

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0497

**LOG Titel:** 22. Diffusion

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

4. Berechnung aus der Löslichkeitsänderung, die durch den Zusatz eines anderen Stoffes mit gemeinsamem Ion hervorgerufen wird<sup>198)</sup> (Nr. 14 c).

5. Chemische Reaktionsgeschwindigkeiten, die proportional der Konzentration des zu untersuchenden Ions sind (z. B. Verseifung von Estern durch Säuren) (Nr. 24).

6. Direkte Bestimmung der Ionenmenge durch bequeme äußere Mittel, z. B. Farbtöne von Indikatoren.<sup>199)</sup>

7. Aus den Potentialen von Ketten nach der *Nernstschen* Formel.<sup>200)</sup>

Die Methode Nr. 3 bestimmt direkt das Potential der unzersetzten Substanz, die Methoden 6 und 7 das der Ionen, die Methode 2 das des Lösungsmittels, welches mit dem des gelösten Stoffes nach Gleich. (10) zusammenhängt, während die Methoden 1 und 5 nicht direkt chemische Potentiale festlegen (da es sich nicht um Gleichgewichtsmessungen handelt) und Methode 4 das Potential der Ionen mit dem der undissoziierten Moleküle vergleicht.

**22. Diffusion.** a) *Nichtelektrolyte in Lösungen.* Die Diffusion in Lösungen war schon *Parrot*<sup>201)</sup> bekannt, wurde zuerst von *Graham*<sup>202)</sup> ausführlich experimentell untersucht und von *Fick*<sup>203)</sup> der strengen mathematischen Behandlung zugänglich gemacht, indem er aus der Analogie mit der Wärmeleitung die nach ihm benannte Gleichung aufstellte:

$$(84) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad \left( \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Sie ist die Kontinuitätsgleichung (Encykl. IV 15, Nr. 7)

$$(85) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div} C v \quad \text{mit} \quad v = \frac{D}{C} \operatorname{grad} C.$$

*Nernst*<sup>204)</sup> hat die Ableitung dieser Gleichung geändert, indem er den osmotischen Druck einführte als die Kraft, die den gelösten Stoff im Sinn der Gleichung

198) Z. B. N. Dhar u. A. K. Datta, Z. f. El. 19 (1913), p. 407.

199) V. H. Veley, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 147; Trans. Chem. Soc. 91 (1907), p. 153; 93 (1908), p. 652, 2114; E. Salm, Z. f. ph. Ch. 63 (1908), p. 83.

200) Nr. (49 a), s. z. B. K. Drucker, Z. f. El. 19 (1913), p. 797.

201) G. F. Parrot, Gilb. Ann. 51 (1815), p. 300.

202) Th. Graham, Lieb. Ann. 77 (1851), p. 56, 129; 80 (1851), p. 197.

203) A. Fick, Pogg. Ann. 94 (1855), p. 59. Weitere ältere Literatur Ostwald, Lehrbuch.

204) W. Nernst, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 613. Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 549; 19 (1906), p. 371; P. Debye, Ann. 408 a sowie eine kinetische Deutung von E. Riecke, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 564.

$$(86) \quad C v = k \text{ grad } \pi$$

antreibt, was für

$$(87) \quad \pi = RTC \quad k RT = D$$

mit (84) übereinstimmt. Äußere Kräfte treten einfach zu  $\text{grad } \pi$  hinzu.

Die tiefste Erkenntnis der Diffusion gewinnen wir aber erst aus den Arbeiten *Einsteins* und *Smoluchowskis*<sup>205</sup>), die zeigten, daß die Zusammenfassung der *Brownschen* Bewegungen aller Einzelteilchen gerade zu der Gleichung (84) führt. Hierbei ist das Wesentliche, daß in genügend verdünnter Lösung für ein bestimmtes Teilchen die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeit (*ohne äußere Kräfte*) in allen Richtungen gleich groß ist, unabhängig davon, wo die anderen Teilchen liegen. Daher ist die Anzahl der Teilchen, die in *einer* Richtung wandern, proportional  $C$ , der Überschub der Teilchen, die in einer Richtung wandern, über die in entgegengesetzter Richtung gehenden proportional  $\text{grad } C$ . Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit eines einzelnen Teilchens hängt dabei weder von der Richtung noch von  $C$  ab.

Die Einführung des osmotischen Druckes darf nicht zu dem Mißverständnis führen, als ob er auf das einzelne Teilchen als wirkliche Kraft wirken würde. Der osmotische Druck ist nur ein anderer Ausdruck für die Gesamtwirkung der *Brownschen* Bewegung, und hat für ein einzelnes Teilchen keine Bedeutung. Seine Einführung hat folgenden Sinn: Denken wir uns in der Lösung ein Volumenelement durch halbdurchlässige bewegliche Wände abgegrenzt, so wirken auf diese Wände wirklich die Kräfte, wie sie in (87) formuliert sind; das Volumenelement würde sich also nach (86) bewegen, wenn die Wände dem Druck frei nachgeben können.

Die Benutzung des osmotischen Druckes setzt daher voraus, daß die Diffusion im Groben durch solche Wände nicht geändert würde.

Bei dieser statistischen Auffassung des Vorganges hat es auch einen Sinn, nach der Geschwindigkeit des „Kopfes“ der Diffusion zu fragen (die nach der Differentialgleichung unendlich wäre), d. h. nach der Zeit, die das *erste* Teilchen im Mittel braucht, um eine gegebene Entfernung zu erreichen.<sup>206</sup>)

Bezüglich der Diffusionskonstante hat *Euler*<sup>207</sup>) aus Versuchen gefunden, daß sie häufig (im gleichen Lösungsmittel) proportional

205) *A. Einstein*, Ann. d. Ph. 17 (1905), p. 549; *M. v. Smoluchowski*, Phys. Z. 17 (1916), p. 557, 585.

206) *Ph. Frank*, Phys. Z. 19 (1918), p. 516; *H. Bauer*, Phys. Z. 20 (1919), p. 339.

207) *H. Euler*, Wied. Ann. 63 (1897), p. 273.

der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ist, *Herzog*<sup>208)</sup> hat gezeigt, daß sie proportional der dritten Wurzel des Verhältnisses von Molekularvolumen und Dichte ist. Beim Wechsel des Lösungsmittels soll sie umgekehrt proportional der inneren Reibung sein, was sich aus der Anwendung der *Stokesschen* Formel auf die Molekularbewegung ableiten läßt.

b) *Elektrolyte*. *Nernst*<sup>204)</sup> hat die gleichen Prinzipien auf Elektrolyte angewandt, wobei jedes Ion seine eigene Diffusionsgeschwindigkeit hat. Das würde zu einer Trennung der Ionen und damit zu einer elektrischen Kraft führen, welche das schnellere Ion zurückhält, das langsamere beschleunigt, bis gerade beide die gleiche Geschwindigkeit haben. Natürlich stellt sich dieser stationäre Zustand unmeßbar schnell ein.

Die Bewegungsgleichung der Ionen findet sich in Nr. 46. Führt man die Bedingung gleichschneller Wanderung beider Ionen ein und eliminiert die elektrische Kraft, so ergibt sich für ein binäres Salz mit gleichwertigen Ionen

$$(88) \quad \frac{1}{D} = \frac{1}{2RT} \left( \frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right).$$

Diese Gleichung ist gut bestätigt.

Bei nicht vollständiger Dissoziation ist auch der Anteil der undissoziierten Moleküle zu berücksichtigen.<sup>209)</sup>

In Salzgemischen wird die Auflösung der Gleichungen schwieriger, doch hat *Arrhenius* gezeigt, daß bei einem binären Salze die Diffusion des schnelleren Ions durch Zusatz eines Salzes, das auch das andere Ion enthält, beschleunigt wird.<sup>210)</sup>

c) *In festen Körpern*. Auch in festen Körpern ist Diffusion vorhanden. *Colson* und *Campbell*<sup>211)</sup> zeigten, daß Kohlenstoff sowie Oxy-sulfide durch glühendes Eisen wandern können. *W. Spring*<sup>212)</sup> wies nach, daß Zylinder aus verschiedenem Metall aneinandergreißt bei

208) *R. O. Herzog*, Z. f. El. 16 (1910), p. 1003; *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 549; 19 (1906), p. 289; *P. Walden*, Z. f. El. 12 (1906), p. 77; 26 (1920), p. 65; *L. W. Öholm*, Z. f. ph. Ch. 50 (1904), p. 309.

209) Siehe z. B. *J. J. v. Laar*, Lehrb. d. Elektrochemie, p. 92.

210) *W. Nernst*, l. c.; *J. J. v. Laar*, l. c. p. 112 f.; *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 51.

211) *A. Colson*, Paris C. R. 93 (1881), p. 1074; 94 (1882), p. 26; *J. Violle*, Paris C. R. 94 (1882), p. 28; *E. D. Campbell*, Am. Chem. J. 18 (1896), p. 707.

212) *W. Spring*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 65; *W. C. Roberts Austen*, Phil. Trans. 187A (1896), p. 383; *E. Warburg*, Ann. d. Phys. 40 (1913), p. 327; *G. Schulze*, Ann. d. Phys. 40 (1913), p. 335.

höherer Temperatur verschweißen und ineinander diffundieren. Die ausführlichsten Versuche hat *Roberts-Austen* angestellt.

Ferner gehört die den Metallographen bekannte Tatsache hierher, daß Mischkristalle, die bei der allmählichen Abscheidung aus der Schmelze eine schichtenweise sich ändernde Konzentration aufweisen, diese bei genügend langsamen Arbeiten ausgleichen (Temperung). Hierbei ist bemerkenswert, bei wie tiefen Temperaturen die Diffusion noch merklich ist, um dann bei einer relativ kleinen Temperaturerniedrigung praktisch zu verschwinden.<sup>213)</sup> *Masing* hat die elektrische Widerstandsänderung eines aus abwechselnden Schichten zweier Metalle bestehenden Leiters bei allmählicher Vermischung verfolgt.<sup>214)</sup> Endlich hat *Hevesy* die Methode der radioaktiven Indikatoren angewandt.<sup>214a)</sup>

Die Möglichkeit der Diffusion folgt auch aus der Ionenleitung in Kristallen. Da in festen Lösungen die gleichen thermodynamischen Gesetze gelten wie in flüssigen, also auch der gleiche osmotische Druck herrscht, liegt die Langsamkeit der Diffusion nur an der Größe der inneren Reibung, die aber mit steigender Temperatur rasch abnimmt.

**23. Hydrate in Lösungen.**<sup>215)</sup> Vor Aufstellung der *van t'Hoff*-schen Lösungstheorie waren sehr häufig stöchiometrisch definierte chemische Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem angenommen worden. Unmittelbar nach *van t'Hoff's* Veröffentlichung hielt man oft das Auftreten solcher Verbindungen für unvereinbar mit dessen Anschauungen, erst später wurde man sich allgemein darüber klar, daß die Theorie nur die Unabhängigkeit der gelösten Moleküle in ihrer Bewegung untereinander fordert, während über die Mitnahme von Lösungsmittel nichts ausgesagt wird. Die Annahme von Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem gewinnt wieder Boden, doch meist in der Form, daß eine mit zunehmender Entfernung vom gelösten Molekül lockerer werdende Vereinigung, nicht aber eine stöchiometrisch definierte Verbindung angenommen wird.

Die Methoden der Untersuchung stützen sich auf folgende Erscheinungen:

213) Siehe besonders z. B. *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), z. B. p. 60, 67, 151, 195, 197 ff.

214) *G. Masing*, Z. f. anorg. Ch. 62 (1909), p. 265.

214a) *G. v. Hevesy*, Z. f. Phys. 2 (1920), p. 148.

215) Vgl. die Zusammenfassungen von *E. W. Washburn*, Jahrb. f. Rad. u. El. 5 (1908), p. 493; 6 (1909), p. 69; *E. Baur*, Von den Hydraten in wässriger Lösung, Stuttgart 1903 (Sammlung Ahrens VIII); *N. Dhar*, Z. f. El. 20 (1914), p. 57 mit Nachträgen von *K. Drucker*.