Methode zur Diffusionsmessung zweier Flüssigkeiten vermittelst Ultraschallwellen

Autor(en): **Kannuna, M.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **21 (1948)**

Heft II

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-111899

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Copyright 1948 by Schweizerische Physikalische Gesellschaft.
Société Suisse de Physique. — Società Fisica Svizzera.
Nachdruck verboten. — Tous droits réservés. — Printed in Switzerland.

Methode zur Diffusionsmessung zweier Flüssigkeiten vermittelst Ultraschallwellen

von **M. Kannuna.**

(15. IV. 1948.)

Zusammenfassung. Es wird eine neue Methode zur Messung der Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten beschrieben. Dieselbe beruht auf der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration vermittelst der Beugung des Lichtes an Ultraschallwellen. Die prinzipielle Eignung der Methode wird anhand einer ausgeführten Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Methylalkohol in Wasser als Funktion der Konzentration nachgewiesen.

Einleitung.

Zur Messung der Diffusionsvorgänge zweier ineinander diffundierenden Flüssigkeiten ist es notwendig, die Konzentration c als Funktion des Ortes und der Zeit zu bestimmen.

Hierfür sind bereits eine grosse Anzahl *mechanischer*[12]), *chemischer, optischer*[7])[10])[19])[17])[29])[24])[28]), *elektrischer*[14]), *radioaktiver* usw. Methoden*) ersonnen worden, von denen vor allem diejenigen von Bedeutung sind, die gestatten c kontinuierlich während des Vorganges der Diffusion zu verfolgen. Alle bisher verwendeten Methoden müssen, um anwendbar zu sein, jeweils bestimmte Voraussetzungen (verschiedene Farbe, verschiedene Brechungsexponenten usw. der ineinander diffundierenden Flüssigkeiten) erfüllen.

In der vorliegenden Arbeit wird nun eine prinzipiell neue Methode beschrieben, deren Anwendbarkeit nur durch wenige Bedingungen begrenzt ist.

Das Prinzip dieser Methode besteht kurz darin, die *Schall-Geschwindigkeit* in der Diffusionssäule als Funktion des Ortes und der Zeit zu messen. Ist der Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit v und Konzentration c für die zu untersuchenden Flüssigkeiten bekannt, so lässt sich auch c als Funktion des Ortes und der Zeit und damit die Diffusionskoeffizienten D bestimmen.

*) Ein ausführliches Verzeichnis der Literatur bis zum Jahre 1929 findet sich in: Handbuch der Phys. und Tech. Mechanik von F. Auerbach und W. Hort, Bd. VII, 635, 1931.

Betr. Literatur seit 1929 siehe das Verzeichnis am Schluss dieser Arbeit.

Die Schallgeschwindigkeitsmessung erfolgte durch Ausmessung der beim Durchgang von Licht durch ein Ultraschallfeld entstehenden Beugungsbilder[8][9][18].

Diese Methode hat gegenüber den bisher bekannten in manchen Fällen gewisse Vorteile. Zu ihrer Anwendung ist es nur nötig, dass sich die beiden Flüssigkeiten in Bezug auf die Schallgeschwindigkeit unterscheiden; sie ist dagegen unabhängig z. B. von Unterschieden der Brechungsindizes, der Farbe usw.

Als Beispiel für die Anwendung dieser *Ultraschallmethode* wird in der vorliegenden Arbeit die Diffusion von Methylalkohol in Wasser untersucht.

Diese beiden Flüssigkeiten wurden gewählt, erstens weil bereits Messungen von A. Giacomini[13], über die Schallgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration vorlagen, und zweitens weil von verschiedenen Autoren[10][12][29] auch schon mit den gleichen Flüssigkeiten Diffusionsmessungen angestellt worden waren, so dass ein Vergleich mit unserer Methode möglich ist. Leider zeigte sich im Verlaufe der Arbeit, dass diese beiden Flüssigkeiten für einen ersten Versuch mit einer neuen Methode etwas unglücklich gewählt waren, weil bei ihrer Durchmischung eine starke Volumenkontraktion und daher grosse *Lösungswärme* auftritt[5]. Diese Erscheinung bewirkt, dass das Diffusionsgesetz besonders kompliziert wird und dass weiterhin die Komplikation entsteht, dass sich die Lage der Trennungsschicht während der Versuchsdauer verschiebt.

Aus diesen Gründen liegt das Hauptinteresse der vorliegenden Arbeit weniger in den quantitativen Ergebnissen als in der Untersuchung über die prinzipielle Eignung der Methode zu Diffusionsmessungen.

Theorie der Methode.

Geht ein paralleles monochromatisches Lichtbündel durch ein Ultraschallfeld, das sich in einem durchsichtigen Körper befindet, hindurch, so gilt bekanntlich:

$$\sin \alpha_k = k \frac{\lambda}{\Lambda}, \tag{1}$$

wobei α den Beugungswinkel, λ die Lichtwellenlänge, Λ die Schallwellenlänge und k die Ordnungszahl des untersuchten Beugungsspektrums bedeutet.

Bildet man die Beugungserscheinung mit einer Linse (Brennweite f) auf einen Schirm ab, so wird bei kleinen Beugungswinkeln:

$$\sin \alpha_k = \frac{s_k}{2f},$$

wobei s_k = Abstand zwischen zwei korrespondierenden Beugungsspektren.

Ist die Schallfrequenz n bekannt, so wird die Schallgeschwindigkeit v nach Gl. (1):

$$v = \frac{k \cdot \lambda \cdot n \cdot 2f}{s_k}.$$

Also gilt für zwei verschiedene Flüssigkeiten bei gleichen Ordnungszahlen der Beugungsspektren:

$$\frac{v}{v'} = \frac{s'}{s}.$$

Diffundieren zwei Flüssigkeiten ineinander, so lässt sich vermittelst feiner Lichtbündel, welche in verschiedenen Höhen durch die Diffusionssäule hindurchgehen, die Schallgeschwindigkeit in den durchstrahlten Schichten bestimmen.

Da es viel einfacher und zuverlässiger ist, v nicht absolut sondern relativ zu einer Standardflüssigkeit, als solche wurde Wasser gewählt, zu messen, ergibt sich v der durchstrahlten Schicht als:

$$v = v_{H_2O} \frac{s_{H_2O}}{s} = v_{H_2O} \cdot d. \tag{2}$$

Ist nun $v = f(p)$ (p = Gewichtskonzentration) bekannt, so können die Werte von v nach Gl. (2) in Konzentrationen umgerechnet werden.

Nach A. Fick gilt für den Diffusionsvorgang:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}, \tag{3}$$

wobei t die Zeit, D den Diffusionskoeffizienten, x den Abstand von der ursprünglichen Trennungsschicht und c die *Volumenkonzentration* bedeutet.

Das Fick'sche Gesetz gilt jedoch nur für stark verdünnte Lösungen, d. h. solange z. B. die Kräfte der diffundierenden Teilchen aufeinander vernachlässigbar sind, und solange die innere Reibung des Lösungsmittels sich nicht mit der Konzentration der Lösung merkbar ändert.

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so werden die Diffusionskoeffizienten von der Konzentration abhängig sein, und es gilt dann das allgemeinere BOLTZMANN'sche Gesetz:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \operatorname{div}\,(D \cdot \operatorname{grad} c),$$

oder wenn wir wieder nur die Diffusion in der x-Richtung betrachten:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x}\left(D\,\frac{\delta c}{\delta x}\right). \tag{4}$$

Für eine unendlich hohe Diffusionssäule wäre diese Gleichung unter den folgenden Grenzbedingungen zu lösen:

$$\begin{aligned} &\text{für } t = 0 && \text{und } x > 0 && \text{ist } c = c_0 \\ &\text{für } t = 0 && \text{und } x < 0 && \text{ist } c = 0 \\ &\text{für } x = \pm\infty && \text{ist } \frac{\delta c}{\delta x} = 0, \end{aligned} \tag{5}$$

wobei c_0 die Anfangskonzentration derjenigen Komponente ist, deren Diffusion gemessen werden soll, in unserem Fall Methylalkohol.

Macht man nach BOLTZMANN die Annahme, dass c nur eine Funktion der Variabeln $y = \frac{x}{\sqrt{t}}$ ist, dann geht Gl. (4) über in:

$$-\frac{y}{2}\,\frac{dc}{dy} = \frac{d}{dy}\left(D\,\frac{dc}{dy}\right) \tag{6}$$

und die Grenzbedingungen (5) in:

$$\begin{aligned} &\text{für } y = +\infty \text{ ist } c = c_0 \text{ und } \frac{dc}{dy} = 0 \\ &\text{für } y = -\infty \text{ ist } c = 0 \text{ und } \frac{dc}{dy} = 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Unter Berücksichtigung dieser Grenzbedingungen lautet die Lösung von (6):

$$\mathrm{D}(c) = -\frac{1}{2}\,\frac{dy}{dc}\int_0^c y \cdot dc.$$

Die Annahme, dass c eine reine Funktion der Variablen y ist, muss natürlich von Fall zu Fall geprüft werden. In unseren Experimenten hat sich diese Annahme bestätigt, wie weiter unten noch belegt werden wird.

Versuchsanordnung.

Für die Untersuchung des Ultraschallfeldes wurde die Methode von R. Bär und E. Meyer[3]) mit einer kleinen Modifikation verwendet. Diese Methode hat den Vorteil, dass man mit ihr das ganze Schallfeld an beliebiger Stelle abtasten kann. Anstatt einer grossen Anzahl von Lochblenden wurden nur sechs rechteckige Spalte, die vertikal untereinander lagen, verwendet.

Die Einzelheiten der verwendeten Anordnung zeigt schematisch die Fig. 1.

Das Licht einer Quecksilberlampe Hg wird durch einen asphärischen Kondensor L_1 auf die Lochblende B_1 ($\varnothing = 1$ mm) gesammelt. Zwischen L_1 und B_1 befindet sich ein Zeissfilter F, das nur das blaue Licht der Wellenlänge 4356 A.E. durchlässt.

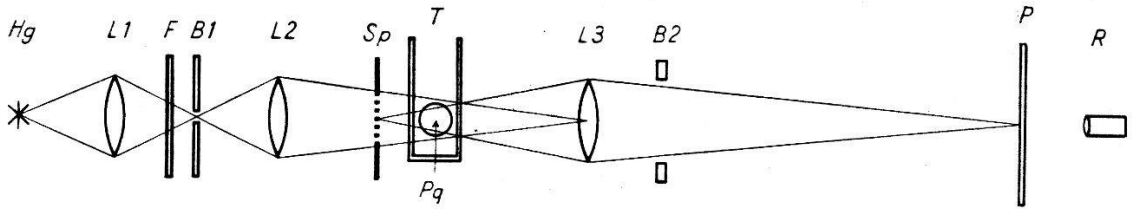


Fig. 1.

Das von der Blende B_1 ausgehende monochromatische Licht wird durch die Projektionslinse L_2 ($\varnothing = 3{,}9$ cm, $f = 15$ cm) schwach konvergent gemacht und fällt dann auf den die sechs Spalte enthaltenden Schirm Sp. Jeder dieser Spalte ist 0,1 mm breit und 0,2 mm hoch. Die Distanz zwischen je zwei Spalten beträgt ungefähr 3 mm.

Diese sechs Spalte*) werden durch eine gute Abbildungslinse L_3 ($\varnothing = 3{,}3$ cm, $f = 27$ cm) auf einen Schirm oder die photographische Platte P abgebildet. Die scharfe Einstellung wird mit der Lupe R kontrolliert.

Zwischen der Linse L_3 und der photographischen Platte P steht noch eine zweite Blende B_2, die einen photographischen Compourverschluss enthält. Mit dem Auslöser des Verschlusses ist eine Vorrichtung verbunden, die während der Öffnung das Schallfeld einschaltet, resp. im Moment des Schliessens ausschaltet. Hiermit wird erreicht, dass die Wechselspannung nur während der Expositionszeit (ca. 1 Sek.) an dem Piezoquarz anliegt, und daher sowohl eine schädliche Erwärmung als auch die durch den „Quarz-

*) Sie sind im folgenden derart numeriert, dass der der Trennungsschicht am nächsten liegende mit Nr. 1 bezeichnet wird.

wind" veranlasste Störung in der schalldurchstrahlten Flüssigkeit möglichst vermieden wird.

Zwischen den Spalten *Sp* und der Linse L_3 befindet sich das Diffusionsgefäss *T*, ein Leyboldtrog (Dimension $3 \times 10 \times 10$ cm) mit gut planparallelen Glasplatten. Der Trog steht in einem Aluminiumblock von den Dimensionen $28 \times 15 \times 19$ cm. Der ausgesparte Hohlraum für den Trog hat die Dimension $12 \times 3{,}7 \times 11$ cm. Mit dem zugehörigen Deckel war das Gewicht dieses Aluminiumgehäuses etwa 17,5 kg, so dass es bei der grossen spezifischen Wärme des Aluminiums eine beträchtliche Wärmekapazität hatte, was für die Konstanthaltung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeiten günstig war. Das Al-Gehäuse war auf einem horizontierbaren, drehbaren Tisch aufmontiert. Die Feineinstellung der Drehung geschah vermittelst einer Schraube.

Der Ultraschall wurde durch eine runde Piezoquarz-Scheibe *Pq* ($\varnothing = 20$ mm) erzeugt, die für die Frequenz 7500 kHz geschliffen war. Der Piezoquarz trug als Elektroden zwei Staniolfolien, und war auf einer der schmalen Aussenseiten des Troges aufgeklebt. Der Abstand zwischen dem unteren Rand des Quarzes und dem Trogboden betrug 19,3 mm. Um dauernd eine gute elektrische Isolation des Piezoquarzes zu gewährleisten, war derselbe durch ein darüber gekittetes Cibanitgehäuse geschützt. Die Wechselspannung lieferte ein Sender der Firma Habicht, Schaffhausen, der mit einem Quarz von der Frequenz 7508,8 kHz gesteuert war. Die Anodenspannung des Senders wurde aus einem stabilisierten Netzanschlussgerät entnommen.

Da die Temperatur den Diffusionsvorgang sehr stark beeinflusst, war es notwendig, dieselbe möglichst konstant zu halten. Dieses geschah durch eine automatisch regulierte elektrische Heizung des ganzen Laboratoriums. Die Temperatur im Diffusionstrog variierte dabei, selbst über einen Zeitraum von 20 Tagen, höchstens um $\pm 0{,}2^0$ C.

Die Übereinanderschichtung der beiden zu untersuchenden Flüssigkeiten (Wasser und Methylalkohol) geschah folgendermassen: In den Diffusionstrog wurde eine abgemessene Menge Methylalkohol eingefüllt. Dann liess man durch eine Spritz-Flasche mit einem angesetzten kapillaren Ausflussrohr das Wasser langsam unter den Alkohol einlaufen. Die Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten lag ca. 18 mm oberhalb des oberen Quarzrandes.

Die Ausführung der Versuche

geschah folgendermassen: Zunächst wurden im Diffusionstrog die beiden Flüssigkeiten übereinander geschichtet, dann der Trog in den Al-Block gebracht und gewartet, bis sich das Temperaturgleichgewicht (ca. 19,3° C) eingestellt hatte. Daraufhin wurde das Schallfeld eingeschaltet und gleichzeitig die photographische Platte belichtet (Belichtungszeit, wie oben erwähnt, bei allen Versuchen ca. 1 Sek.). Auf der gleichen photographischen Platte konnten bis zu dreizehn Aufnahmen gemacht werden. Als Beispiel sei das Ergebnis eines Diffusionsversuches in Fig. 2 reproduziert.

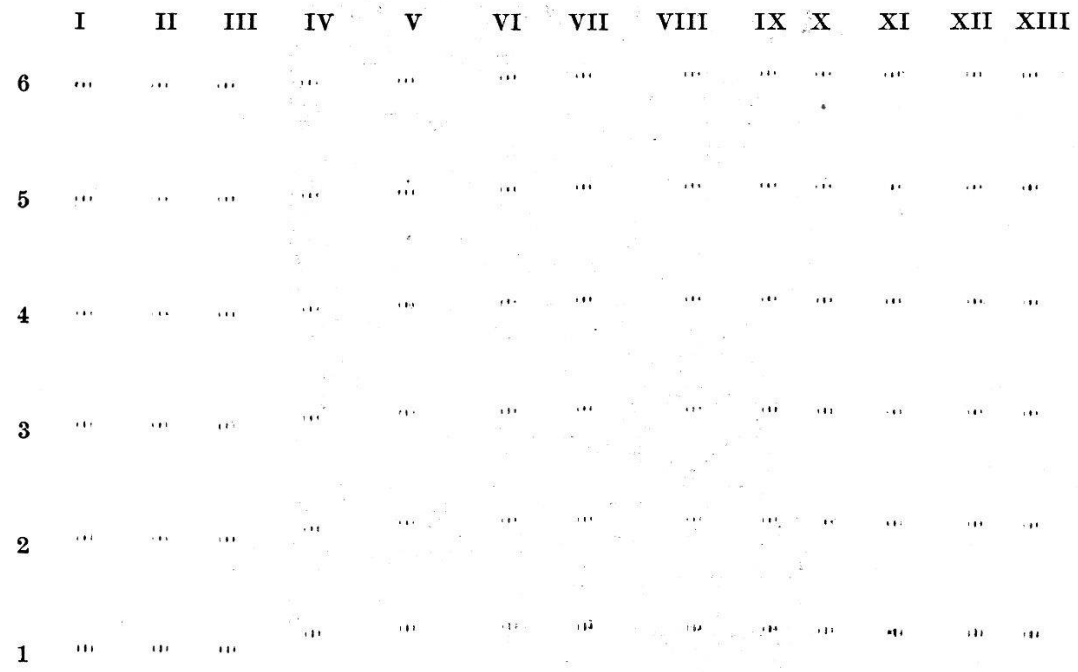


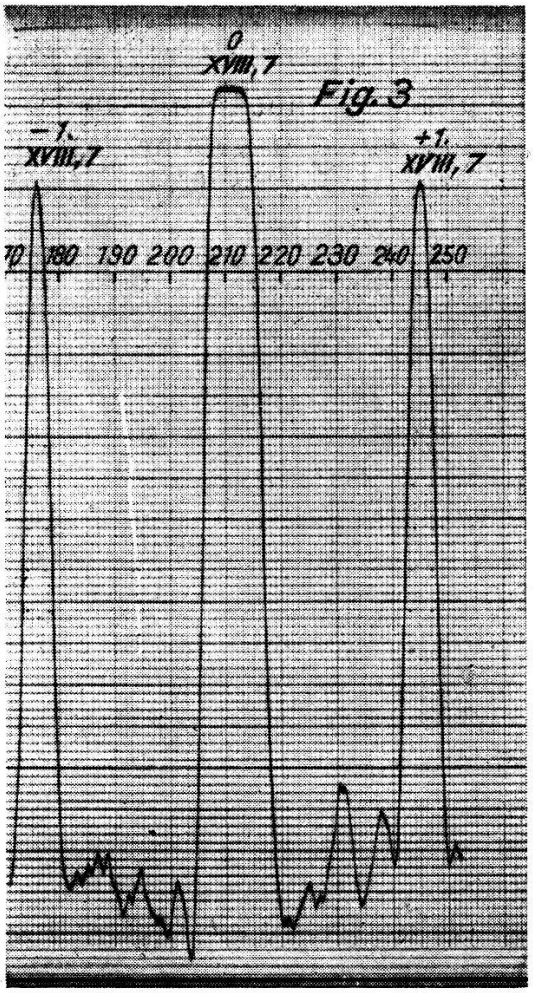
Fig. 2.

Die vertikalen, mit römischen Ziffern bezeichneten Reihen sind die gleichzeitig aufgenommenen Beugungsbilder der sechs Spalte (Nr. 1—6). Zwischen den Aufnahmen der Reihen IV—XIII liegen je genau 24 Stunden Zeitdifferenz. Die Aufnahmen I—III beziehen sich auf reines Wasser.

Um die Abstände der Beugungsspektren möglichst genau zu messen, wurden die Platten mit einem Moll'schen Mikrophotometer ausphotometriert. Fig. 3 zeigt als Beispiel das Photogramm eines einzelnen Beugungsbildes.

Die Schwankungen im unteren Teil der Kurven sind durch das Korn der Platte verursacht. Die Vergrösserung in der Abszissenrichtung war fünfzigfach.

Aus diesen Photogrammen wurden die Abstände s zweier korrespondierender Beugungsspektren folgendermassen entnommen: In dem Photogramm werden fünf willkürliche der Abszisse parallele Geraden gezogen, aus deren Schnittpunkten mit der Photometerkurve man den mittleren Abstand s der Schwerpunktslinien



der beiden Beugungsspektren bestimmt. Hierdurch erreichte man eine mittlere Genauigkeit von $\pm 4\ \mu$ für eine Einzelmessung von s. Da die Grössenordnung der s etwa 1 mm betrug, so war die relative Genauigkeit ungefähr $\pm 0{,}4\,\%$.

Aufnahme der Eichkurve.

Auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Weise wurde als erstes das Verhältnis d der Schallgeschwindigkeit im Wasser zu derjenigen verschiedener Konzentrationen p von Methylalkohol in Wasser, die „Eichkurve" bestimmt, also $d = f(p)$.

Diese Kurve wurde auf zwei verschiedene Weisen aufgenommen, wobei sich beide Versuche nur durch die Herstellung der Lösungen unterschieden. Das eine Mal wurden sukzessive zu einer bestimmten Wassermenge im Diffusionstrog abgewogene Mengen Methylalkohol zugesetzt. Im anderen Fall wurde jede Konzentration separat hergestellt. Immer wurde natürlich gewartet, bis die Lösungswärme abgeführt war.

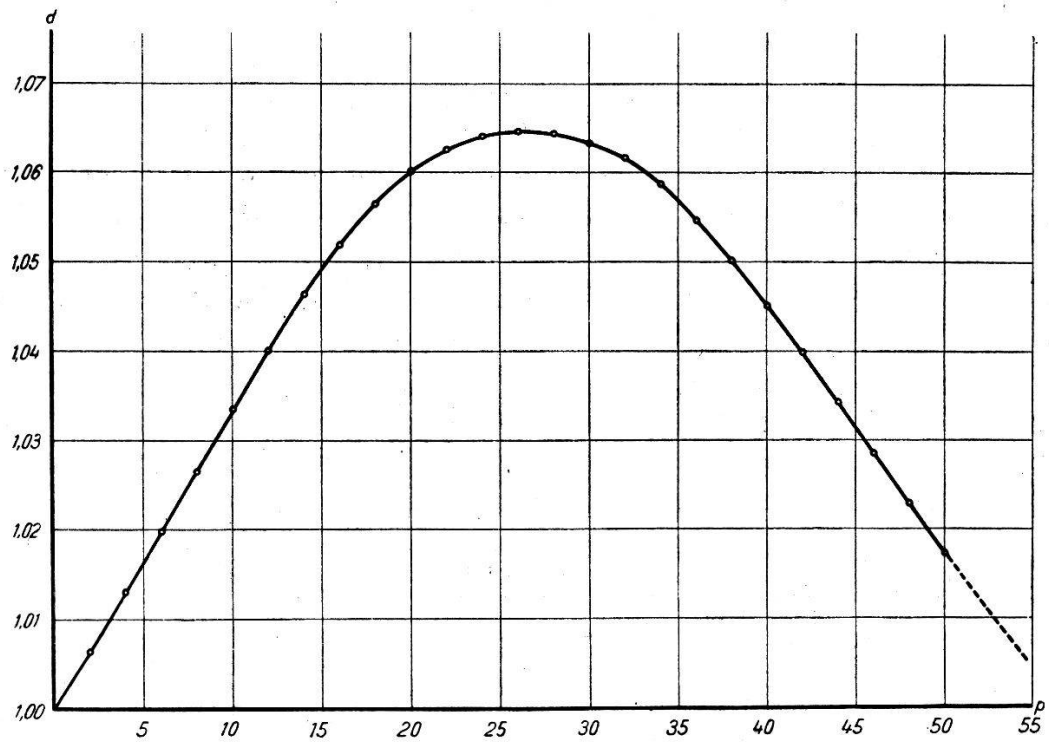


Fig. 4.

Die Temperatur bei allen diesen Messungen betrug 19,3° C.

Im Verlaufe dieser Versuche zeigte sich, dass die Abstände s für die verschiedenen Spalte, auch bei derselben Konzentration, nicht genau gleich waren. Diese kleinen Unterschiede dürften daher rühren, dass infolge der Chladnifiguren des Piezoquarzes sowie der Schallbeugung an seinem Rande[4]) die Schallwellenflächen nicht streng eben waren. Es wurden daher für die Eichkurve die Mittelwerte aller sechs Spalte gebildet und, da die Ergebnisse beider Versuche innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmten, das Mittel aus beiden Kurven als definitive „Eichkurve" genommen; sie ist dargestellt in Fig. 4.

Ein Vergleich der so erhaltenen Kurve mit derjenigen von A. Giacomini[13]) zeigt, dass beide innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, wenn man berücksichtigt, dass sie erstens bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, und dass zweitens zwischen dem von Giacomini und uns verwendeten Methyl-

alkohol*) ein Schallgeschwindigkeitsunterschied von 2 m/sec. bestand, wie eine freundlicherweise von Prof. GIACOMINI ausgeführte Vergleichsmessung ergab. Eine exakte Reduktion auf gleiche Temperatur konnte nicht ausgeführt werden, da die Temperaturkoeffizienten von Methylalkohol-Wasser-Gemischen uns nicht bekannt waren; es sind nur die von Äthylalkohol-Wasser-Gemischen[13]) gemessen. Nach persönlicher Mitteilung von GIACOMINI sind aber die Verhältnisse in beiden Fällen sehr ähnlich.

Die Diffusionsversuche.

Selbstverständlich musste zuerst untersucht werden, ob nicht das Schallfeld während der angegebenen Bestrahlungsdauer und bei der verwendeten Schallintensität eine merkliche Durchmischung der diffundierenden Flüssigkeiten, d. h. eine Störung des Diffusionsvorganges, bewirkte.

Zu diesem Zweck wurden in der üblichen Weise die beiden Komponenten übereinandergeschichtet, und unmittelbar darauf das Schallfeld 21 mal je eine Sekunde lang in Abständen von 30 Sek. eingeschaltet, wobei sechs Aufnahmen und zwar während der

Tabelle 1.

3. Spalt		4. Spalt
Nr. der Aufnahme	$\frac{s}{2}$ in mm	$\frac{s}{2}$ in mm
1	0,2291	0,2292
2	2288	2290
3	2292	2289
4	2291	2295
5	2289	2289
6	2292	2290
	0,22905	0,22908
	±0,00007	±0,00009

1., 5., 9., 13., 17. und 21. Bestrahlung gemacht wurden. Da der obere Rand des Quarzes, wie erwähnt ca. 18 mm unterhalb der Trennungsschicht lag, entsprach dies praktisch einer Messung in reinem Wasser. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis dieses Versuches für die beiden Spalte in der Mitte des Schallfeldes. Die erste Kolonne gibt die Nummer der Aufnahme, die zweite die Abstände $s/2$.

*) Das von uns verwendete „Methanol pur." stammte von SIEGFRIED, Zofingen.

Nach 4 Tagen, in denen die Diffusion bereits fortgeschritten war, wurde ein analoger Versuch mit 17-maliger Bestrahlung, d. h. mit fünf Aufnahmen ausgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 dargestellt. Wie ersichtlich sind die Abstände $s/2$ sowohl in Tabelle 1 als auch in Tabelle 2 bei ein und demselben Spalt innerhalb der

Tabelle 2.

3. Spalt		4. Spalt
Nr. der Aufnahme	$\frac{s}{2}$ in mm	$\frac{s}{2}$ in mm
1	0,2211	0,2172
2	2204	2175
3	2204	2177
4	2205	2177
5	2203	2176
	0,22054	0,21754
	±0,00014	±0,00009

Fehlergrenze *konstant*, während sich bei den Messungen am dritten und vierten Spalt in Tabelle 2 infolge der stattgefundenen Diffusion eine deutliche Differenz zeigt.

Die Konstanz in Tabelle 1 ist selbstverständlich. Wenn durch das Schallfeld eine merkliche Durchmischung stattgefunden hätte, so müsste sich in den Werten der Tabelle 2 ein systematischer Gang zeigen, und daher der mittlere Fehler des Mittels grösser sein als in Tabelle 1. Das ist aber nicht der Fall, woraus zu schliessen ist, dass jedenfalls unter diesen Versuchsbedingungen *keine* zusätzliche Durchmischung festzustellen ist.

Nach diesen Vorversuchen wurden die eigentlichen Diffusionsmessungen ausgeführt. Auf derselben photographischen Platte wurden zuerst nochmals die Beugungsspektren in reinem Wasser aufgenommen, dann die Flüssigkeiten übereinandergeschichtet und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die erste Aufnahme gemacht und nachfolgend 15 weitere in Abständen von je 24 Stunden, so dass sich dieser Versuch insgesamt über 16 Tage erstreckte.

Zum Vergleich wurde noch ein zweiter, völlig analoger Versuch ausgeführt, der sich aber über 20 Tage ausdehnte. Die mittlere Temperatur betrug beide Male während der Versuche 19,3° C mit Schwankungen von maximal ± 0,2° C. Das zur Temperaturmessung verwendete Thermometer (geteilt in 0,02° C) besass ein

Hg-Gefäss von 4 cm Länge und stand so in dem Trog, dass seine Mitte und die Mitte des Piezoquarzes sich horizontal gegenüber standen. Die gemessenen Temperaturen stellen also nur grobe Mittelwerte über einen mit Ultraschall durchstrahlten Querschnitt dar. Für die ersten 36 Minuten während und nach der Übereinanderschichtung (Dauer der Schichtung etwa 15 Minuten) gibt

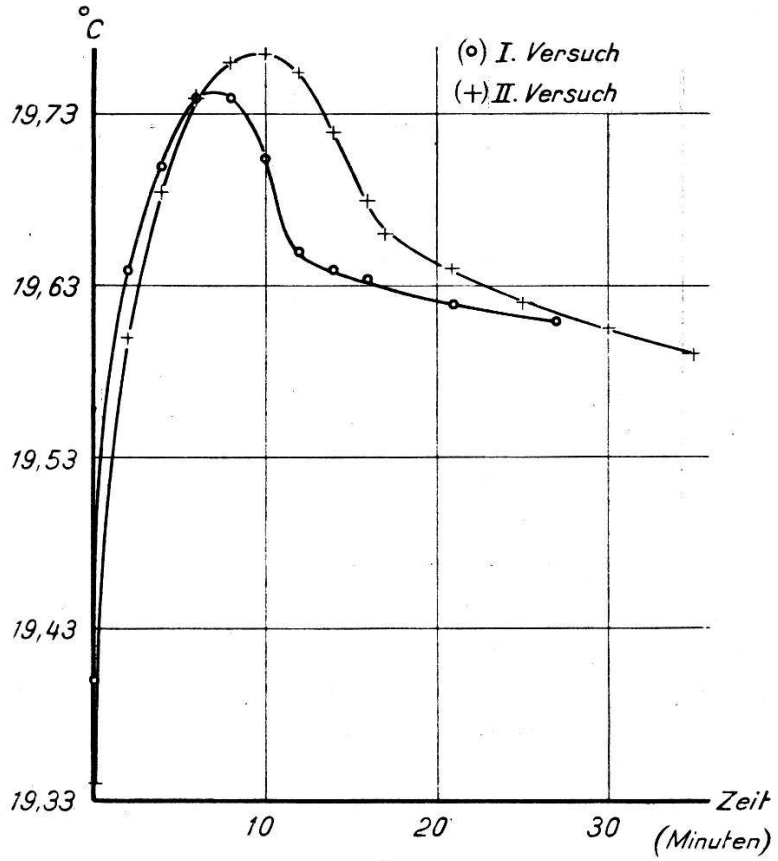


Fig. 5.

Fig. 5 die Änderung der Temperatur für beide Versuche an. Die Anfangstemperatur wurde wieder nach 6 Stunden resp. 8 Stunden erreicht.

Nach der Ausmessung der Platten wurden für jeden der sechs Spalte die d-Werte als Funktion der Zeit aufgetragen. Fig. 6 zeigt als Beispiel diese Kurve für den 4. Spalt.

Diese $d = f(t)$-Kurven zeigten merkwürdigerweise, dass die Maximalwerte von d (d_{max}) für die einzelnen Spalte nicht alle gleich hoch, sondern teilweise tiefer, teilweise höher lagen als der d_{max}-Wert der Eichkurve. (Dieser d_{max}-Wert der Eichkurve ist in der Fig. 6 ebenfalls angegeben.) Die Ursache für diese Streuung dürfte wohl auch der komplizierten Struktur des Schallfeldes in der Nähe des Quarzes (Chladni Figuren usw.) zuzuschreiben sein.

Der Eichkurve, als einem Mittelwert aus einer grossen Zahl von Messungen über alle Spalte, darf ein wesentlich grösseres Gewicht als den erwähnten $d = f(t)$-Kurven für die einzelnen Spalte zugeschrieben werden. Daher wurden alle Kurven derart parallel der Ordinate verschoben, dass ihre Maxima mit dem Maximalwert der Eichkurve zusammenfielen.

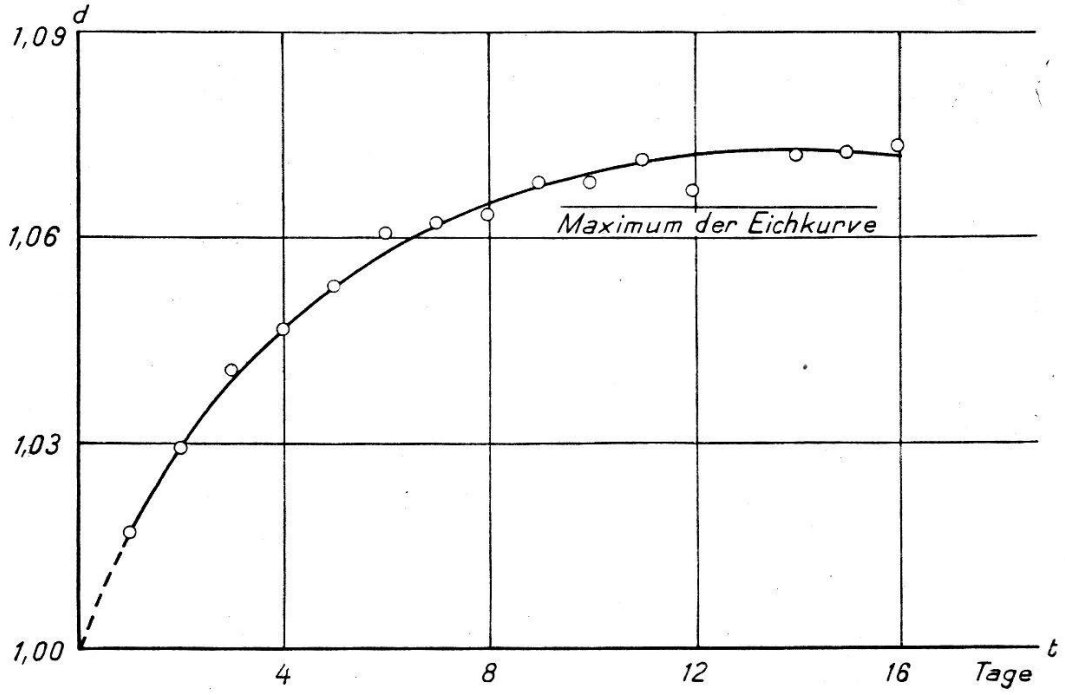


Fig. 6.

Dass dieses berechtigt ist, geht auch daraus hervor, dass der Mittelwert $\bar{d}_{max}$ über sämtliche ausgeführten Messungen an allen Spalten innerhalb der Messfehler mit dem d_{max} der Eichkurve übereinstimmt. So war $\bar{d}_{max} = 1{,}0656$ gegenüber dem Maximalwert der Eichkurve 1,0647.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Resultate beider Diffusionsversuche nach Korrektion mit der beschriebenen Verschiebung zusammengestellt, und zwar d als Funktion der Zeit t (t in Tagen) für die verschiedenen Spalt-Nummern 1—6.

In den Tabellen 5 und 6 sind diese d-Werte vermittelst der Eichkurve (Fig. 4) in die entsprechenden p-Werte umgewandelt, so dass die Tabellen 5 und 6 die Gewichtskonzentration als Funktion der Zeit für die einzelnen Spalte, d. h. auch als Funktion des Ortes enthalten.

Tabelle 3. I. Diffusionsversuch.

t in Tagen	$d = f(t)$ für die Spalt-Nummern:					
	1	2	3	4	5	6
1	1,0227	1,0202	1,0097	1,0093	1,0092	1,0031
2	399	387	252	218	194	142
3	496	482	357	308	278	229
4	554	538	431	383	351	300
5	593	577	492	445	413	361
6	618	606	540	493	466	414
7	634	627	575	536	511	461
8	644	638	604	568	549	500
9	647	644	622	593	577	532
10	647	646	636	611	600	560
11	644	647	644	629	616	582
12	637	645	647	639	631	601
13	629	643	645	645	639	614
14	620	638	640	647	645	626
15	608	631	627	642	647	635
16	596	621	613	638	647	641

Tabelle 4. II. Diffusionsversuch.

t in Tagen	$d = f(t)$ für die Spalt-Nummern:					
	1	2	3	4	5	6
1	1,0163	1,0168	1,0137	1,0133	1,0094	1,0093
2	363	345	289	259	209	172
3	462	438	409	358	305	245
4	525	498	493	436	385	315
5	568	538	542	493	449	380
6	599	568	575	537	494	442
7	621	589	595	572	529	493
8	636	607	608	594	556	533
9	642	620	619	612	577	563
10	646	629	627	623	592	585
11	647	633	635	633	606	601
12	646	639	639	638	617	614
13	641	641	643	643	627	625
14	637	645	646	645	634	633
15	628	647	647	647	639	639
16	619	645	646	645	642	644
17	607	641	642	643	644	647
18	595	630	637	642	647	647
19	580	630	629	635	646	647
20	566	624	621	630	644	646

Tabelle 5. I. Diffusionsversuch.

t in Tagen	$p = f(t)$ für die Spalt-Nummern:					
	1 $x = 20{,}77$	2 23,57	3 26,43	5 29,30	5 32,25	6 35,12 mm
1	6,76	6,04	2,98	2,86	2,84	1,02
2	11,90	11,56	7,56	6,48	5,80	4,34
3	15,14	14,64	10,64	9,18	8,32	6,82
4	17,44	16,78	12,92	11,46	10,46	8,96
5	19,44	18,56	15,00	13,36	12,34	10,80
6	21,16	20,30	16,86	15,02	14,08	12,36
7	22,68	22,00	18,44	16,68	15,68	13,90
8	24,50	23,30	20,14	18,12	17,22	15,28
9	26,00	24,50	21,52	19,44	18,56	16,52
10	26,00	25,60	23,02	20,66	19,86	17,72
11	27,80	26,00	24,50	22,12	21,00	18,82
12	29,50	27,50	26,00	23,40	22,38	19,96
13	30,70	28,20	27,50	24,76	23,40	20,82
14	31,62	29,50	28,90	26,00	24,76	21,96
15	32,50	30,36	30,88	28,40	26,00	22,82
16	33,36	31,48	32,18	29,50	26,00	23,90

Tabelle 6. II. Diffussionsversuche.

t in Tagen	$p = f(t)$ für die Spalt-Nummern:					
	1 $x = 20{,}77$	2 23,57	3 26,43	4 29,30	5 32,25	6 35,12 mm
1	4,96	5,08	4,20	4,10	2,94	2,88
2	10,86	10,28	8,62	7,72	6,24	5,18
3	13,94	13,14	12,20	10,68	9,08	7,32
4	16,24	15,22	15,02	13,08	11,50	9,38
5	18,12	16,78	16,96	15,02	13,50	11,36
6	19,80	18,12	18,44	16,74	15,06	13,28
7	21,40	19,18	19,58	18,30	16,40	15,02
8	23,00	20,40	20,42	19,48	17,56	16,54
9	24,04	21,30	21,22	20,70	18,56	17,86
10	25,60	22,12	22,00	21,60	19,40	18,98
11	26,00	22,52	22,82	22,52	20,30	19,96
12	26,90	23,30	23,30	23,30	21,08	20,82
13	28,70	23,86	24,20	24,20	22,00	21,72
14	29,50	24,76	25,40	24,76	22,68	22,52
15	30,80	26,00	26,00	26,00	23,40	23,30
16	31,70	27,50	26,90	27,50	24,04	24,30
17	32,62	28,70	28,40	28,20	24,50	26,00
18	33,46	30,60	29,50	28,40	26,00	26,00
19	34,36	30,60	30,64	29,96	26,90	26,00
20	35,10	31,24	31,48	30,60	27,80	26,90

Berechnung der Diffusionskoeffizienten.

Die Berechnung erfolgte, wie oben ausgeführt, auf Grund der von BOLTZMANN angegebenen Gleichung:

$$D(c) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dy}{dc} \int_0^c y \cdot dc\,, \tag{8}$$

wobei c die *Volumenkonzentration* ist. Wie ebenfalls bereits erwähnt, liegt dieser Formel die Voraussetzung zugrunde, dass c eine reine Funktion von $y = \frac{x}{\sqrt{t}}$ ist. Daher muss $\frac{x}{\sqrt{t}}$ für eine bestimmte Konzentration konstant sein, d. h. x als Funktion von $\sqrt{t}$ aufgetragen, sollte für konstante Konzentration eine Gerade durch den Null-Punkt ergeben. Zur Prüfung ob dieses der Fall war, wurden aus der Kurvenschar $p = f(t)$ die Kurven $x = f(\sqrt{t})$ für Konzentrationsintervalle von 2 zu 2% gebildet.

Als Nullpunkt der x-Achse wurde die Lage der Trennungsschicht unmittelbar nach der Schichtung genommen, deren Abstand vom Trogboden 5,73 cm betrug. Von diesem Nullpunkt aus wurden die den sechs Spalten entsprechenden Abstände x gerechnet. Infolge der Konvergenz der die Spalte und den Trog durchsetzenden Lichtbündel waren diese Abstände in der Diffusionssäule nicht mit den wirklichen, ausserhalb des Troges gemessenen Distanzen identisch, sondern mussten aus der Geometrie der optischen Anordnung berechnet werden. Die so für die Trogmitte berechneten Werte von x der sechs Spalte zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7.

Spalt Nr.	x in mm
1	$20{,}7_7$
2	$23{,}5_7$
3	$26{,}4_3$
4	$29{,}3_0$
5	$32{,}2_5$
6	$35{,}1_2$

Die durch den Konzentrationsgradienten in der Diffusionssäule verursachte Krümmung der Lichtstrahlen und die hierdurch bewirkte Änderung der Abstände x, konnte bei unserer Anordnung, wie eine leichte Rechnung zeigte, vernachlässigt werden.

Auch eine Krümmung der Schallstrahlen fällt nicht in Betracht, wie folgende Überlegung zeigt. Da der Konzentrationsgradient

senkrecht zur Schallrichtung verläuft, bewirkt er natürlich auch eine, mit wachsendem Abstand von der Schallquelle zunehmende Deformation der Wellenflächen. Infolge dessen steht die Richtung der Schallstrahlen nicht mehr senkrecht auf der Verbindungslinie der sechs Spalte, was zu Fehlern in der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit v führen könnte, da die Verbindungslinien korrespondierender Punkte der Beugungsbilder mit der Richtung der Wellennormalen zusammenfallen. In unseren Versuchen wurde stets der senkrechte Abstand s zweier Spaltbeugungsbilder gemessen. Daher wird, wenn die Schallrichtung nicht mit der Richtung von s zusammenfällt, sondern mit ihr den Winkel φ bildet,

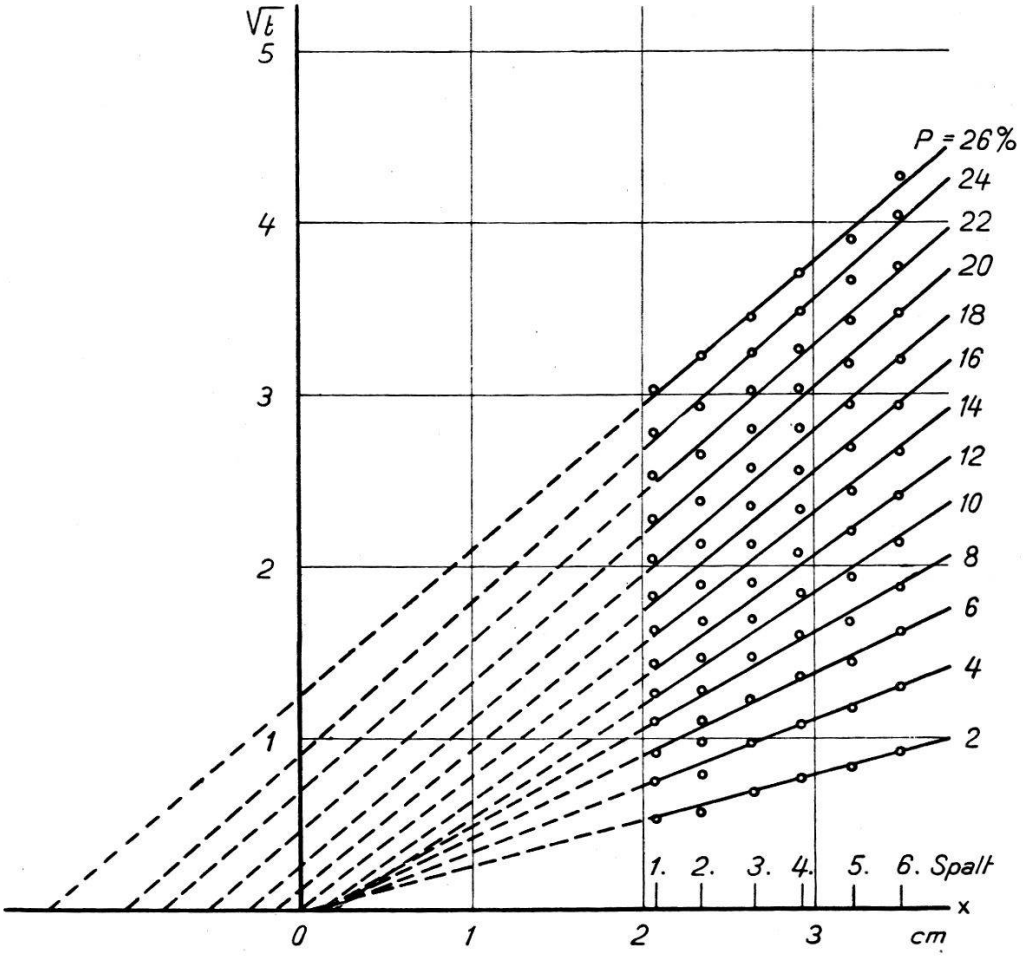


Fig 7.

der wahre Abstand zweier korrespondierender Punkte um den Faktor $\frac{1}{\cos \varphi}$ grösser. Damit wird auch die berechnete Schallgeschwindigkeit v in demselben Verhältnis verfälscht sein.

Da in unserer Anordnung der Abstand zwischen dem Quarz und den durch die Spalte hindurchgehenden Lichtbündeln nur etwa 2 cm betrug, so lässt sich leicht überlegen, dass bei den vor-

*

handenen Konzentrationsgradienten auch dieser Fehler vernachlässigbar klein ist.

Fig. 7 zeigt die erhaltenen Kurven $x = f(\sqrt{t})$. Wie ersichtlich, lassen sich diese gut durch eine Schar von Geraden darstellen, deren Verlängerungen (d. h. ihre Extrapolationen bis zum Schnitt mit der x-Achse) sich jedoch nicht in einem Punkt schneiden. Auf diese Tatsache wird noch weiter unten eingegangen. Für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurden die Geraden so

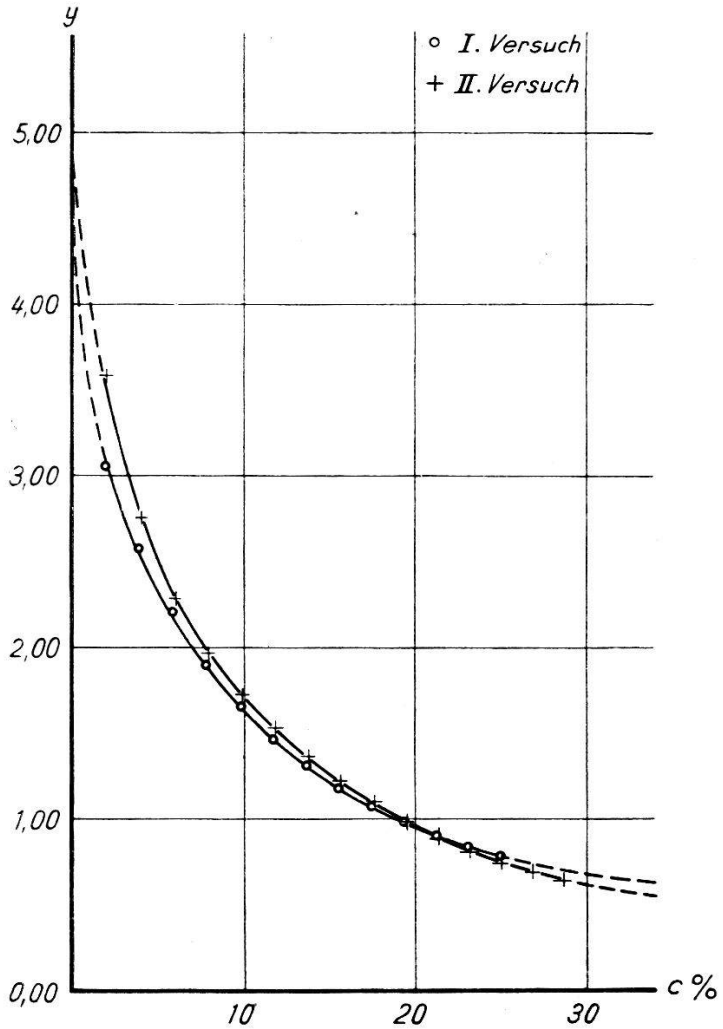


Fig. 8.

gedreht, dass sie sich in dem angenommenen Nullpunkt schneiden. Auf die Begründung dieser zunächst sehr willkürlich scheinenden Massnahme werden wir ebenfalls weiter unten näher eingehen.

Aus dieser neuen Schar von Geraden wurden nun die zugehörigen Kurven $y = \frac{x}{\sqrt{t}} = f(c)$ gezeichnet, nachdem die Gewichtsprozente p durch Multiplikation mit den entsprechenden Dichten in Volumenprozente c umgerechnet worden waren. Die Dichten waren mit der Pyknometermethode bestimmt worden.

Fig. 8 zeigt die Kurven $y = \frac{x}{\sqrt{t}} = f(c)$ für die beiden Versuche (I. Versuch ○, II. Versuch +).

Da $y = f(c)$ die in Gleichung (8) enthaltene Funktion darstellt, so lassen sich mit deren Hilfe nunmehr die Diffusionskoeffizienten $D(c)$ ermitteln. Diese Berechnung erfolgte auf graphischem Wege, indem an verschiedenen Punkten der Kurve (Fig. 8), welche

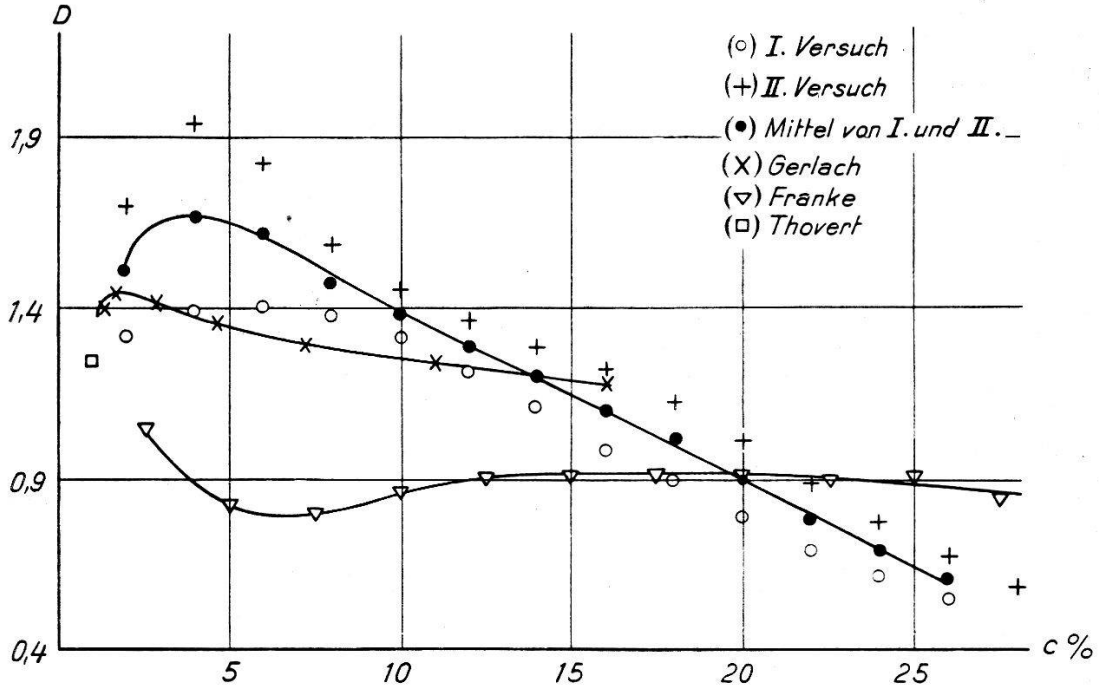


Fig. 9.

Konzentrationsintervallen von je 2% entsprachen, jeweils die Tangenten $\frac{dy}{dc}$ und die zugehörigen Flächen $\int_0^c y \cdot dc$ entnommen wurden. Die Bestimmung der Tangenten erfolgte vermittelst der Spiegelmethode, diejenige der Flächen mit dem Planimeter. Die so erhaltenen Werte von D als Funktion der Konzentration sind in Fig. 9 für beide Versuche eingetragen. Die Mittelwerte von D bei gleicher Konzentration sind durch ausgefüllte Kreise in der Figur angegeben; durch diese ist eine ausgezogene Kurve gelegt.

Diskussion der Resultate.

Zunächst sollen die Gründe dargelegt werden, welche die oben erwähnte Drehung der Geraden $x = y \cdot \sqrt{t}$ (Fig. 7) einigermassen rechtfertigen.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (8) erfolgte unter der Voraussetzung der Grenzbedingungen (7), d. h.

im wesentlichen unter der Annahme einer unendlich langen Diffusionssäule. Anhand der Tabellen 5 und 6 lässt sich ungefähr abschätzen, bis zu welchem Zeitpunkt etwa diese Grenzbedingungen in unseren Versuchen als erfüllt angesehen werden können.

Betrachtet man z. B. in beiden Tabellen die Werte für den 9. Versuchstag, so sieht man, dass hier die Konzentrationsdifferenz zwischen dem 1. und dem 6. Spalt 9,5 bzw. 6,2% beträgt. Da die Distanz zwischen diesen beiden Spalten 1,44 cm, der Abstand des untersten (6.) Spaltes vom Trogboden ca. 2,22 cm beträgt, so würde, unter Voraussetzung eines konstanten Konzentrationsgradienten, die Konzentration am Trogboden im Mittel etwa 5% betragen. Da in Wirklichkeit der Gradient mit wachsendem Abstand von der Trennungsschicht aber abnimmt, so wird die tatsächliche Konzentration am Trogboden noch kleiner sein. (Eine ähnliche Überlegung lässt sich auch für die freie Oberfläche des Methylalkohols anstellen.) Es kann daher angenommen werden, dass bis zum 9. Tag die vorausgesetzten Randbedingungen als angenähert erfüllt betrachtet werden können.

Wie die Tabellen 5 und 6 zeigen, lässt sich zu diesem Zeitpunkt die Geradenschar $x = y \cdot \sqrt{t}$ bis etwa zur Konzentration von 18% zeichnen. Wie Fig. 7 zeigt, liegen die Schnittpunkte der den Konzentrationen 2–18% entsprechenden Geraden mit der x-Achse in der Tat noch relativ gut in der Nähe des Nullpunktes, besonders wenn man berücksichtigt, dass in Wirklichkeit, infolge einer unvermeindlichen geringen Durchmischung beim Übereinanderschichten, die Trennungsschicht ja nicht scharf sondern über einen kleinen Bereich verschmiert ist. Die kleine Drehung, die nötig ist um diese Geraden durch den Nullpunkt gehen zu lassen, dürfte daher noch innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Für die Konzentrationen oberhalb 18% weichen dagegen die Schnittpunkte mit der x-Achse stärker vom angenommenen Nullpunkt ab, was sicher seinen Grund in einer zunehmenden Verlangsamung des Diffusionsvorganges infolge der Begrenzung der Diffusionssäule hat.

Die hierdurch verursachten Fehler sind nur sehr schwer abzuschätzen und daher sollten eigentlich die vier Geraden oberhalb 18% bei der Bildung der Kurven $y = f(c)$ und $D = f(c)$ nicht berücksichtigt werden. Versuchsweise wurden aber auch diese Geraden durch den Nullpunkt hindurchgelegt und die entsprechenden D-Werte berechnet. Der Verlauf sowohl der $y = f(c)$-Kurven (Fig. 8) als auch derjenige der $D = f(c)$-Kurven (Fig. 9) scheint diese „Gewaltanwendung“ bis zu einem gewissen Grade

zu rechtfertigen, da sich die entsprechenden Punkte gut dem Verlauf beider Kurven anschliessen. Würde man daher diese neue Lage der Geradenschar $x = y \cdot \sqrt{t}$ als richtig ansehen, so muss eine Erklärung für deren ursprünglichen Verlauf gefunden werden. Bei unserer Versuchsanordnung lag die Trennungsschicht ca. 2,5 cm näher an der freien Oberfläche als am Trogboden. Daher muss sich die Wirkung der Begrenzung durch die Flüssigkeitsoberfläche früher auf den Diffusionsvorgang auswirken als diejenige durch den Trogboden. Macht man die plausible Annahme, dass die verlangsamende Wirkung sich auf die Spalte in der Nähe der Trennungsschicht zunächst stärker auswirkt als auf die weiter entfernten, so könnte hierdurch der tatsächlich beobachtete Verlauf der, höheren Konzentrationen entsprechenden, Geraden erklärt werden. Eine wirkliche quantitative Abklärung dieser Frage wäre aber sehr schwierig, und daher darf natürlich den vier letzten Punkten der Kurven in den Figuren 8 und 9 kein allzu grosses Gewicht beigelegt werden.

Die Werte beider D-Kurven weisen ausserdem im Gebiet von 26% einen zusätzlichen Fehler auf, indem der Wert 26% genau dem Maximum der Eichkurve entspricht, wo die Messgenauigkeit naturgemäss am kleinsten ist.

Auch die ersten drei Punkte, besonders aber diejenigen von 2%, der Kurven $D = f(c)$ weisen zusätzliche Fehler auf. Da nämlich, wie beschrieben, die erste Aufnahme 24 Stunden nach der Schichtung gemacht wurde, so fehlen in den Kurven $d = f(t)$ und daher auch in den Kurven $p = f(t)$ die Messpunkte für die Konzentration 2% bei den Spalten Nr. 1—5, diejenigen für 4% bei Nr. 1 und 2 und der Messpunkt für 6% bei Nr. 1. Zur Zeit der Aufnahme hatten eben diese Konzentrationen die betreffenden Stellen in der Diffusionssäule bereits passiert.

Die den Konzentrationen 2—6% entsprechenden Geraden der Fig. 7 mussten daher ganz oder teilweise aus extrapolierten Abschnitten der $p = f(t)$-Kurven entnommen werden. Da nun die beiden Kurven in Fig. 8 aus diesen Geradenscharen abgeleitet sind, so geht eine entsprechende Unsicherheit für die Konzentrationen 2—6% in diese Kurven ein. Zur Bestimmung aller Flächen $\int_0^c y \cdot dc$ sowie der Tagente $\frac{dy}{dc}$ im Punkte $c = 2\%$ war es notwendig, die Kurve $y = f(c)$ bis zu $c = 0$ zu extrapolieren. Wie aus Fig. 8 ersichtlich, ist diese Extrapolation verhältnismässig willkürlich und weiterhin zusätzlich mit den Fehlern der ersten

drei Punkte behaftet. Da die Tangente $\frac{dy}{dc}$ im Punkt $c = 2\%$ sehr stark von der gewählten Extrapolation abhängt, und natürlich auch die entsprechende Unsicherheit im Integral sich hier am stärksten auswirkt, so weist der Wert der Diffusionskoeffizienten D (2%) sicher einen besonders grossen Fehler auf. Daher sind in Fig. 9 sowohl die Gebiete unterhalb etwa 4% als auch oberhalb 18% mit Vorbehalt aufzunehmen.

Die Kurven des ersten (○) und des zweiten (+) Versuches (Fig. 9) zeigen scheinbar im Konzentrationsbereich von ca. 8—26% eine fast konstante systematische Abweichung, was vielleicht auf gewisse Unterschiede in den Anfangs- oder in den Versuchsbedingungen hindeutet. Eine Ursache solcher Abweichungen könnte vor allem darin liegen, dass die bei der Übereinanderschichtung auftretende Durchmischung (in einem kleinen Bereich in der Umgebung der Trennungsschicht) bei beiden Versuchen nicht die gleiche war. Darauf deutet auch der Verlauf der beiden Temperatur-Kurven in Fig. 5 hin, sowie die ebenfalls erwähnte Tatsache, dass sich die Anfangstemperaturen in den Diffusionssäulen beider Versuche zu verschiedenen Zeiten wieder einstellten.

Die durch die auftretende Lösungswärme hervorgerufenen Temperaturänderungen, welche in der Umgebung der Trennungsschicht am grössten sind, haben natürlich eine, sich dem Diffusionsstrom überlagernde, Konvektion zur Folge. Hierdurch wird der Diffusionsvorgang noch weiter kompliziert. Es sei auch noch bemerkt, dass die Integration der BOLTZMANN'schen Gleichung (4) für endliche Randbedingungen bisher noch nicht im Angriff genommen wurde (vgl. R. FÜRTH im zitierten Handbuch).

In Fig. 9 sind ausser unseren Resultaten noch die Messungen von G. FRANKE[10]) (▽), B. GERLACH[12]) (×) und J. THOVERT[29]) (□) eingetragen, die auch die von uns verwendeten Flüssigkeiten mit zwei verschiedenen anderen Methoden untersuchten.

Die Versuche von FRANKE sowie die von THOVERT wurden vermittelst optischer Methoden ausgeführt, welche der von WIENER angegebenen Methode ähnlich waren. Die Höhe der Diffusionssäule betrug bei FRANKE 15 cm, bei THOVERT 1—3 cm. GERLACH benutzte die Schwimmermethode, sein Gefäss war 70 cm hoch.

Die Randbedingungen (Gl. 7) dürften bei FRANKE und GERLACH ebenfalls nicht streng erfüllt sein. THOVERT berücksichtigte zwar seine Randbedingungen, verwendete aber das nicht gültige FICK-'sche Gesetz.

Wie aus den vorangegangenen Ausführungen hervorgeht, dürfte sich die beschriebene Methode gut zu Diffusionsmessungen eignen,

doch wären, wie sich im Laufe der Versuche zeigte, zu ihrer Anwendung als Präzisionsmethode noch einige wesentliche Verbesserungen anzubringen.

Erstens sollten, damit die Diffusionsvorgänge bis zu höheren Konzentrationen verfolgt werden können, viel längere Diffusionssäulen zur Verwendung kommen, um die angegebenen einfachen Randbedingungen besser zu erfüllen.

Zweitens wäre besondere Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass die Schallwellenflächen möglichst eben sind. Dies würde einmal die Verwendung von Straubelquarzen (Piezoquarze, die so geschliffen sind, dass ihre Durchmesser in jeder Richtung proportional zur Wurzel aus den jeweiligen Elastizitätsmoduln sind) bedingen, die annähernd kolbenförmig schwingen. Weiter müsste die Distanz zwischen Spalten und Schallquelle so gross gewählt werden, dass die Messung in der „Fernzone" des Schallfeldes stattfindet, d. h. in dem Bereich, in dem die Interferenzen durch Beugung am Rande des Quarzes etc. fast keine Störungen verursachen.

Die in diesem Falle merklich werdende Deformation der Schallwellenflächen liesse sich z. B. eliminieren entweder durch Verwendung von Lochblenden an Stelle der Spalte, oder dadurch, dass man den Schallstrahl aus einer homogenen Flüssigkeit durch eine dünne Trennwand in die Diffusionssäule eintreten lässt.

Besondere Aufmerksamkeit sollte natürlich auch auf die Herstellung möglichst scharfer Trennungsschichten verwendet werden[7]). Wie erwähnt, liess die von uns verwendete Methode der Schichtung zu wünschen übrig.

Zum Schluss möchte ich noch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Edgar Meyer, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein grosses Interesse an derselben und für die vielen wertvollen Ratschläge herzlichst danken. Ferner fühle ich mich den Herren Dr. K. Meyer und Dr. H. Bömmel für ihre stete Hilfsbereitschaft und viele wertvolle Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. K. Zuber danke ich ebenfalls für manche Hilfe und Ratschläge.

Dem Vertreter der Rechenmaschinen „Facit", Herrn Gujoni danke ich für die leihweise Überlassung einer elektrischen Rechenmaschine.

Physikalisches Institut der Universität Zürich.

Literatur.

1) Bain, Mc.: Am. Chem. Soc. **53**, 59, 1931.
2) Bain, Mc. und Dawson: Proc. Roy. Soc. **148**, 32, 1935.
3) Bär, R. und E. Meyer: Phys. ZS. **34**, 393, 1935.
4) Born, H.: ZS. f. Phys. **120**, 383, 1942.
5) Bose, E.: Akd. d. Wiss. in Göttingen (math. phys. Klasse) 306, 1906.
6) Cole und Gardon: J. Phys. Chem. **40**, 733, 1936.
7) Coulson, C. A., J. T. Cox, A. G. Ogston und J. St. L. Philpot: Proc. Roy. Soc. **192**, 382, 1948.
8) Debye, P.: Phys. ZS. **33**, 849, 1932.
9) Debye, Sears: Proc. Nat. Acad. Sc. **18**, 409, 1932.
10) Franke, G.: Ann. d. Phys. **14**, 675, 1932.
11) Fürth, R.: ZS. f. Phys. **79**, 275, 1932. Ebd. **91**, 609, 1934. Kolloid. ZS. **59**, 306, 1932. Phys. ZS. **26**, 720, 1925.
12) Gerlach, B.: Ann. d. Phys. **10**, 437, 1931.
13) Giacomini, A.: „La Ricerca Scientifica" Nr. **9**, 620, 1940. Pont. AC. SC. Acta **6**, 93, 1941.
14) Harned und French: Ann. N. Y. Acad. Sci. **46**, 267, 1945.
15) Hartley: Proc. Roy. Soc. A **168**, 401, 1938.
16) Hiedemann und Asbach: Phys. ZS. **35**, 26, 1934.
17) Lamm, O.: Biochem. J. **30**, 528, 1936. Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis (4) 10, Nr. 6, 1937. Kolloid. ZS. **98**, 45, 1942. Arkiv Kemi Mineral Geol. B **16**, Nr. 17, 1943. Ebd. B **17**, Nr. 13, 1943.
18) Lucas, Biquard: Journal de Phys. et Rad. **3**, 464, 1932.
19) Münter, E.: Ann. d. Phys. **11**, 558, 1931.
20) Mouquin und Cathcat: Am. chem. Soc. **57**, 1791, 1935.
21) Neurath, H.: Biol. Chem. **126**, 438, 1938. Science **93**, 431, 1941. Chem. Rev. **30**, 357, 1942.
22) Philpot: Nature **141**, 283, 1938.
23) Polson, A.: Kolloid. ZS. **88**, 51, 1939.
24) Sitte, K.: SZ. f. Phys. **91**, 646, 1934. Ebd. **79**, 320, 1932.
25) Straubel: ZS. f. Hochfrequenztech. **38**, 14, 1932.
26) Svedberg, Th.: ZS. phys. Chem. **127**, 51, 1937. Proc. Roy. Soc. B. **127**, 1, 1938.
27) Svensson: Arkiv. Kemi Min. Geol. A **22**, Nr, 10, 1946.
28) Tiselius: Kolloid. ZS. **66**, 11, 1934. Ebd. **59**, 306, 1932.
29) Thovert, J.: Ann. chim. phys. (7) **26**, 366, 1902.
30) William, J.: Chem. Rev. **14**, 171, 1934.
31) Zuber, R.: Phys. ZS. **30**, 882, 1930.
32) Zuber, R. und K. Sitte: ZS. f. Phys. **79**, 306, 1932. Ebd. **79**, 291, 1932.