelmässiger Diffusion begriffen, dann muss für sie in gleicher Weise wie für die Säure angenommen werden, dass ihre Concentration an der Trennungsebene $= 0$ ist. a'' ist dann eine unendlich kleine Grösse, und soll $\frac{dh}{dt}$ einen endlichen Werth haben, so muss die Gleichung

$$-k \frac{du}{dx} = k' \frac{du'}{dx'} \quad (4)$$

erfüllt sein.

Die Gleichungen (1) und die übrigen Bedingungen gelten auch für eine Aufgabe der Theorie der Wärmeleitung, deren Lösung ich in der Abhandlung: „Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung“ mitgeteilt habe. Denkt man sich an Stelle der sauren Lösung eine Wassersäule von der Temperatur a , und über derselben an Stelle der basischen Flüssigkeit eine Eissäule von der negativen Temperatur a' , so wird je nach der Grösse der Werthe von a und a' entweder Eis durch die durch das Wasser zugeführte Wärme abgeschmolzen, oder es wird Wasser an das Eis anfrieren, wenn die durch das Eis abgeführte Wärmemenge grösser ist, als die durch das Wasser zugeführte. Für die Trennungsebene des Wasser- und des Eisgebietes gilt eine der Gleichung (2) analoge und hat speciell a'' die Bedeutung der Schmelzwärme des Eises.

Ich will desshalb in eine ausführliche Behandlung der vorliegenden Aufgabe gar nicht eingehen, sondern der citirten Abhandlung jene Resultate entnehmen, welche bei der Berechnung der Diffusionsversuche zur Anwendung kommen.

Die Höhe h , um welche das Gebiet der Säure in der Zeit t seit Beginn des Versuches gewachsen ist, wird durch die Formel

$$h = 2\alpha\sqrt{kt} = 2\alpha'\sqrt{k't} \quad (5)$$

bestimmt, α und α' sind absolute Zahlen, zwischen welchen, wie aus (5) unmittelbar ersichtlich ist, die Relation

$$\alpha\sqrt{k} = \alpha'\sqrt{k'} \quad (6)$$

besteht. Zur Ermittlung der Zahl α dient die Gleichung

$$\alpha e^{a^2} \int_{-\infty}^a e^{-z^2} dz = \frac{a}{a'} \cdot \alpha' e^{a'^2} \int_{a'}^{\infty} e^{-z^2} dz. \quad (7)$$

Diese Formel gilt auch für den Fall, dass die Bedingungsgleichung (3) in Anwendung zu kommen hat. Es ist $k' = 0$ oder der Relation (6) entsprechend $\alpha' = \infty$ zu setzen. Der Factor von $\frac{a}{a'}$ ist dann $= \frac{1}{2}$. Es ist dies der grösste Werth dieses Factors.

Die Geschwindigkeit des Wachstums wird also durch die Gegen-diffusion immer verkleinert.

Ich will zuerst den Fall betrachten, dass das Verhältniss der Concentrationen a und a' von demjenigen Werthe, für welchen das saure und das basische Gebiet ihre Ausdehnung nicht verändern, sehr wenig verschieden ist. Es ist dann h für mässige Werthe von t eine kleine Grösse, es müssen also auch α und α' kleine Zahlen sein. Unter dieser Annahme vereinfacht sich die Formel (7) in

$$\alpha \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} + \alpha \right) = \frac{a}{a'} \alpha' \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \alpha' \right)$$

und kann mit Hilfe der Relation (6) in

$$\alpha = \frac{a\sqrt{k} - a'\sqrt{k'}}{ak + a'k'} \cdot \frac{\sqrt{\pi k'}}{2} \quad (8)$$

transformirt werden. Diese Gleichung lehrt, dass α positiv oder negativ, dass also das Gebiet der Säure wachsen oder abnehmen wird, je nachdem $a\sqrt{k}$ grösser oder kleiner ist als $a'\sqrt{k'}$. Sind diese beiden Grössen einander gleich, dann ist $\alpha = 0$, also auch $h = 0$, das Gebiet der Säure und somit auch jenes der Basis behält seine ursprüngliche Ausdehnung bei. Das Verhältniss der Concentrationen, für welches die beiden Gebiete unverändert bleiben, ist also durch die Gleichung $a\sqrt{k} = a'\sqrt{k'}$ bestimmt.

Nimmt man das Verhältniss von k und k' als gegeben an, so kann die Gleichung (7) zur Bestimmung von α für beliebige Werthe von a und a' benützt werden. Bezeichnet man die erste Seite der Gleichung (7) mit $F(\alpha)$, den Factor von $\frac{a}{a'}$ mit $f(\alpha')$, so wird man eine Tafel für $F(\alpha)$ und eine für $f(\alpha')$ berechnen. Ist das Verhältniss $\sqrt{k} : \sqrt{k'} = n$ gegeben, also $\alpha' = n\alpha$, so kann man eine dritte Tafel für den Quotienten $F(\alpha) : f(n\alpha)$ ableiten, die dann zur Berechnung von α dient. Nimmt man z. B. für Salzsäure und Ammoniak $n = 2$ an, so findet man aus einer Tafel für $F(\alpha) : f(2\alpha)$, dass dem Verhältnisse $a : a' = 16$ der Werth $\alpha = 1 \cdot 16$ entspricht. Aus diesem Werthe und aus dem beobachteten h folgt nun nach der Formel (5) der Werth von \sqrt{k} . Bei dem ersten der mitgetheilten Versuche war $a = 16a'$. Für $t = 1$ Stunde wurde $h = 0 \cdot 82$ cm gefunden, es ist also

$0.82 = 2.1 \cdot 16 \sqrt{k}$, woraus man $\sqrt{k} = 0.353$ und $k = 0.1246$ findet. Nimmt man, wie dies üblich, den Tag als Zeiteinheit, so wird k 24mal grösser, also $k = 2.99$.

Zu einer solchen Bestimmung der Diffusionscoefficienten ist die Kenntniss jenes Verhältnisses der Concentrationen erforderlich, bei welchem die Gebiete der beiden Flüssigkeiten sich das Gleichgewicht halten. Die Ermittlung dieses Verhältnisses ist aber sehr schwierig und kann in machen Fällen in directer Weise gar nicht ausgeführt werden. Auch die Rechnung ist nicht einfach, da für jeden Fall eine besondere Tafel, wenn auch von beschränktem Umfange hergestellt werden muss. Die Methode vereinfacht sich aber bedeutend, wenn der Coefficient k' der einen Flüssigkeit schon bekannt ist. Dann ist die experimentelle Aufgabe auf die Bestimmung von h beschränkt. Aus derselben folgt nach der Formel (5) $\alpha \sqrt{k}$ und daraus durch Division mit $\sqrt{k'}$ die Zahl α' . Die Tafel für $f(\alpha')$ gibt den zugehörigen Werth dieser Function, welcher mit dem Verhältnisse $a : a'$ multiplicirt die Zahl $F(\alpha)$ liefert. Aus der Tafel für diese Function findet man α und damit aus $\alpha \sqrt{k}$ den gesuchten Coefficienten k .

Man kann mit Hilfe des gefundenen approximativen Werthes des Diffusionscoefficienten der Salzsäure aus jenen Versuchen, bei welchen das basische Gebiet das wachsende war, den Coefficienten des Ammoniak berechnen. Man findet aus den zwei Versuchen, bei welchen das Concentrationsverhältniss 16 war, $\sqrt{k'} = 0.96$ und $k' = 0.92$. Da für Salzsäure $\sqrt{k} = 1.73$ ist, so ergibt sich für das Verhältniss dieser beiden Werthe die Zahl 1.8. Nach dieser Bestimmung ist also das Molekülverhältniss, bei welchem die Diffusion der Salzsäure und des Ammoniaks sich das Gleichgewicht halten, durch 1.8 statt durch die oben angenommene Zahl 2 ausgedrückt.

Mit der Zahl $\sqrt{k'} = 0.96$ für Ammoniak, kann man nun k für Salzsäure genauer finden, indem man unmittelbar die Tabellen für $F(\alpha)$ und $f(\alpha')$ benützt. Man findet von dem früheren Werthe nur wenig verschieden $k = 3.017$. Aus dem zweiten Versuche, bei welchem das Concentrationsverhältniss $a : a' = 4$ war, findet man, die Steighöhe für die erste Stunde $= 4.9$ nehmend, $k = 3.014$, ein Werth, der von dem früheren zufällig fast gar nicht verschieden ist.

Die Function $f(\alpha')$ hat die Eigenschaft, dass sie mit steigenden Werthen von α' nur langsam sich ändert. Ihr Werth ist $= 0$ für $\alpha' = 0$, er ist $= \frac{1}{2}$ für $\alpha' = \infty$. Für $\alpha' = 1$ ist $f(\alpha') = 0.379$, für $\alpha' = 2$ ist $f(\alpha') = 0.453$. Ein Fehler in der Zahl α' , also auch ein Fehler in dem als bekannt angenommenen Coëfficienten k' wird daher nur einen geringen Einfluss auf das Ergebniss der Rechnung haben, wenn der Versuch so eingerichtet wird, dass α' möglichst gross ausfällt. Es wird aber α' um so grösser, je kleiner k' im Vergleich zu k ist. Ferner wächst α' zugleich mit α , wird also um so grösser, je kleiner a' im Vergleich zu a gewählt wird.

Die Function $F(\alpha)$ zeigt ein ganz anderes Verhalten, sie steigt mit α sehr rasch an. Auch darin liegt ein Grund, bei den Versuchen a gegen a' gross zu nehmen, weil der Einfluss eines Fehlers in der Bestimmung des Verhältnisses von a zu a' auf das Resultat der Rechnung um so geringer wird, je grösser der Werth dieses Verhältnisses ist.

Mit diesen Bemerkungen sind zugleich die Bedingungen angegeben, welche bei den Versuchen, die speciell zum Zwecke der Bestimmung von Diffusionscoëfficienten ausgeführt werden, zu erfüllen sind, damit ein möglichst gutes Resultat erhalten wird. Es versteht sich wohl von selbst, dass es bei solchen Versuchen nicht nothwendig ist, eine Säure und eine Basis einander gegenüber zu stellen. Man kann die zu untersuchende Säure oder Basis auch in die Lösung eines Salzes diffundiren lassen, welches durch die Säure oder Basis zersetzt wird.

Ähnliche Versuche, wie mit Salzsäure und Ammoniak habe ich auch mit einigen anderen Säuren und dieser Basis ausgeführt. Obwohl dieselben nur den Zweck der Orientirung auf diesem Gebiete hatten, theile ich doch einige auf diese Weise bestimmte Diffusionscoëfficienten mit. Bei allen Bestimmungen wurde für das Ammoniak der oben gefundene Werth $k' = 0.92$, $\sqrt{k'} = 0.96$ angenommen. Es ist für Salzsäure $k = 3.02$, für Salpetersäure $= 2.93$, für Schwefelsäure $= 1.82$, für Oxalsäure $= 1.14$, für Essigsäure $= 0.88$. Bei allen zu diesen Bestimmungen benützten Versuchen diffundirte 1 Äquivalent Säure gegen $\frac{1}{16}$ Äquivalent Basis. Zwei Versuche, bei welchen 1 Äquivalent Basis gegen $\frac{1}{16}$ Äquivalent Essigsäure diffundirten, gaben für Kalilauge

$k = 1.73$, für Natronlauge $= 1.57$. Diese Zahlen gelten für eine Temperatur von 21° .

Über die Diffusion dieser Substanzen hat Scheffer¹ zahlreiche Bestimmungen nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt. Die von ihm gefundenen Werthe sind nicht direct mit den obigen vergleichbar, weil seine Versuche bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt worden sind. Man erkennt jedoch, dass die von mir für die Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure gefundenen Coëfficienten erheblich grösser sind, hingegen für die übrigen Substanzen die Übereinstimmung eine bessere, zum Theil auch eine sehr gute ist.

Die von mir gefundenen Diffusionscoëfficienten der drei bezeichneten Säuren, sowie der Kali- und Natronlauge, verhalten sich genau so zu einander, wie die von F. Kohlrausch bestimmten molecularen Leitungsfähigkeiten dieser Elektrolyte. Der Diffusionscoëfficient der Oxalsäure ist etwas grösser, als er sein müsste, wenn diese Regel auch für diese Säure bestünde. Sehr weit weichen jedoch die Essigsäure und das Ammoniak davon ab. Es fügen sich diese Leiter auch nicht in die von F. Kohlrausch für die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte gefundenen regelmässigen Beziehungen, wie ja auch die chemischen Vorgänge bei ihrer Elektrolyse anderer Art sind, wie bei den übrigen oben angeführten Säuren und Basen.

In gleicher Weise stehen die Diffusionscoëfficienten und jene Zahlen, welche als die Coëfficienten der chemischen Affinität bezeichnet werden, in directer Beziehung zu einander. Damit ist zugleich die Grundlage für eine sehr einfache Auffassung der Vorgänge gegeben, auf welche sich die Bestimmung dieser Affinitätscoëfficienten gründet.

Es gibt noch eine zweite Art, die Diffusion der Säuren und Basen gegen einander zu beobachten, dieselbe ist auch schon wiederholt angewendet worden, die theoretische Bedeutung der beobachteten Vorgänge ist jedoch bisher unerörtert geblieben. Das Märzheft 1888 des Journal de physique enthält eine Abhandlung von L. Chabry: Procédé nouveau pour étudier la diffusion des acides.² Das neue Verfahren besteht darin, dass

¹ Zeitschrift für physikalische Chemie. II. 390—404. 1888.

² Journal de phys. 2. sér. VIII. p. 114. 1888.

eine oben durch einen Hahn verschliessbare, unten offene Glasröhre mit Wasser, welches mit Orcein blau gefärbt ist, voll gefüllt und dann in ein Gefäss getaucht wird, das eine Säure enthält. Die Säure diffundirt in die Orceinlösung und färbt dieselbe roth, das Fortschreiten der Grenze zwischen der rothen und blauen Farbe kann an einer Scala abgelesen werden. Ein Jahr vorher hat J. Coleman ¹ Versuche über die Diffusion von verschiedenen concentrirten Kali- und Natronlauge veröffentlicht. Ein getheiltes, mit sehr verdünnter, durch Äthylorange gefärbter Säure gefülltes Barometerrohr wurde in ein grösseres Gefäss eingekittet, welches die zu untersuchende Lauge enthielt. Beide Beobachter fanden das Gesetz, dass das Ansteigen der Säure oder der Lauge der Quadratwurzel aus der Zeit proportional vor sich geht. Die Abweichungen von diesem Gesetze sind bei den Beobachtungen von Chabry zum Theil gross, hingegen schliessen sich die Beobachtungen Coleman's, welche sich über einen Zeitraum von 30 Tagen erstrecken, dem Gesetze sehr genau an. Was den Einfluss, welchen die Concentration der Flüssigkeiten auf den Gang der Diffusion nimmt, anbelangt, gibt Chabry an, dass ein solcher wohl von der Concentration der Säure im Gefässe ausgeübt werde, dass aber der Verlauf der Erscheinung von der Concentration der Orceinlösung ganz unabhängig sei. Nach Coleman hat auch die Concentration der Flüssigkeit im Gefässe nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Diffusion.

Diese Angaben haben jedoch nur für die besonderen Verhältnisse, welche bei diesen Versuchen obgewaltet haben, Gültigkeit und dürfen nicht verallgemeinert werden. Was speciell den Einfluss der Concentrationen der beiden Flüssigkeiten auf den Vorgang der Diffusion anbelangt, so macht sich derselbe bei Versuchen dieser Art im Allgemeinen in gleicher Weise geltend, wie bei den Versuchen der ersten Art.

Um solche Versuche in einfacher Weise berechnen zu können, muss man für das offene Ende der Röhre die Annahme machen, dass die im Gefässe enthaltene Flüssigkeit während der ganzen Dauer des Versuches an diesem Orte dieselbe Concentration behält. Die Verdünnung, die sie in Folge der Diffusion der in ihr

¹ Proc. Edinb. R. Soc. XIV. p. 374—380. 1887. (Beiblätter XIII. p. 62.)

gelösten Säure oder Basis in die Röhre daselbst erfährt, soll also sofort durch die umliegende Flüssigkeit aufgehoben werden. Es kann die in die Röhre eingetretene Substanz durch die von allen Seiten hinzu diffundirende Säure oder Basis rasch ersetzt werden, mehr aber trägt dazu in den meisten Fällen die Schwere bei, in Folge welcher die veränderte Flüssigkeit durch die umliegende, noch unveränderte verdrängt wird.

Setzt man in das offene Ende der Röhre den Anfangspunkt der Abscissen, so hat das Integral der ersten der Differentialgleichungen (1) für $x = 0$ die Bedingung $u = a$ zu erfüllen. a bedeutet die Concentration der Flüssigkeit im Gefässe. Für die Trennungsebene gelten die Bedingungen $u = 0$, $u' = 0$ und die Gleichung (4), ferner für den Beginn des Versuches, also für $t = 0$ die Bedingung $u' = a'$ für die ganze Ausdehnung der Röhre, wenn mit a' die anfängliche Concentration der Flüssigkeit in der Röhre bezeichnet wird.

Für den Aufstieg der Trennungsebene der beiden Gebiete gilt auch in diesem Falle das durch die Formel (5) ausgedrückte Gesetz, die darin enthaltene Zahl α ist aber nicht mehr durch die Gleichung (7), sondern durch die folgende

$$\alpha e^{\alpha^2} \int_0^{\alpha} e^{-z^2} dz = \frac{a}{a'} \cdot \alpha' e^{\alpha'^2} \int_{\alpha'}^{\infty} e^{-z^2} dz \quad (9)$$

bestimmt.

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Gleichung (7) wesentlich dadurch, dass sie negative Werthe von α und α' nicht zulässt. Nimmt man für diese Zahlen negative Werthe an, so bleibt die erste Seite der Gleichung positiv, der Factor von $\frac{a}{a'}$ auf der zweiten Seite wird aber negativ, die Gleichung kann also durch negative Werthe nicht befriedigt werden, weil der Quotient $a : a'$ eine wesentlich positive Zahl ist. Bei den Versuchen dieser Art wächst also immer das Gebiet der Flüssigkeit im Gefässe in die Röhre hinein, wie auch die Concentrationen der beiden Flüssigkeiten gewählt werden mögen.

Der Factor von $a : a'$ in der Gleichung (9) ist derselbe, welcher auch in der Gleichung (7) vorkommt. Der Ausdruck auf der ersten Seite der Gleichung, welchen ich mit $F_1(\alpha)$ bezeichnen

will, ist um $\alpha e^{\alpha^2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ kleiner, als der analoge $F(\alpha)$ in der Gleichung (7). Für grosse Werthe von α ist $F_1(\alpha)$ nahe halb so gross, als $F(\alpha)$, z. B. für $\alpha=1.5$ ist $F_1(\alpha)=12.2$ und $F(\alpha)=24.8$. Es ist daher bei höheren Concentrationsverhältnissen die Steighöhe des wachsenden Gebietes in derselben Zeit bei den Versuchen zweiter Art nahe doppelt so gross, als bei den Versuchen erster Art. Beide Functionen haben in gleicher Weise die Eigenschaft, dass ihr Werth mit wachsenden α sehr rasch ansteigt. Wenn also auch eine Zunahme des Concentrationsverhältnisses $a : a'$ immer eine Zunahme von α zur Folge hat, so wird diese im Vergleich zur ersteren um so kleiner, je grösser α bereits ist. Ist z. B. $\alpha = 2.5$, welcher Werth für die Versuche zweiter Art ungefähr dem Verhältnisse $a : a' = 2300$ entspricht, so muss dieses Verhältniss auf das Doppelte erhöht werden, damit α auf den Werth 2.6 ansteigt. Der Verlauf der Erscheinungen wird also mit wachsendem Verhältnisse der Concentrationen gegen die Änderungen desselben unempfindlich, und dieser Fall war bei den Versuchen von Coleman und Chabry vorhanden, bei welchen die Concentration der in der Röhre enthaltenen Indicatorflüssigkeit im Vergleich zu jener der Flüssigkeit im Gefässe eine sehr kleine war.

Die Anwendung eines so hohen Verhältnisses der Concentrationen bietet aber, wenn man zudem Indicatoren verwendet, deren Diffusionscoefficienten klein sind, einen anderen Vortheil. Man kann dann relative Bestimmungen von Diffusionscoefficienten ausführen, ohne dazu der Tafeln für die Functionen F , F_1 und f zu bedürfen. Die Function $f(\alpha')$ wird sich von einem Versuch zum andern nur sehr wenig ändern. Wenn man den Indicator immer in gleicher Concentration und die zu untersuchenden Säuren oder Basen in Lösungen nimmt, welche dieselbe Zahl von Äquivalenten enthalten, so hat $a : a'$ für alle Versuche denselben Werth und somit auch α . Die in gleichen Zeiten beobachteten Steighöhen verhalten sich dann, wie die Quadratwurzeln aus den Diffusionscoefficienten der zur Untersuchung genommenen Substanzen.

Ich will zwei derartige Versuche mittheilen. Ich nehme Glasröhren von beiläufig 15 cm Länge und 5 mm innerem Durch-

messer. Dieselben sind an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem offenen Ende eben abgeschliffen und mit einer Millimetertheilung versehen. Die Röhre wird gefüllt, so dass die Flüssigkeit eine Kuppe über dem Rande bildet, dann umgedreht, und in einen Träger eingeklemmt, der auf einer verticalen Säule auf und ab geschoben werden kann. Ein grösseres, cylindrisches, mit der zweiten Flüssigkeit gefülltes Gefäss wird unter die Röhre gestellt, und letztere zu Beginn des Versuches durch Verschieben des Trägers in die zweite Flüssigkeit eingetaucht.

Bei dem ersten Versuche war in dem grossen Gefässe Salzsäure von zwei Molekülen, in der Röhre Ammoniak von $\frac{1}{16}$ Molekül Gehalt. Das Gebiet der Säure stieg in einer, in vier und in neun Stunden um $10\cdot7$, $21\cdot7$, $32\cdot7$, in einem Tage um $53\cdot6$ mm.

Bei Versuchen dieser Art ist in der Regel die Steighöhe anfänglich kleiner, als sie den Zuwächsen in den folgenden Zeiten entsprechend sein sollte. Es zeigt sich dies für die Zeiten unmittelbar nach Beginn des Versuches noch deutlicher, wenn man die Beobachtungstermine nicht nach der Stunde, sondern nach einer kleineren Zeiteinheit ordnet. Es ist wohl in der ersten Zeit die theoretische Bedingung, dass die äussere Flüssigkeit am offenen Ende der Röhre fortwährend erneuert wird, nicht in hinreichender Annäherung erfüllt. Bei höher concentrirten Flüssigkeiten kann die Verlangsamung des Ansteigens auch durch die eintretende Erwärmung aufgehoben werden.

Nimmt man an, dass die Differenzen der Steighöhen von 11 mm, welche von der ersten zur vierten, und von der vierten zur neunten Stunde beobachtet wurden, der Formel (5) entsprechen, so findet man mit Hilfe der Gleichung (9) den Diffusionscoefficienten der Salzsäure = $2\cdot99$, welcher Werth mit den oben gefundenen sehr gut übereinstimmt.

Bei dem zweiten Versuche wurde dieselbe Salzsäure im Gefässe, in der Röhre aber Ammoniak von $\frac{1}{4}$ Molekül Gehalt verwendet. Die Steighöhen waren $8\cdot3$, $16\cdot8$ und $25\cdot3$ mm in einer, vier und neun Stunden. Für den Diffusionscoefficienten erhält man daraus den Werth $3\cdot17$, der nur wenig grösser ist, als die früher gefundenen.