

Phänomene des Niederschlags, besonders Richtung und Intensität des Windes genau bestimmt werden.

Die Vertheilung der Regenmenge in der jährlichen Periode ist daher in verschiedenen Gegenden sehr verschieden; sie kann aber auch in entfernten Localitäten der Zeit nach dieselbe werden, obgleich ihrem Ursprung nach äussert verschieden seyn. Ohne Berücksichtigung dieser Bedingungen quantitativ Gleiches in graphischen Darstellungen unter einander verbinden, erschwert das Verständniss, statt es zu fördern.

(Hier folgt die Tabelle.)

IV. Ueber Diffusion; von Dr. Adolf Fick,

Prosector in Zürich.

Die Hydrodiffusion durch Membranen dürfte billig nicht blofs als einer der Elementarfactoren des organischen Lebens sondern auch als ein an sich höchst interessanter physikalischer Vorgang weit mehr Aufmerksamkeit der Physiker in Anspruch nehmen als ihr bisher zu Theil geworden ist. Wir besitzen nämlich eigentlich erst vier Untersuchungen, von Brücke ¹⁾, Jolly ²⁾, Ludwig ³⁾ und Cloetta ⁴⁾ über diesen Gegenstand, die seine Erkenntniss um einen Schritt weiter gefördert haben. Vielleicht ist der Grund dieser spärlichen Bearbeitung zum Theil in der grofsen Schwierigkeit zu suchen, auf diesem Felde genaue quantitative Versuche anzustellen. Und in der That ist diese so grofs, dafs es mir trotz andauernder Bemühungen noch nicht hat gelingen wollen, den Streit der Theorien zu

1) Pogg. Ann. Bd. 58, S. 77.

2) Zeitschrift für rationelle Medicin, auch d. Ann. Bd. 78, S. 261.

3) Ibidem, auch d. Ann. Bd. 78, S. 307.

4) Diffusionsversuche durch Membranen mit zwei Salzen. Zürich 1851.

einem definitiven Abschlufs zu bringen. Gleichwohl veröffentliche ich das, was ich bis jetzt gefunden habe, theils weil ich den oben citirten Arbeiten doch schon einiges neue experimentelle Material hinzufügen kann und vor der Hand noch keinen Weg sehe in der nächsten Zukunft zu besseren Resultaten zu kommen, theils um bei dieser Gelegenheit gewisse mechanische Gesichtspunkte nachdrücklicher zu betonen, die in den früheren Arbeiten weniger hervorgehoben wurden, namentlich in Betreff der Verknüpfung zwischen der eigentlichen Diffusion durch poröse Körper hindurch und der einfachen Verbreitung eines löslichen Körpers in seinem Lösungsmittel.

Ueber das letztgenannte Phänomen ist bekanntlich vor mehreren Jahren eine umfangreiche Arbeit von Graham ¹⁾ erschienen, die ein überaus reiches Material von qualitativen und quantitativen Versuchen enthält. Jene sind selbstverständlich durchweg von bleibendem grossem Werthe; diese jedoch büfsen grosentheils viel an Interesse dadurch ein, dafs die ganze Untersuchung nicht auf der Untersuchung des Elementarvorganges als Unterlage ruht. Ich sah mich daher veranlafst die einfache Diffusion von Lösungen ohne Dazwischenkunft von porösen Membranen noch einmal zu prüfen und namentlich das Grundgesetz zu finden, welchem der Elementarvorgang von Schicht zu Schicht unterworfen ist.

Die Natur des Gegenstandes — einer eigentlichen Molecularbewegung — mag hier ein etwas weiteres Ausholen rechtfertigen. Man hat viel geschrieben und gestritten über den Unterschied der chemischen Affinitätskräfte und der Kräfte, welche die Lösung eines Körpers in einer Flüssigkeit bewirken; mir scheint es als könne man sich an der Hand der einfachen atomistischen Hypothese, die wohl von den meisten Physikern mindestens als gutes Hilfsmittel für Uebersicht, Anschauung und Erfindung gebilligt wird, bis zu einem gewissen Grade davon mechanisch Rechenschaft geben. Wenn man nämlich annimmt, dafs zweierlei Arten

1) Liebig's Ann. Bd. 77 u. 80.

von Atomen im leeren Raume zerstreut sind, deren ersteren (die ponderabelen) dem Newton'schen Attractionsgesetze folgen, während die anderen — die Aetheratome — einander abstossen ebenfalls im zusammengesetzten Verhältniss ihrer Massen, aber proportional einer Function der Entfernung $f(r)$, welche rascher abnimmt als der reciproke Werth der zweiten Potenz; wenn man ferner noch annimmt, die ponderabelen Atome und Aetheratome ziehen einander gegenseitig an mit einer Kraft, die ebenwohl dem Producte der Massen, ferner aber einer anderen Function des Abstandes $\varphi(r)$ proportional ist, die *noch rascher* abnimmt als die vorige, wenn man, sage ich, diefs annimmt, so sieht man ohne weiteres, dafs um jedes ponderabele Atom, als Kern, eine verdichtete Aethersphäre gelagert seyn mufs, die, wofern das ponderabele Atom kugelförmig gedacht werden darf, aus concentrischen Kugelschalen bestehen wird, deren jede eine bestimmte Dichtheit des Aethers hat, so dafs die Dichtheit des Aethers in irgend einem Punkte, wenn man unter r den Abstand desselben vom Centrum eines isolirten ponderabelen Atomes versteht, ausgedrückt werden kann durch $f_1(r)$, eine Function von r , die jedenfalls für ein sehr groses Argument einen Werth annehmen mufs, welcher der Dichtheit im allgemeinen Aethermeer gleich kommt. Die Bestimmung dieser Function $f_1(r)$ sollte nun eigentlich das erste Problem der Molecularphysik seyn. Die analytischen Schwierigkeiten dieses Problems mögen hier unerörtert bleiben, da uns die Natur der Functionen $f(r)$ und $\varphi(r)$ vollkommen unbekannt ist und daher vor der Hand an eigentliche analytische Lösung doch nicht gedacht werden kann. Ein anderer Umstand darf jedoch hier nicht unerörtert bleiben, der vielleicht bei Manchem logischen Anstand finden dürfte. Abstrahirt man nämlich ganz von der räumlichen Ausdehnung der Atome, indem man sie als geometrische Punkte mit Masse und Kräften ausgerüstet ansieht, so ist bei den oben angenommenen Eigenschaften der Functionen $f(r)$ und $\varphi(r)$ klar, dafs die Dichtheit des Aethers unendlich nahe am Centrum

des ponderabelen Atoms *unendlich groß* seyn muß, was offenbar physikalisch unzulässig ist. Man entgeht dieser Schwierigkeit sofort, wenn man den Atomen noch endliche räumliche Ausdehnung und Undurchdringlichkeit (absolute Starrheit) beilegt, denn alsdann sind in der Function $f_1(r)$ unendlich kleine Werthe von r durch die Natur der Sache ausgeschlossen. Man bereitet sich freilich durch diese Annahme die logische Schwierigkeit gleichzeitig annehmen zu müssen, daß einer bewegenden Kraft das Gleichgewicht gehalten werde nicht durch eine andere Kraft, sondern durch die bloße Existenz der Materie. Mir scheint diese keineswegs unübersteiglich; wenn sie aber das ist, der wird allerdings nach einer besseren Hypothese sich umsehen müssen.

Haben wir nun einmal die ponderabelen Atome mit ihren Aethersphären — wir wollen sie Molecule nennen — so ist es, meine ich, nicht schwer sich eine Anschauung von den verschiedenen molecularen Vorgängen zu bilden. Vor allem fällt in die Augen, daß bei einem Aggregat von (gleichartigen) Moleculen unter Umständen die Abstofsung, die zwischen den Aethersphären stattfindet, die Anziehung zwischen den ponderabelen Kernen überwiegen kann — ein solches Aggregat würde einen gasförmigen Körper darstellen. Ferner kann aber auch bei einer gewissen Moleculardistanz die Abstofsung der Aethersphären gerade der Anziehung zwischen den ponderabelen Kernen das Gleichgewicht halten, was beim festen und flüssigen Aggregatzustande stattfinden muß; und zwar wird der flüssige Zustand einer solchen Moleculardistanz entsprechen, bei welcher die Aethersphären ihre Kugelgestalt noch nahezu beibehalten; hingegen wird, wenn durch relativ starke Anziehung der ponderabelen Kerne die Molecule so nahe aneinander rücken, daß die Aethersphären durch gegenseitigen Einfluß sich mehr polyedrischen Gestalten annähern, der feste Aggregatzustand eintreten, weil in diesem Falle ein vollkommen stabiles Gleichgewicht statthat, das eine Verschiebung und Drehung der Molecule nicht zuläßt. Wie die Wärme mitwirkt zum Zustandekommen eines bestimm-

ten Molecularabstandes habe ich kürzlich in einer eigenen kleinen Notiz ¹⁾ anschaulich zu machen versucht, enthalte mich daher hier aller Bemerkungen darüber. Dafs übrigens für einen sehr grossen Abstand unter allen Umständen die Anziehung der ponderabelen Kerne als am langsamsten abnehmend allein merklich wirkend übrig bleibt, bedarf keiner besonderen Ausführung sowie das Gesetz derselben (das Newton'sche).

Kommen ungleichartige Molecule einander 'nahe, so ist vor allem folgendes zu beachten: Da die Anziehung zweier Molecule die Differenz zweier Kräfte (der Anziehung der ponderabelen Kerne und der Abstofsung der Aethersphären) ist, so ist keineswegs wahrscheinlich, dafs sich zwei schwerere Molecule — mit grosser ponderabler Masse — nothwendig stärker anziehen müssen als zwei leichtere oder ein leichteres und ein schwereres gegenseitig. Im Gegentheil werden schwere Atome auch eine grosse Aethersphäre um sich haben und folglich bei ihnen auch der Subtrahend jener Differenz gross seyn. Für zwei leichtere Atome ist der Subtrahend klein, freilich auch der Minuend kleiner. Bei unserer Unbekanntschaft mit den Functionen $f(r)$ und $\varphi(r)$, die uns hindert die Function $f_1(r)$ kennen zu lernen und uns demgemäfs auch jede Kenntnifs abschneidet über das Verhältnifs, was zwischen der Masse des ponderabelen Atoms und der Masse des darum verdichteten Aethers besteht, können wir freilich im Einzelnen über die Stärke der Anziehung nichts aussagen; jedenfalls läfst sich aber aus dem so eben Bemerkten mit Grund vermuthen, dafs im Allgemeinen gerade zwischen recht ungleichartigen Moleculen eine stärkere Anziehung statthabe als zwischen gleichartigen. Es kann nun offenbar die Anziehung zwischen solchen so gross seyn, dafs sie gewissermassen mit ihren Aethersphären in einander eindringen, d. h. dafs sich ein neues stabiles System bildet mit zwei ponderabelen Kernen (die jedoch immer noch durch Aether gefüllte Zwischenräume von einander getrennt bleiben) und einer gemein-

1) Pogg. Ann. Bd. 91, S.287.

schaftlichen (natürlich nicht mehr kugelförmigen) Aethersphäre. In ähnlicher Weise werden auch stabile Systeme mit drei und mehr ponderabelen Kernen entstehen können. Kommen so zwei Aggregate von Moleculen zusammen, die mit den mechanischen Eigenschaften solcher Systembildung ausgerüstet sind, so ist sehr annehmbar, daß unter gleichen Bedingungen auch lauter gleichartige Systeme (sey es zu zwei oder zu drei oder zu einer anderen bestimmten Anzahl ponderabler Kerne) gebildet werden und daß die überschüssigen Molecule des einen oder des anderen Aggregats unverbunden bleiben. Man erkennt in diesen Systemen die *chemischen* Verbindungen nach festem Verhältniß der verbundenen Massen, die in der Regel *kleine* Multipla gewisser Grundverhältnißzahlen seyn müssen. Daß solche complexe Molecule (so können wir jene Systeme nennen) in manchen Beziehungen wie einfache sich verhalten, leuchtet ein. Es kann sich aber bei der Annäherung verschiedenartiger Molecule auch noch ein anderer bemerkenswerther Fall ereignen. Seyen, um es mit bestimmten Vorstellungen zu thun zu haben, zwei Aggregate von Moleculen miteinander in (sogenannter) Berührung; das eine enthalte Molecule von der Gattung *A*, das andere von der Gattung *B*; nun sey die Anziehung zwischen einem *A* und einem *B* zwar stärker als die sowohl zwischen *A* und *A* als auch die zwischen *B* und *B*, aber doch nicht so stark, daß *A* und *B* eine chemische Verbindung eingehen, d. h. also wenn sich *A* und *B* ein wenig genähert haben, halte wiederum die Abstofsung der Aethersphären der Anziehung das Gleichgewicht, ohne daß sie zu einem festen System zusammengetreten wären. Offenbar ist dieser Fall mechanisch denkbar. Es wird nun eine Bewegung beginnen, die Molecule *A* werden eindringen in den Raum, den vorher der Aggregat *B* einnahm, und umgekehrt. Diese Bewegung kann nicht eher aufhören und einem Gleichgewicht Platz machen, als bis in dem ganzen Raume, der von *A* und *B* zusammen eingenommen war, eine gleichmäßige Vertheilung der Molecule *A* und *B* statthat, so daß in einer Raumeinheit ebenso

viele

viele von den Moleculen *A* sich finden als in der anderen, und dasselbe von den Moleculen *B* gilt. Der so eben beschriebene Vorgang ist unter dem Namen der Diffusion bekannt.

Es wäre jetzt die erste Aufgabe, das Grundgesetz für diesen Bewegungsvorgang aus den allgemeinen Bewegungsgesetzen herzuleiten; und dieß wäre auch, glaube ich, wohl möglich ohne die Functionen $f(r)$ und $\varphi(r)$ zu kennen. Meine dahin gerichteten Bestrebungen haben indessen keinen Erfolg gehabt. Dahingegen drängte sich mir beim ersten Ueberlegen jenes Grundgesetzes eine sehr nahe liegende Vermuthung auf, die es mir experimentell außer allen Zweifel zu stellen gelungen ist. In der That wird man zugeben, daß von vorn herein nichts wahrscheinlicher sey als dieß: Die Verbreitung eines gelösten Körpers im Lösungsmittel geht, wofern sie ungestört unter dem ausschließlichen Einfluß der Molecularkräfte stattfindet, nach demselben Gesetze vor sich, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat, und welches Ohm bereits mit so glänzendem Erfolge auf die Verbreitung der Elektrizität (wo es freilich bekanntlich nicht streng richtig ist) übertragen hat. Man darf nur in dem Fourier'schen Gesetz das Wort Wärmequantität mit dem Worte Quantität des gelösten Körpers, und das Wort Temperatur mit Lösungsdichtigkeit vertauschen. Der Leitungsfähigkeit entspricht in unserem Falle eine von der Verwandtschaft der beiden Körper abhängige Constante.

Das Gesetz kann nun in Bezug auf die Verbreitung eines in Wasser löslichen Salzes, dessen spezifisches Gewicht das des Wassers übertrifft, in diesem letzteren so ausgedrückt werden (wobei auf die kleine Verdichtung bei der Mischung ungleich concentrirter Lösungen keine Rücksicht genommen wird): In einer Masse von Salzlösung sey in jeder horizontalen Elementarschicht die Concentration constant und $= y$ einer Function der Höhe x dieser Schicht über irgend einer als Anfang angenommenen Horizontalebene, wobei noch die Einschränkung zu machen ist,

dafs die Function y mit wachsendem x abnehmen müsse, d. h. dafs jede höhere Schicht weniger concentrirt (also leichter) als alle darunter liegenden seyn müsse, weil nur in diesem Falle die Diffusion nicht durch die Schwere gestört wird; dann wird aus der Elementarschicht zwischen den Horizontalebenen bei x und $x + dx$ (in welcher die Concentration y ist) während des Zeitdifferentials dt in die nächst höher liegende, von den Horizontalebenen bei $x + dx$ und $x + 2dx$ begränzte, in welcher die Concentration $y + \frac{dy}{dx} dx$ herrscht, eine Salzmenge übertreten $= -Q \cdot k \cdot \frac{dy}{dx} dt$, wo Q die Oberfläche der Schicht und k eine von der Natur der Substanzen abhängige Constante bedeutet. Gleichzeitig tritt natürlich eine an Volum jener Salzmenge gleiche Wassermenge aus der oberen Schicht in die untere.

Genau nach dem Muster der Fourier'schen Entwicklung für den Wärmestrom leitet man aus diesem Grundgesetze für den Diffusionsstrom die Differentialgleichung her

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -k \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wenn der Querschnitt Q des Gefäßes, in welchem der Strom statthat, eine Function seiner Höhe über dem Boden ist. Ist der Querschnitt constant (d. h. das Gefäß cylindrisch oder prismatisch), so vereinfacht sich die Differentialgleichung zu

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -k \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Es standen nun zur experimentellen Bestätigung dieser Differentialgleichung und folgeweise des oben aufgestellten Grundgesetzes verschiedene Wege offen, die ich sämmtlich mehr oder weniger weit betreten habe. Zunächst konnte man durch Integration der Gleichung (2) $y = f(x, t)$ herstellen und die berechneten Werthe von y mit beobachteten vergleichen. Da aber einmal selbst in den Fällen, wo sich das Integral unter geschlossener Form darstellte, die nume-

rische Auswerthung einer hinreichenden Anzahl von Werthen äußerst mühsam gewesen wäre, und da außerdem noch andere unzweideutige experimentelle Prüfungen möglich waren, habe ich diese eine gänzlich unterlassen. Ich unterlasse es deshalb auch die einzelnen für specielle Fälle von Diffusionsströmen geltenden particulären Integrale der Gleichung (2) hier zu entwickeln.

Zweckmäßiger schien es mir im Anfang bei einem Diffusionsstrom zu verschiedenen Zeiten die Werthe von y in verschiedenen Höhen zu messen und dann die Beziehungen zwischen den endlichen Differenzen der beobachteten Größen mit der Beziehung zwischen den Differentialen, wie sie in (2) enthalten sind, zu vergleichen. Da ich auf diesem Wege zu keinem entscheidenden Resultate kam, will ich die in diesem Sinne angestellten Versuche nur ganz kurz im Allgemeinen beschreiben; vielleicht sind sie doch von einigem Interesse. Eine Reihe ganz gleicher cylindrischer Gefäße wurden zur Hälfte ihrer Höhe mit gesättigter Kochsalzlösung, zur anderen Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt. Man gelangt zu diesem Ziele sehr leicht, wenn man die Gefäße zuerst halb mit Wasser füllt und dann durch einen auf den Boden reichenden Heber die Kochsalzlösung unter das Wasser fließen läßt. Auf diese Weise mischen sich die Flüssigkeiten während des Füllens nicht im mindesten, und man sieht noch eine Zeit lang eine spiegelnde Trennungsfläche. Die Gefäße blieben hierauf vollkommen ruhig sich selbst überlassen und wurden nach Ablauf verschiedener Zeiten mittelst eines an einer gezahnten Stange abwärts bewegbaren Hebers entleert, und die einzelnen jedesmal 0,01^m dicken Schichten in gesonderten Gefäßen aufgefangen, so wie deren Concentration aräometrisch bestimmt. Da alle Bedingungen für die verschiedenen Gefäße vollkommen gleich waren, so steht nichts im Wege die sämmtlichen gefundenen Werthe von y anzusehen als die für einen einzigen Diffusionsstrom in verschiedenen Höhen zu verschiedenen Zeiten geltenden, und ihre endlichen Differenzen nach der einen und der anderen Ur-

variablen mit der Differentialgleichung zu vergleichen. Es

mußte also $\frac{\frac{dy}{dx}}{\frac{d^2y}{dx^2}}$ annähernd constant seyn. Die gefunde-

nen Werthe dieses Quotienten schwankten jedoch zwischen sehr weiten Gränzen. Ich glaube diesen Umstand der Unvollkommenheit der Methode des Abhebens der Schichten zuschreiben zu müssen, wobei mischende Strömungen nicht ganz zu vermeiden sind; dabei ist noch zu bedenken, daß das Nehmen der zweiten Differenz die Wirksamkeit der Fehler außerordentlich steigert. Trägt man die für einen bestimmten Werth von t gefundenen Werthe von y als Ordinaten einer Curve auf, deren Abscissen die Höhen der betreffenden Schichten über dem Boden des Gefäßes sind, so erhält man eine Curve, die in der unteren Hälfte (so weit im Anfang die Salzlösung reichte) ihre Concavität, in der oberen ihre Convexität der Abscissenaxe zukehrt, so daß sie in der Mitte (wo ursprünglich die Trennungsfläche der Flüssigkeiten sich befand) einen Wendepunkt hat; die Concentration an dieser Stelle — die Ordinate des Wendepunktes — ist immer — für jeden bestimmten Werth von t — genau die Hälfte der ursprünglich angewandten Salzlösung. Allgemein ist bei einer solchen Curve die Summe zweier von der Mitte gleichweit abstehender Ordinaten constant und gleich der anfänglichen Concentration der angewandten Lösung, so daß der concave und convexe Theil der Curve einander congruent sind. Je größer der bestimmte Werth von t ist, für welchen die Curve verzeichnet wurde, um so mehr nähert sich dieselbe einer der Abscissenaxe parallelen Geraden, deren Abstand von jener gleich kommt der halben Concentration der angewandten Lösung. Alle diese Eigenschaften der Curven ließen sich nach unserem Grundgesetze mit Berücksichtigung des Anfangszustandes leicht vorhersagen; und es können daher diese Versuche doch gewissermaßen zur Bestätigung des Gesetzes aufgeführt werden.

Als zweiter Prüfstein konnten Fälle benutzt werden, wo ein Diffusionsstrom zu einem stationären Zustand gekommen war, dadurch dafs man die Concentration zweier Schichten constant erhielt. Solche Fälle herzustellen hat keine Schwierigkeit. Ich kittete oben und unten offene Gefäße mit dem einen Ende in ein anderes Gefäß ein, das mit Kochsalz ganz angefüllt war, füllte hierauf das erstere mit Wasser oder noch besser schichtenweise mit Salzlösung von annähernd der Concentration, die man in den verschiedenen Höhen im stationären Zustande zu erwarten hat, und stellte hierauf das Ganze in einen großen Behälter mit Wasser. So vorgerichtet wurde der Apparat wochenlang sich selbst überlassen und nur von Zeit zu Zeit das Wasser in dem äußeren Behälter erneuert. Da die Bodenschicht — mit dem Reservoir von Salzkristallen in Berührung — fortwährend absolut gesättigte Lösung enthalten, die Oberflächenschicht an das reine Wasser gränzend beständig die Concentration Null behalten mußte, so mußte sich schließlichs ein stationärer Zustand und dynamisches Gleichgewicht herstellen, das dadurch charakterisirt ist, dafs jede Schicht im Zeitelement von der vorhergehenden ebenso viel Salz empfängt als sie an die folgende abgiebt, so dafs die Concentration in allen Schichten von der Zeit unabhängig ist. Dieser Zustand erhält sich wenn er einmal besteht. Die analytische Bedingung dafür ist also $\frac{dy}{dt} = 0$. Sie stellt sich für einen Diffusionsstrom in einem cylindrischen Gefäße, der Gleichung (2) zufolge, dar unter der Form:

$$0 = \frac{d^2y}{dx^2} \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Das Integral dieser Gleichung $y = ax + b$ schließt den Satz ein: »Wenn in einem cylindrischen Gefäße dynamisches Gleichgewicht statthaben soll, so müssen sich die Concentrationsunterschiede zweier beliebiger Schichtenpaare verhalten wie die Abstände der Schichten in den beiden Paaren«, oder mit anderen Worten: Die Concentrationen

müssen von unten nach oben abnehmen wie die Ordinaten einer geraden Linie. Diesen Satz bestätigt der Versuch vollständig. Zur Bestimmung der Concentrationen in dem den Diffusionsstrom leitenden cylindrischen Gefäße bediente ich mich jetzt nicht mehr der Methode des schichtenweisen Abhebens, sondern ich senkte ein am Waagebalken hängendes Glaskügelchen in die zu untersuchende Schicht, und berechnete die specifische Schwere aus dem Gewicht, welches auf die andere Waagschale gelegt werden mußte, um das Kügelchen zu balanciren. Diese Methode erweckt auf den ersten Blick wenig Vertrauen, jedoch stellten prüfende Vorversuche dieselbe als hinreichend genau heraus. Es mag genügen die numerischen Resultate eines Versuches herzusetzen:

Tiefe der Schicht unter der Oberfläche:

10mm 32,2 54,4 76,6 98,8 121,0 143,2 165,4 187,6 209,8 220,9.

Spec. Gewicht ¹⁾ derselben:

1,009 1,032 1,053 1,073 1,093 1,115 1,135 1,152 1,170 1,187 1,196.

Dafs die Concentrationen in der Tiefe ein wenig langsamer abnehmen als oben, erklärt sich leicht daraus, dafs der stationäre Zustand noch immer nicht vollkommen erreicht war.

Ein zweiter Fall von dynamischem Gleichgewicht wurde noch beobachtet, indem ein trichterförmiges Gefäfs in der oben beschriebenen Anordnung an die Stelle des cylindrischen gesetzt wurde, mit der Spitze nach unten. Da der Querschnitt jetzt nicht mehr constant war, ergab sich die Bedingung für das dynamische Gleichgewicht aus der allgemeineren Gleichung (1) unter der Form

$$0 = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{1}{Q} \cdot \frac{dQ}{dx} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Für einen geraden Kegel mit kreisförmiger Basis (das trichterförmige Gefäfs) hat man aber $Q = \pi \cdot \alpha^2 x^2$, wenn man den Ursprung in die Spitze des Kegels legt und α die Tangente des halben Oeffnungswinkels nennt. Durch Ein-

1) Dessen Ueberschuß über 1 der Concentration proportional ist.

setzung dieses Werthes geht (4) über in $0 = \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{dy}{dx}$, deren Integral $y + c_1 = -\frac{c}{x}$. Die beiden Constanten c und c_1 sind so zu bestimmen, daß für ein gewisses x (da wo der Kegel abgestutzt ist und auf dem Salzreservoir ruht) y vollkommener Sättigung gleich kommt, und für einen gewissen anderen Werth von x , der der Basis des Trichters entspricht, $y = 0$ wird. In einem Versuche stellten sich die Zahlenwerthe folgendergestalt heraus:

Tiefe der Schicht unter der Oberfläche:

27,7^{mm} 55,5 72,1 88,8 105,4 122,1 138,7 155,4.

Ueberschuß des spec. Gew. über 1 (der Concentr. proportional) beobachtet:

0,000^{mm} 0,008 0,019 0,030 0,040 0,055 0,075 0,105.

Derselbe berechnet:

0,006^{mm} 0,015 0,023 0,031 0,043 0,057 0,078 0,107.

Beachtenswerth ist, daß alle beobachteten Werthe zu klein sind, in einem anderen Falle waren sie sämmtlich zu groß; aber gerade dieser Umstand ist der schlagendste Beweis für die Richtigkeit der ganzen Betrachtung. In dem mitgetheilten Falle nämlich war der Trichter anfänglich ganz mit reinem Wasser gefüllt gewesen und der Strom näherte sich dem stationären Zustande durch *Wachsen* der Concentrationen, während in dem anderen erwähnten Falle im Anfang das Gefäß mit verschiedenen Lösungen höherer Concentration gefüllt worden war, so daß der stationäre Zustand durch allmälige Abnahme erreicht werden mußte; und in beiden Fällen war er offenbar noch nicht absolut erreicht, was ja ohnehin theoretisch unmöglich ist.

Nach diesen das Gesetz außer Zweifel stellenden Versuchen konnte zu der Bestimmung der Constanten k für irgend welche Körpercombination geschritten werden. Ich habe dieselbe bis jetzt nur für Kochsalz und Wasser ausgeführt. Und zwar stellte ich zu dem Ende folgende Versuche an, die, wie man sehen wird, ebenso viele neue Bestätigungen des Grundgesetzes sind. Es wurden zu dem Ende drei Röhren, deren Querschnitt zufälligerweise genau

20^{mm} Durchmesser hatte, von verschiedener Länge ganz in derselben Weise vorgerichtet wie der oben beschriebene Cylinder und Trichter, d. h. mit dem einen Ende in ein Salzreservoir eingetaucht und mit Wasser gefüllt sodann das Ganze in ein Gefäß mit reinem Wasser gestellt. Nachdem die Apparate hinreichend lange Zeit gestanden hatten, um zu einem dynamischen Gleichgewicht gekommen zu seyn (wobei natürlich die ausspülende Flüssigkeit in passenden Zwischenräumen erneuert wurde), untersuchte ich die Salzmenge, welche während ein und derselben Zeit aus jeder der drei Röhren in die äußere Flüssigkeit diffundirt waren, durch Abheben, Eindampfen und Fällern mit einer titrirten Silberlösung. Definirt man nun die Gröfse k näher als diejenige Salzmenge, welche während der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit aus einer Schicht in die benachbarte übergeht, wenn die Raschheit der Konzentrationsabnahme $\left(\frac{dy}{dx}\right)$ der Einheit gleich ist, so kann man sie leicht aus Versuchen berechnen, die nach dem so eben mitgetheilten Plane angestellt sind. Zuvor müssen wir nur noch die in der Definition erwähnten Einheiten conventionell feststellen. Sey die Querschnittseinheit der Querschnitt unserer Röhren, also die Oberfläche eines Kreises von 1^{cm} Halbmesser. Die Konzentrationsabnahme $\left(\frac{dy}{dx}\right)$ soll dann der Einheit gleich gesetzt werden, wenn sie durch eine Flüssigkeitssäule, deren Höhe der Längeneinheit 1^{mm} gleich kommt, constant herrschend gedacht eine Konzentrationsdifferenz der beiden Endflächen derart zur Folge hat, dafs die eine die absoluter Sättigung entsprechende Concentration, die andere die Concentration Null besitzt. Als Zeiteinheit gelte ein Tag.

Man sieht leicht, dafs, wenn unser Gesetz richtig ist, sich die in derselben Zeit durch die drei Röhren getretenen Salzmenge verhalten müssen umgekehrt wie ihre Längen, und dafs, wenn man diese Mengen durch die Zeit dividirt und mit der (in Millimeter ausgedrückten) Länge multi-

plicirt, für alle drei Röhren die nämliche Gröfse, nämlich das so eben definirte k herauskommen mufs. Ich lasse eine kleine Tabelle der besten Versuche hier folgen.

Temperatur während d. Processes.	k berechnet aus der Menge, die durch d. <i>längste</i> Rohr getreten war.	k berechnet aus der Menge, die durch d. <i>mittlere</i> Rohr getreten war.	k berechnet aus der Menge, die durch d. <i>kürzeste</i> Rohr getreten war.
nicht bestimmt.	11,71	12,36	11,08
15,8 — 14°,8	9,67	9,7	9,3
15,5 — 16		9,57	
16 — 16°,5		9,94	
17,5 — 18°,5	10,79		
18 — 19	10,71	11,08	10,50
20°	11,14		11,02
19 — 22	11,44	11,33	
20 — 21	11,89		11,12

NB. die Temperaturen sind in Graden der 100theiligen Scale angegeben.

Bei billiger Berücksichtigung der unvermeidlichen Fehlerquellen, wird man eine bessere Uebereinstimmung der Zahlen schwerlich erwarten.

Vorstehende Tafel macht noch anschaulich, was ohnehin nach den Graham'schen Versuchen schon zu vermuthen war, dafs die Gröfse k eine Function der Temperatur ist, und zwar dergestalt, dafs sie mit wachsenden Werthen derselben zunimmt. Da es mir aber aus theoretischen Gründen keineswegs wahrscheinlich ist, dafs eine einfache Beziehung zwischen k und der Temperatur stattfinde, so habe ich es einstweilen noch unterlassen, umfangreichere Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen. Ausserdem mufs die Gröfse k in unmittelbarer Beziehung zu den Gröfsen stehen, welche andere Eigenschaften der Substanzen ausdrücken, etwa zum Atomgewicht; jedoch scheint es mir, als ob auch diese Beziehungen keineswegs so einfach seyn könnten, dafs sie sich etwa unter der Form einer einfachen algebraischen Formel darstellten. Endlich mufs diese Gröfse k auch eine Rolle spielen in den Diffusionsprocessen derselben Körpercombinationen durch poröse Scheidewände hindurch.

Sehen wir nun zu, wie auf diese letzterwähnten Prozesse sich die gewonnenen Gesichtspunkte anwenden lassen. Aufser einer flüchtig hingeworfenen Skizze von Poisson, welche die Diffusion auf die Capillarität zu gründen sucht, aber bekanntlich längst widerlegt und gänzlich verlassen ist, hat, um ganz zu schweigen von den elektrischen Phantasien Becquerel's, nur Brücke versucht einen Einblick in den Molecularhergang bei der Hydrodiffusion durch Membranen zu gewähren. Seine theoretischen Ansichten sind später von Ludwig weiter gebildet und durch neue Versuche gestützt, und sie empfehlen sich auch in der That durch einen so hohen Grad von mechanischer Klarheit und Wahrscheinlichkeit, daß es schwer ist, nicht sofort von ihrer Richtigkeit sich überzeugt zu halten. Brücke nimmt an, daß zwischen den Theilen der Membran und des Wassers eine stärkere Anziehung bestehe als zwischen ersteren und jenen des Salzes und behauptet daher, in den Poren bestehe, wenn die Membran in Salzlösung taucht, eine Wandschicht von reinem Wasser und eine Mittelschicht von Salzlösung, deren Concentration der umspülenden gleich komme. Ludwig hat experimentell nachgewiesen, *daß in der That in der Tränkungsflüssigkeit einer thierischen Blase relativ mehr Wasser enthalten ist als in der Lösung, womit sie getränkt wurde.* Sind nun auf beiden Seiten der Scheidewand verschieden concentrirte Lösungen, so findet ein Diffusionsstrom statt durch die Mittelschicht, welcher Salz nach der einen (weniger concentrirten) Seite, und Wasser nach der anderen schafft; durch die Wandschicht kann nur Wasser zur dichteren Lösung gehen und somit wäre das Phänomen erklärt, *daß mehr Wasser zur dichteren als Salz zur dünneren übergeht.* Weitere Folgerungen sind aus dieser Theorie noch nicht gezogen. Um dieß zu thun, müssen wir dieselbe erst mit Hülfe unserer oben gewonnenen Gesichtspunkte etwas mehr detailliren.

Denken wir uns einen cylindrischen Porus vom Halbmesser ρ in einer Membran, welche in gesättigte Lösung eines Salzes eingetaucht ist, und denken wir uns, wie

Brücke, eine stärkere Anziehung zwischen Wasser und den Moleculen der Membran als zwischen diesen und den Salz-moleculen; dann wird offeubar in jedem der Porenwand concentrischen Cylindermantel vom Halbmesser r die Dichtigkeit der Lösung constant und $=f(\varrho - r)$ seyn. Ueber die Natur dieser Function läßt sich bloß das sagen, daß ihr Werth für $r=\varrho$ der Null gleich wird und daß von da an derselbe mit abnehmendem r (wahrscheinlich sehr rasch) wachsen muß; ob er aber nothwendig unter allen Umständen für $r=0$ bis zur Dichtigkeit der umspülenden Lösung gewachsen seyn müsse, bleibt dahin gestellt, kommt mir sogar für sehr enge Poren sehr unwahrscheinlich vor ¹⁾. Mit einem Wort die Dichtigkeit wird in dem Porus von der Wand nach der Mitte hin zunehmen, und in dem Cylinder-mantel vom Radius r kann jedenfalls *keine höhere Concentration* als $f(\varrho - r)$ Platz greifen (wohl aber eine niedrigere). Der Radius ϱ der Poren muß so klein gedacht werden, daß ein Durchfiltriren von Flüssigkeit durch deren Cohäsion in Verbindung mit der Anziehung der Membran selbst auch bei hohem Drucke verhindert wird, und daß auch Ausgleichung der Druckdifferenzen, wenn auf beiden Seiten der porösen Membran Flüssigkeit befindlich ist, wo überhaupt, wenigstens nur in unverhältnißmäßig langen Zeiträumen möglich ist, und daß auch Mischungsströme durch specifische Gewichts-differenzen innerhalb des Porus nicht vorkommen können.

Man stelle sich jetzt vor, eine solche Membran scheide gesättigte Salzlösung von reinem Wasser, und zwar sey *jene über, dieses unter* der horizontal gedachten Membran. In einem beliebigen cylindrischen Porus derselben, dessen Radius wieder $=\varrho$ seyn mag, denke man sich eine concentrische Elementarschicht begrenzt von zwei einander unendlich nahen Cylinder-mänteln, deren Radius r und $r + dr$ sind. Am oberen Ende wird sofort die höchste

1) Daß Brücke zwei discrete Schichten, eine Wandschicht reinen Wassers und eine mittlere von Lösung statuirt, ist wohl nur eine der Kürze wegen eingeführte Ungenauigkeit des Ausdruckes.

in der Schicht überhaupt mögliche Concentration $f(\varrho - r)$ Platz greifen. Dagegen wird das untere Ende durch die unmittelbare Berührung mit einer relativ unendlichen reinen Wassermasse fortwährend auf der Concentration 0 erhalten werden, und wenn ein stationärer Zustand eingetreten ist, werden innerhalb der gedachten Elementarschicht die Concentrationen von Null bis $f(\varrho - r)$ der Höhe über der unteren Gränzfläche der Membran proportional wachsen müssen. Diese Anordnung würde in der Elementarschicht einen Diffusionsstrom zur Folge haben, welcher nach unseren Gesetzen eine Salzmenge $2\pi \cdot k \cdot \int_0^{\varrho} f(\varrho - r) dr$ nach unten und eine dem $\frac{1}{2}$ Volum nach gleiche Wassermasse nach oben lieferte, wenn unter k wie oben die Diffusionsconstante für die betreffende Combination von Salz und Wasser, sowie unter h die Dicke der Membran, folglich die Länge des Porus verstanden wird. Dabei ist übrigens keine Rücksicht genommen auf die Hemmung, welche etwa die austretenden Massen am Rande des Porus von der Anziehung der Membransubstanz erfahren; jedenfalls würde die Menge des durch den ganzen Porus übergeführten Salzes nicht

größer ausfallen können als $2\pi \frac{k}{h} \int_0^{\varrho} f(\varrho - r) dr$.

Eine besondere Betrachtung erfordert nun aber noch der Wasserübergang nach der anderen Seite. Wir sahen nämlich, daß am oberen Ende der cylindrischen Elementarschicht mit dem inneren Radius r keine höhere Concentration stattfinden konnte als $f(\varrho - r)$, welche jedenfalls kleiner als die vollkommene Sättigung und überhaupt um so kleiner, je größer r angenommen wird. Findet sich also auf der oberen Seite der Membran, wie wir voraussetzen, eine (durch hineingelegte Krystalle) relativ unerschöpfliche Masse von gesättigter Lösung, so müßte an jenem oberen Ende unserer Elementarschicht ein plötzlicher Sprung in der Concentration von $f(\varrho - r)$ bis zur vollkommenen Sättigung statthaben. Nehmen wir an, dieß sey in der

That für einen Augenblick des Anfangs der Fall, so wird jetzt nach den allgemeinen Principien der Diffusion von der Elementarschicht eine relativ (gegen die Menge, welche ein continuirlicher Dichtigkeitsübergang fordert) unendliche Wassermenge gefordert und eine ebenfalls unendliche Salzmenge hineingetrieben. Das letztere wird durch die Beschaffenheit der Membran unbedingt verhindert und es muß das gegen den Porus hingetriebene überschüssige Salz irgendwie seitlich abgleiten, dagegen kann recht wohl mehr Wasser, als die Anordnung der Dichtheiten in unserer Elementarschicht verlangt, durch dieselbe gegen die dichtere Lösung hin gewissermaßen durchgesaugt werden, so daß im Porus die Wassertheilchen mit größerer Geschwindigkeit sich aufwärts bewegen als die Salztheilchen abwärts. Die überschüssige Wassermenge verbreitet sich nun in der gesättigten Flüssigkeit allseitig (da die Porenöffnungen in gewissen Entfernungen voneinander liegen müssen), theils durch Diffusion, theils durch Mischungsströmungen wegen der specifischen Gewichts-differenz, bis sich ein stationärer Zustand herstellt, dadurch, daß auf den ringförmigen oberen Querschnitt der Elementarschicht ein nach oben konisch ausgebreiteter Raum sich stützt, in welchem die Concentration von $f(\rho - r)$ bis zur vollständigen Sättigung steigt, und der einen Diffusionsstrom von derjenigen Stärke bedingt, daß genau so viel Wasser dadurch nach oben geschafft wird als sich gerade in derselben Zeit von seinem oberen Ende in das Reservoir gesättigter Lösung verbreiten kann, ohne die Concentration zu alteriren. Dann offenbar würde der gedachte Raum sofort sich nach oben verlängern (und dadurch die Intensität des Diffusionsstroms verringert werden), sobald mehr Wasser hindurchginge und so die Concentration am oberen Ende des Raumes noch alterirt würde; und umgekehrt ginge weniger Wasser nach oben, so müßten sofort Sprünge in den Concentrationsübergängen an gewissen Stellen eintreten, die gleichsam einen Diffusionsstrom von unendlicher Stärke bedingten und so augenblicklich wieder die gehörige Menge von Wasser ansaugten.

Nun hängt aber diese Wassermenge, welche sich *ceteris paribus* während der Zeiteinheit in der gesättigten Lösung verbreiten kann ohne an der Stelle die Concentration noch merklich zu alteriren, ab von der leichten Beweglichkeit der Theile der Lösung. Es muß also *ceteris paribus* auch der Raum, in welchem die Ausgleichung geschieht, um so kürzer und deshalb der Strom des Wassers nach der gesättigten Lösung hin um so stärker seyn, je leichter beweglich die Theilchen der Lösung sind.

Um die eben mitgetheilte Erörterung anschaulicher zu machen, sey (Fig. 7, Taf. I.) $AA'BB'$ der senkrechte Durchschnitt der Membran; oberhalb der Horizontale AA' befinde sich gesättigte Lösung, unterhalb BB' reines Wasser. Das Viereck $\alpha\beta\gamma\delta$ stelle den Axenschnitt eines cylindrischen Porus dar, und die beiden Streifen ab und $a'b'$ seyen die Durchschnitte der cylindrischen Elementarschicht. Durch die Schraffirung ist nun die Anordnung der Dichtheiten in derselben angedeutet. Bei ac und $a'c'$ sind die Durchschnitte des konisch sich erweiternden Raums angedeutet, innerhalb dessen das aufsteigende Wasser sich verbreitet und der allmälige Uebergang zur vollkommenen Sättigung stattfindet; auch hier soll die Schraffirung ein Bild von der Anordnung der Concentrationen geben. Offenbar ist der Diffusionsstrom in diesem Raume um so stärker und führt um so mehr Wasser nach oben je kürzer er ist.

Der Radius q des Porus kann möglicherweise so groß seyn, daß vermöge der Natur der Function $f(q - r)$ gegen die Axe des Porus die vollkommen gesättigte Lösung existiren kann. Für thierische Membranen ist sogar dieß höchst wahrscheinlich der Fall, denn nach den Versuchen von Ludwig ist die Imbibitionsflüssigkeit derselben einer sehr hohen Concentration fähig, die doch ein Mittel aus den niedrigen Concentrationen der Wandschichten und der noch höheren der centralen seyn muß. Wenn aber dieß wirklich der Fall ist, so etablirt sich so weit um die Axe des Porus herum, als die vollkommene Sättigung reicht, ein Diffusionsstrom wie in unseren einfachen Röhren, der

ebenso viel Salz nach unten als Wasser nach oben schafft, (dem Volume nach) und das Plus von Wasser wird durch die der Wand näher gelegenen Schichten allein bedingt. Es wird also in solchen Fällen offenbar nicht soviel Wasser im Verhältniß zum Salz übergehen, als wenn die Poren so eng sind, daß darin nirgendwo gesättigte Lösung existiren kann und daher in der ganzen Ausdehnung des Porus mehr Wasser als Salz übergeht. Mit anderen Worten das »endosmotische Aequivalent« (so nennt Jolly bekanntlich das Verhältniß zwischen dem übergegangenen Wasser und dem Salz) muß für eine Membran mit engen Poren größer seyn als für solche mit weiteren. Auf diesen Umstand hat schon Ludwig aufmerksam gemacht, obwohl er der Ansicht ist, daß überall bei noch so engen Poren — was mir nicht absolut nothwendig erscheint — in der Axe gesättigte Lösung müsse existiren können.

Denkt man sich jetzt, daß statt des reinen Wassers auf der unteren Seite der Membran sich eine Lösung desselben Salzes befinde, welches auf der oberen Seite in concentrirter Lösung vorhanden ist, von einer gewissen Concentration c , so stellt sich leicht folgende Betrachtung an. Alle Elementarschichten von der Porenwand bis zu einem Cylindermantel von dem Radius r , daß $f(\varrho - r) = c$, können nur von oben bis unten angefüllt seyn mit Lösung von der *höchsten* daselbst möglichen Concentration, und können also zu einem gewöhnlichen zweiseitigen Diffusionsstrom nicht Veranlassung geben. Wohl aber wird Wasser von der dünneren zur dichteren Lösung durch sie übergehen, indem an jeder Seite derselben eine der Concentrationsdifferenz proportionale Saugkraft angebracht ist, folglich an der oberen Seite der gesättigten Lösung entsprechend eine stärkere. Alle mehr nach der Axe hin gelegenen Schichten dagegen verhalten sich ganz in der obigen Weise, mit dem einzigen Unterschiede, daß in ihnen die Concentration, statt von 0 an, jetzt von c an bis zu den respectiven Maximis von unten nach oben wächst und somit ein absolut schwächerer Diffusionsstrom zu Stande kommt. Da folglich

in diesem Falle an Stellen, wo im ersten Falle Salz nach der einen, Wasser nach der anderen Seite ging, bloß einseitiger Wasserdurchtritt Platz greift, so muß das Verhältniß zwischen Wasser und Salz — das endosmotische Aequivalent — hier *größer* seyn als dort. Wäre insbesondere (bei sehr engen Poren wohl möglich) $c > f(\varrho - r)$, so würde *gar kein* Salz mehr übergehen können — das endosmotische Aequivalent wäre $= \infty$ oder der Strom einseitig.

Analysiren wir noch den Fall, wo oben, statt gesättigter Lösung, eine verdünnte, unten aber wieder reines Wasser sich vorfindet. Bezeichnen wir die Concentration der oberen Lösung wiederum mit c . Offenbar wird jetzt in einem axialen Cylinder, deren Radius r so groß ist, daß gerade $f(\varrho - r) = c$, die Concentration vom unteren bis zum oberen Ende von 0 bis c regelmäsig wachsen und ein gewöhnlicher Diffusionsstrom stattfinden, der ein gerade so großes Salzvolum nach unten als Wasservolum nach oben befördert. Bloß in den der Wand noch näher gelegenen Schichten kann am oberen Ende die Concentration nicht bis c ansteigen und wird daher auch bloß durch diese nach den vorher angestellten Betrachtungen mehr Wasser als Salz durchgehen. Offenbar ist der Halbmesser r des erwähnten axialen Cylinders um so größer, je kleiner c ist, daher muß auch das endosmotische Aequivalent *mit c sehr rasch abnehmen*, und es wäre wohl zu vermuthen, daß für einigermaßen *kleine Werthe von c* das *endosmotische Aequivalent kleiner als die Einheit ausfiel* (weil ja ein Salzvolum mehr wiegt als ein gleich großes Wasservolum), wenigstens bei solchen Membranen, welche mit weiten Poren versehen sind und bei denen folglich in einem überwiegend großen Theil des einzelnen Porus eine Lösung von namhafter Concentration existiren kann. Von solcher Beschaffenheit müssen wir aber die thierischen Membranen nach Ludwig's Versuchen über die Concentration der Imbibitionsflüssigkeit wirklich annehmen. Die untere Gränze für das endosmotische Aequivalent bei abnehmendem c , die jedoch niemals vollständig erreicht werden könnte,

könnte, wäre offenbar der reciproke Werth vom specifischen Gewichte des Salzes.

Wir haben also jetzt folgende an der Erfahrung prüfbare Consequenzen aus der Porentheorie ¹⁾ der Diffusion gezogen:

1. Je enger die Poren der Scheidewand sind, desto größer müßte *ceteris paribus* das endosmotische Aequivalent seyn.

2. Je leichter beweglich die Theilchen der dichteren Flüssigkeit sind, desto größer müßte wiederum *ceteris paribus* das endosmotische Aequivalent seyn.

3. Hat man auf der oberen Seite der Scheidewand gesättigte Lösung eines Salzes und auf der unteren eine Lösung desselben Salzes von der Concentration c , so müßte das endosmotische Aequivalent mit dem Werthe von c möglicherweise bis ∞ wachsen.

4. Befindet sich auf der unteren Seite der Scheidewand reines Wasser, auf der oberen eine Salzlösung von der Concentration c , so müßte das endosmotische Aequivalent mit abnehmenden Werthen von c rasch abnehmen, möglicherweise bis zum reciproken Werthe vom specifischen Gewicht des Salzes.

Da ich nun meine Versuche aufzähle, muß ich von vornherein ankündigen, daß sie im Wesentlichen dergestalt ausgefallen sind, daß ich mich dadurch genöthigt sehe, die Porentheorie für unhaltbar anzusehen. Man verläßt diese Theorie nur mit einem gewissen Bedauern, da sie sich durch einen hohen Grad mechanischer Anschaulichkeit und Wahrscheinlichkeit empfahl, daher auch eine reiche Ausbeute neuer und scharfer Fragestellungen versprach.

Was den ersten der vier obigen Punkte betrifft, so ist er nur uneigentlich einer experimentellen Prüfung zugänglich, denn man wird kaum erwarten dürfen, daß jemals

1) Diesen Namen für die von Brücke zuerst aufgestellte und so eben ausführlicher auseinandergesetzte Theorie der Diffusion möchte ich statt der sonst üblichen einer »mechanischen« vorschlagen, da ja *mechanisch* jede Theorie der Diffusion seyn muß.

zwei Membranen hergestellt werden können, die sich in allen anderen Stücken vollkommen gleichen und nur durch die verschiedene Weite ihrer Poren von einander unterschieden sind. Indessen hat man doch wohl Grund zu vermuthen, daß in einer structurlosen glashellen Collodiumhaut die Poren unverhältnißmäfsig enger seyn werden als in einer thierischen Membran, so daß alle anderen Unterschiede gegen diesen einen verschwindend unbedeutend sind. Solche Collodiumhäute erhält man mit grofser Leichtigkeit, wenn man eine Schicht verdünnten Collodiums auf einer Glasplatte ausbreitet, trocknen läßt, und dann den Rückstand vorsichtig abzieht. Lange Zeit hindurch habe ich mich mit Diffusionsversuchen durch solche Collodiummembranen beschäftigt, indem ich sie wegen ihrer Structurlosigkeit und der Unangreifbarkeit der Substanz für ganz besonders geeignet hielt, bin aber leider nicht zu dem erwünschten Ziele gelangt. Sind nämlich diese Membranen so dünn, daß sie einen namhaften Diffusionsstrom gestatten, so sind sie gleichzeitig so zerbrechlich, daß es kaum gelingt mehrere Versuche mit derselben Membran anzustellen. Außerdem ist noch ein Uebelstand nicht zu vermeiden. Man muß dieselben nämlich mittelst eines Harzfirnisses auf die Glascylinder aufkitten und dieser gestattet allemal über kurz oder lang, indem er sich von dem Glase ablöst, den Flüssigkeiten andere capillare Räume zum Durchtritt. Ich führe deshalb die mit Collodiummembranen erhaltenen numerischen Resultate nicht in extenso an. Folgendes Allgemeine mag genügen. Das endosmotische Aequivalent sank bei ihnen niemals unter 20, meist gingen nur Spuren Salzes über und in manchen Fällen wurden auch nicht einmal solche wahrgenommen, während namhafte Quantitäten Wassers übergetreten waren. Ich bin fast geneigt zu glauben, daß dieser einseitige Diffusionsstrom für die in Rede stehenden Membranen eigentlich normal sey, und daß der in einigen Fällen wahrgenommene Salzübergang durch die erwähnten capillaren Räume zwischen dem Klebstoff und der Glaswand stattgefunden habe. Trennte ich durch eine

solche Collodiumhaut Lösungen von Chlorbaryum und schwefelsaurem Natron voneinander, so trat in den meisten Fällen keine Spur von Fällung auf beiden Seiten ein, zum Beweis, daß ebenfalls bloß Wasser überging. Beiläufig mag hier bemerkt seyn, daß derartige Versuche ein brauchbares Mittel wären um die Verwandtschaft verschiedener Salze zum Wasser numerisch miteinander zu vergleichen. Man müßte einen solchen Versuch so lange fortsetzen bis kein Wasser mehr von einer Seite zur anderen überginge und dann das Verhältniß untersuchen, nach welchem sich die beiden Salze in das vorhandene Wasserquantum getheilt haben. Freilich brauchen die Anziehungskräfte der beiden Salze zum Wasser nicht gerade in *demselben* Verhältnisse zu stehen, aber das Verhältniß dieser letzteren muß doch jedenfalls auf irgend eine Weise aus jenem Verhältnisse abgeleitet werden können. Es wäre dann interessant die so bekannt gewordenen Anziehungskräfte der verschiedenen Salze zum Wasser mit der oben erklärten Diffusionsconstante k zu vergleichen, wie sie sich aus den beschriebenen Versuchen ohne Membranen finden läßt. Da solche Versuche eine außerordentlich lange Zeit erfordern, habe ich bisher noch keine Reihe unternehmen können.

Was die zweite Consequenz aus der Porentheorie betrifft, so glaubte ich daraus eine Art von *experimentum crucis* machen zu können. Ich verminderte nämlich durch beigemengte feste Theilchen die Beweglichkeit der oberen (concentrischen noch Krystalle enthaltenden) Flüssigkeit; wäre dadurch das endosmotische Aequivalent sehr bedeutend gesunken, so wäre, glaube ich, die Porentheorie außer allen Zweifel gestellt gewesen. Dem war aber nicht so. Der Versuch wurde so angestellt, daß Kreide mit festem Kochsalz zu einem feinen Pulver zusammengerieben wurde, dieß brachte ich mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt auf die Membran (thierische Membran) und ließ die Endosmose zwischen diesem Brei und reinem Wasser in der gewöhnlichen Weise vor sich gehen. Das endosmotische Aequivalent, was für diese Membran sonst zwischen

5 und 6 lag, hielt sich auch unter den beschriebenen Umständen zwischen diesen Gränzen, obgleich in dem Kreidschlamm wohl von Mischungsströmen durch specifische Gewichtsdifferenzen kaum die Rede seyn konnte, oder dieselben doch wenigstens sicherlich im hohen Grade behindert waren und daher nach unseren obigen Betrachtungen ein *weit niedrigeres* Aequivalent erwartet werden mußte.

Die Versuche zur Prüfung des dritten der oben aufgestellten Sätze lieferten ein in hohem Grade positives Resultat. Ich operirte mit zwei verschiedenen Membranen, deren endosmotisches Aequivalent für Kochsalz zwischen 5 und 6 lag, wenn oben gesättigte Lösung unten reines Wasser sich befand; wurde aber jetzt das reine Wasser ersetzt durch eine Salzlösung von der Concentration 0,22 ¹⁾, so war das endosmotische Aequivalent ein auffallend höheres, in einem Falle = 11,05, in einem anderen sogar = 17,05. In dieser Richtung haben schon die Versuche von Ludwig und von Cloetta ähnliche Resultate gehabt, wenn schon bei denselben die endosmotischen Aequivalente nie die Höhe erreichten, die ich in meinen eben angeführten Versuchen beobachtete. Bei der gänzlichen Unbekanntschaft mit der Natur der Function $f(q-r)$, welche die Anordnung der Maximalconcentrations in dem Porus ausdrücken würde, kann man nun leider nicht einmal ungefähr *a priori* sagen, welchen Werth man für das endosmotische Aequivalent zu erwarten hätte bei einer gewissen Concentration der äußeren Flüssigkeit; indessen kommen mir doch die dafür gefundenen Werthe in meinen letzt-erwähnten Versuchen auffallend hoch vor. Bedenkt man nämlich, daß in den mehrfach erwähnten Versuchen von Ludwig die Inhibitionsflüssigkeit im Allgemeinen einer ziemlich hohen Concentration fähig war (beim Eintauchen in eine Lösung von der Concentration 0,0988 nahm die Membran eine Flüssigkeit auf von der Concentration 0,0705), so ist es nicht unwahrscheinlich, daß durch eine concen-

1) Die Zahl bedeutet das Verhältniß des Salzes zur ganzen Flüssigkeit, dem Gewichte nach.

trirtere äußere Flüssigkeit in den endosmotischen Versuchen nicht viele Elementarschichten, von der Wand aus gerechnet, dem regulären Diffusionsproceß entzogen werden und bloß reines Wasser durchlassen. Indessen könnte man erst nach viel zahlreicheren Inbibitionsversuchen etwas Entscheidendes sagen.

Die unter 4. aufgestellte Consequenz der Porentheorie wurde von meinen bis jetzt angestellten Experimenten vollständig Lügen gestraft. Dieser Umstand setzte mich um so mehr in Erstaunen, als in den Versuchsreihen von Ludwig und Cloetta mit Kochsalz allemal der Werth des endosmotischen Aequivalents sank mit der Concentration der inneren Flüssigkeit, wenn als äußere reines Wasser angewandt wurde. Freilich waren in den Versuchen von Cloetta die Unterschiede nicht sehr bedeutend, aber bei Ludwig's Versuchen kam sogar ein Aequivalent von 1,4 zum Vorschein, wenn die Concentration der inneren Flüssigkeit während des Versuches von 0,0492 bis 0,00196 abnahm, und zwar bei einer Membran, die ein Aequivalent $= 4,1$ sehen liefs, wenn im Innern gesättigte Lösung befindlich war. Ich ging mit der Concentration im Anfang des Versuches herab bis zu 0,0065, erhielt aber immer ein Aequivalent $= 4,46$. Ludwig's Versuche sind mir nach diesen Erfahrungen vollständig räthselhaft, und scheinen mir wenigstens ihre Beweiskraft für die Porentheorie einzubüfsen dadurch, dafs das Sinken des Aequivalents unter den angeführten Umständen nicht *constant* eintritt. Ueberdiß müßte dasselbe für alle Salze stattfinden, welche mit dem Kochsalz die Eigenschaft gemein haben, dafs sie von der Membran schwächer angezogen werden als Wasser. Gleichwohl aber bemerkte Ludwig beim Glaubersalz ziemlich regelmäfsig (bei denselben Membranen) ein ganz anderes Verhalten; mit abnehmender Concentration der inneren Flüssigkeit sank nämlich anfänglich das Aequivalent, um hernach bei weiterer Abnahme wieder auf höhere Werthe zu steigen.

Ebenso unerklärlich aus der Porentheorie erscheinen

mir die Thatsachen, welche ich erst kürzlich in einer kleinen Notiz ¹⁾ in diesen Annalen bekannt machte, dafs nämlich, wenn die schwerere Lösung unter der horizontalen Membran befindlich ist, mehr Salz übergeht unter sonst gleichen Umständen, und dafs gleichzeitig das Aequivalent kleiner ist, als bei der umgekehrten Anordnung.

Dafs die theoretischen Ableitungen aus der anfänglich auseinandergesetzten mechanischen Vorstellung vom Diffusionsprocefs durch Membranen theils von der Erfahrung bestätigt, theils nicht bestätigt werden, scheint mir dazu aufzufordern, diese Vorstellung durch eine andere zu ersetzen oder wenigstens bedeutend zu modificiren. Ich sehe freilich dazu vor der Hand noch keinen Weg, wenn man nicht etwa den bislang noch ganz vagen Gedanken einen solchen nennen wollte, dafs vielleicht der endosmotische Vorgang nicht geschieht durch eigentlich so genannte Poren, sondern vielmehr durch die wirkliche Molecularinterstition.

Vor allem aber wäre wohl zu wünschen, dafs man ein constanteres und einfacheres Material zu den Versuchen hätte als die so sehr veränderlichen und complicirt gebauten thierischen Membranen. Wäre ein solches Material gefunden, so müßten wohl zuerst dessen Inhibitionerscheinungen gründlich studirt werden, die einen Aufschluß geben können über die Anordnung des gelösten Körpers und seines Lösungsmittels im Innern, sey es der Poren, sey es der Molecularinterstition.

1) Annalen, Bd. XCII. S. 333.
