

MESSUNG DER DIFFUSIONS KONSTANTE.⁽¹⁾

Von Yusiti NISIZAWA.

Eingegangen am 16. December 1931. Ausgegeben am 28. März 1932.

Die Viskosität einer Nitrozelluloselösung ist je nach den angewandten Baumwollenmaterial oder nach dem Herstellungsverfahren verschieden, und man kann annehmen, daß die Größe des Baumwollenmolekels hierbei in Frage käme. Es gibt auch andere Theorien, nach denen zwischen Viskosität der Lösung und Größe der Moleküle keine Parallele in einem solchen einfachen Verhältnis besteht, oder in denen man die Unabhängigkeit zweier Eigenschaften annimmt.

Im allgemeinen aber wird folgendes Verhältnis angenommen :

$$\eta_s = \eta_M \left\{ 1 + 2.5 \varphi \left[1 + \frac{1}{\lambda \eta_M r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \right\}$$

λ = relative Leitfähigkeit, D = Dielektrizitäts-Konstante, ζ = elektrokinetische Potentialdifferenz, r = Radius des Moleküls.

Obwohl die Veränderung der Viskosität nicht durch den Dispersionsgrad der Baumwollmoleküle erklärt werden kann, muß es für technische Zwecke, beim Klopff- und Knetverfahren der Baumwollbereitung u. dgl. einen Vorteil geben, den Dispersionszustand der Nitrozellulosenmoleküle

(1) J. Chem. Soc. Japan, **50** (1929), 391.

usw. festzustellen. Außerdem ist es nicht ausgeschlossen, daß bei Zersetzung der Nitrozellulose durch Bestrahlung eine Dispersion der Moleküle vorkommen kann. Um dies klarzustellen, habe ich versucht, für die Messung der Größe der Nitrozellulosenmolekülen eine Methode auszubauen.

Für die Messung eines Teilchens von einem Molekül, besonders bei Kolloidalen Substanzen, gibt es eine direkte Methode, die mit Hilfe von Ultramikroskop oder -filter die Größe eines Teilchens oder Moleküls ablesen kann, und eine indirekte, die durch Sedimentation, oder besser durch Diffusion ihre Größe feststellen kann. Es ist bekannt, daß bei Messung von Nitrozellulosenkolloiden die beiden ersten Methoden nicht angewandt werden können und man muß daher eine von den beiden letzteren zur Anwendung bringen. In Wirklichkeit aber gibt es keine besondere Methode außer der Diffusionsmethode, die zu dieser Untersuchung benutzt werden kann.

Zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit ist es nötig, die Konzentration einer Probe wiederholt festzustellen. Dafür gibt es zwar eine colorimetrische Methode und die Messung des Brechungsexponentes, usw. Bei der Messung der Konzentration von Nitrozellulosenkolloid kann man diese Methoden aber nicht anwenden; und es ist vorteilhaft, jedesmal eine bestimmte Lösungsmenge herauszunehmen und ihre Konzentration direkt zu bestimmen. Dies ist also der Grund, daß man im allgemeinen bei der Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Nitrozellulose in wiederholten Proben die darin gelöste Menge von Nitrozellulose feststellt.

Wenn man beim Entnehmen einer Probe das Gefäß von oben öffnet, so tritt in der oberen Schicht der Lösung eine Temperaturabnahme durch Verdunstung oder durch direkte Wärmeabgabe an die Luft ein, und es besteht die Gefahr, daß der Diffusionszustand durch die dabei entstandene Gegenströmung zerstört wird. Obwohl man dabei die Probe von der Seite des Gefäßes entnimmt, so wird dennoch diese Gefahr nicht leicht beseitigt.

Um eine solche Gefahr, die bei der Messung der Diffusionsgeschwindigkeit des Kolloides, wie z.B. Nitrozellulose, besteht, zu beseitigen, habe ich bei diesem Versuche eine Methode angewandt, nach der man die Veränderung des spezifischen Gewichtes feststellt, und dadurch indirekt die Diffusionsgeschwindigkeit mißt. Es gibt eine Methode, wonach man einen hohlen Zylinder in die Lösung eintaucht, der an einem Ende der Waage hängt und indem man das Gewicht des anderen Endes verändert, damit die Waage das Gleichgewicht erhält, mißt man die spezifischen Gewichte der Lösung, die sich je nach dem Zustande der Diffusion ändert. Diese Methode scheint aber bei diesem Versuche durchaus nicht in Gebrauch zu kommen, weil erstens der obere Teil des Gefäßes offenbleibt, zweitens das Volum des Zylinders verhältnismäßig groß sein muß und drittens die Veränderung der spezifischen Gewichte der kolloidalen Substanz wie Nitrozellulose gering ist,

wenn auch ihre Konzentration steigt. Dabei habe ich versucht, für diese Messung eine empfindliche Feder-waage zu benutzen, aber ich mußte diese Methode erfolglos aufgeben, da ich damit nicht leicht den gewünschten Zweck erreichen konnte.

Die nötigen Formeln, wonach man die Diffusionskonstante aus dem Ergebnis der Messung der Veränderung von spezifischen Gewichten in der Lösung berechnet, konnte ich nicht finden, wenn ich nur die Unterschiede der spezifischen Gewichte für gegebene Zeit nur an einer bestimmten Stelle maß, ohne eine andere Bedingung hinzuzufügen. Die Formel der Messung der Diffusionskonstante, die ich für meinen Versuch benutzte, sind die Drei folgenden :

$$\left. \begin{aligned} u - c_2 &= \frac{c_1 - c_2}{2} \left\{ 1 - 4 \left(\frac{x}{2D^2 \sqrt{t}} \right) \right\} & x > 0 \dots a \\ u - c_2 &= \frac{c_1 - c_2}{2} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{x}{2D^2 \sqrt{t}} \right) \right\} & x < 0 \dots b \\ u &= \frac{c}{2} \left\{ 1 - 4 \frac{x}{2D^2 \sqrt{t}} \right\} & c_2 = 0 \dots c \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

Das ist die Formel zwischen gelöster bzw. zu lösender Substanz und Diffusionskonstante D , wenn sich eine Lösung mit einer Konzentration c_1 unter einer Lösung mit einer Konzentration c_2 befindet und sie nach einer bestimmten Zeit t in eine Höhe x eine Konzentration u erhält.

$$u = \frac{1}{2} \left\{ 1 - 4 \left(\frac{x}{2D^2 \sqrt{t}} \right) \right\} \dots \dots \dots (2)$$

Das ist die Formel von dem Fall, wo man zuerst die zu lösende Substanz auf den Boden des Gefäßes hineinlegt und das Lösungsmittel in hoher Schicht übergießt. Dann hat die Substanz nach der Zeit t in das Lösungsmittel diffundiert und die Lösung in der vom Boden gemessenen Höhe x eine Konzentration u erreicht, und zwar muß u im x ihre maximale Höhe haben und das Niveau muß nach einer Zeit $t+a$ nach dem Boden des Gefäßes zu hinunterzusinken anfangen. Daher muß man in der Kurve des Maximum suchen, wenn man diese Formel benutzen will. Aber ein Maximum in die Rechnung zu ziehen bringt bei einer solchen Messung sehr leicht einen Fehler. Wie man in den Tafeln sieht, bewegt sich u kaum in der Nähe ihre Maximalwerte, während der Wert des t eine sehr große Distanz hat. Es ergeben sich also im Versuche ungenaue Zahlen. Im Diagramm zeigt sich im Maximum der Kurve vielmehr eine gerade Linie als ein Punkt der Tangente. (vgl. Riemann-Webet "Differentialgleichungen der Physik" Bd. II)

Da es bei den Substanzen wie z.B. Nitrozellulose, die nur langsam diffundieren, vorteilhaft ist, die Konzentration der oberen Schicht, die diffundiert wird gering zu halten, ist es bequemer, den Versuch so zu arrangieren, daß von den ersten Formeln die dritte benutzt werden kann.

Wenn die Probabilitätsfunktion in die Formel hineinkommt, beschränkt es die Anwendungsmöglichkeit der Formel und verursacht manchmal auch den Fehler. Deshalb habe ich eine dritte neue Formel entwickelt, um eine Methode zu haben, wonach man auf ganz sichere Weise den Versuch möglichst einfach ausführt und für die Rechnung die genauen Zahlenwerte erhalten kann.

$$\log \frac{c_1}{c_2} = -\frac{1}{4Dt} (x_1^2 - x_2^2) \dots\dots\dots (3)$$

Bei dieser Formel braucht man am Anfang des Versuches nicht die Konzentration der Lösung und dergl. gemessen zu haben. Die Versuchsmethode ist folgende: Man setzt zuerst eine hohe Schicht des Lösungsmittels auf die zu lösende Substanz. Mißt man nach einer Zeit t dessen Konzentration c_1 und c_2 in zwei Stellen der Lösung, deren Höhe je x_1 und x_2 sind, so erhält man zwischen Diffusionskonstante D und c_1 , c_2 , x_1 , x_2 und t folgende Formeln:

$$-\frac{dq}{\partial x} dx dt = \frac{\partial c}{\partial t} dt dx \dots\dots\dots (4)$$

$$-q \propto \frac{\partial c}{\partial x} \dots\dots\dots (5)$$

$$-q = D \frac{\partial c}{\partial x} \dots\dots\dots (6)$$

Setzt man q ins (4) $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \dots\dots\dots (7)$

Bestimmt man nun $c = T \cos \alpha x$, dabei α als Konstante, als Funktion des t , so befriedigt es zugleich (7) und den Grenzzustand auf dem Boden; denn auf dem Boden, wo $x = 0$ ist, besteht keine Diffusion nach unten, und daher $q = 0$, daher $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$, und befriedigt $c = T \cos \alpha x$, falls $x = 0$ ist $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$.

Setzt man jetzt $c = T \cos \alpha x$ in (7) und sucht man den Wert des T :

$$-D\alpha^2 T = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad T = Ae^{-D\alpha^2 t},$$

$$c = Ae^{-D\alpha^2 t} \cos \alpha x, \quad A = \text{Integral konstant}.$$

Bei der Ableitung dieser Formel gelangt man zu folgender Fourierscher Formel:

$$f(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\alpha \int_0^\infty f(\lambda) \cos \alpha x \cos \alpha \lambda d\lambda$$

Suche ich für die nötige Formel des c was den Initialzustand und den obengenannten Grenzzustand befriedigt, und falls dabei der Initialzustand in $c = f(x) [t = 0]$ gegeben würde, so ist folgendes die Formel von c :

$$c = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\alpha \int_0^\infty f(\lambda) e^{-D\alpha^2 t} \cos \alpha x \cos \alpha \lambda d\lambda \dots\dots\dots (8)$$

Man kann nun diese Formel folgendermaßen prüfen: Setzt man sie in (7) ein, so wird (7) befriedigt, ferner wenn man, nachdem man (8) und x differenziert und $x = 0$ setzt, so wird $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$, und die Formel befriedigt den Grenzzustand. Ausserdem ergibt sich, wenn man in (8) $t = 0$ setzt, aus der Fourierschen Formel $c = f(x)$. Nun beginne ich diese Integralrechnung zuerst mit der des:

$$\int_0^\infty e^{-D\alpha^2 t} \cos \alpha x \alpha d\alpha = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-D\alpha^2 t} \{ \cos \alpha(x+\lambda) + \cos \alpha(x-\lambda) \} d\alpha \dots (9)$$

Der Wert dieser Gleichung wird aus der Formel

$$\int_0^\infty e^{-a^2 x^2} \cos b x dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{-\frac{b^2}{4a^2}}$$

erhalten, nämlich setzt man $x = a$, $a^2 = Dt$, $b = x \pm \lambda$, so ergibt sich

$$(9) = \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{Dt}} \left(e^{-\frac{(x+\lambda)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x-\lambda)^2}{4Dt}} \right).$$

Setzt man dies ins (8) ein, so wird

$$c = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty f(\lambda) \left(e^{-\frac{(x+\lambda)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x-\lambda)^2}{4Dt}} \right) d\lambda$$

Nimmt man nun für den Initialzustand $c = f(x) [t = 0]$ in folgender Weise, nämlich, wenn $t = 0$ ist, so ist $c = 0$ innerhalb einer dünnen Bodenschicht, wo $0 < x < h$ ist, und $c = 0$ in der darüberliegenden Schicht, wo

$h < x < \infty$ ist. Wegen Einfachheit der Rechnung habe ich den limitierenden Fall $h \rightarrow 0$ nur annähernd festgestellt:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \lim_{h \rightarrow 0} \int_0^h f(\lambda) d\lambda$$

Diese, $\lim_{h \rightarrow 0} \int_0^h f(\lambda) d\lambda$ ist integriertes Ergebnis der gesamten innerhalb einer Zeit $t = 0$ in die dünne Bodenschicht, diffundierten Substanz; also es ist nicht anders, als die zu Anfang zugegebene Menge der Substanz, die von der ersten Quelle her stammt. Setzt man dies als M

$$M = \lim_{h \rightarrow 0} \int_0^h f(\lambda) d\lambda$$

Daraus:

$$c = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad \log_e \frac{\sqrt{\pi Dt}}{M} + \log_e c_1 = -\frac{x_1^2}{4Dt}$$

$$\log_e \frac{\sqrt{\pi Dt}}{M} + \log_e c_2 = -\frac{x_2^2}{4Dt}$$

$$\therefore \log_e \frac{c_1}{c_2} = -\frac{1}{4Dt} (x_1^2 - x_2^2)$$

Um die dritte Formel in dem Versuche unterbringen zu können, habe ich folgende Einrichtung angeschafft; ich konstruierte zunächst einen graduierten Glaszylinder mit dem Deckel, dessen Höhe circa 30 cm. beträgt. In diesen Zylinder habe ich die zu lösende Substanz bzw. eine dünne Schicht der stark konzentrierten Lösung zugesetzt, nachdem sie von den Luftblasen befreit wurde. Darauf goß ich ganz langsam das Lösungsmittel etwa 30 cm. hoch. Der Zylinder wird nun zugedeckt und in einen Thermostat gebracht, dessen Temperatur konstant ist.

Ins Lösungsmittel diffundiert nun die Substanz und nach einer bestimmten Zeit steigt allmählich die Konzentration. Um sie zu messen, stellte ich kleine Aräometer her. Ihr spezifisches Gewicht reguliert man nach Belieben, entweder durch Abfeilen oder Ankleben von etwas Glasur. Man bringt sie in den Zylinder und liest ihre Höhe an der am Zylinder angegebenen Skala ab.

Der Vorteil dieser Einrichtung besteht darin, daß man mehr als zwei Aräometer in einen Zylinder bringen und dauernd den Diffusionszustand der Lösung messen kann. Ausserdem kann man die Aräometer beliebig

Nr. des Versuches	Name des Objektes	Konstante aus der Messung	In der Literatur angegebene Konstante	Dauer in Tagen	c_1	c_2	x_1	x_2	Nr. der zu der Rechnung angewandten Formel
1	KJ	1.47	1.1~1.46	55	0.021	0.028	10.75	14.45	(3)
2	"	1.53	~1.55	46	0.046	0.051	15	14	(3)
3	"	1.41	"	50	0.021	0.028	9.8	13.3	(3)
4	"	1.14	"	24	$u=0.563$, $u=0.042\text{mol.}$	$c=13.4$, $c=1.00\text{mol.}$	$x=12.9\text{cm.}$		(1)
5	BaCl ₂	0.925	0.66	21	0.006	0.024	12	6	(3)
6	"	1.54	"	78	0.006	0.021	18	12	(3)
7	"	1.38	"	15	0.006	0.016	15	12	(3)
8	"	1.62	"	27	0.006	0.016	22.6	16	(3)
9	"	1.70	"	90	0.026	0.031	16.6	11.2	(3)
10	"	1.37	"	43	0.016	0.021	17	15	(3)
11	"	1.17	"	15	0.006	0.016	13	10	(3)
12	"	1.03	"	48	0.016	0.021	19	17	(3)
13	CaCl ₂	0.690	0.7	49	0.016	0.021	21	19.5	(3)
14	"	0.901	"	54	0.006	0.021	25	22.0	(3)
15	Glycerin	0.705	0.30~0.79	86	0.006	0.016	17.4	77	(3)
16	"	0.732	"	155	0.011	0.016	14.9	12.1	(3)
17	"	0.740	"	131	0.011	0.016	13.3	106	(3)
18	Alkohol + Wasser	0.603	"	131	0.088	0.108	9.4	5.0	(3)
19	Azeton + Wasser	0.720	"	99	0.066	0.070	14.7	11.3	(3)
20	"	0.744	"		$u=250/18$, 0.001	$x=4\text{cm.}$, 0.006	$c=999/18$, 12	$t=60$, 11	(1)
21	Naphtolgelb	0.439 cm./Tg. (0.508 cm. /sek. $\times 10^{-5}$)	0.47/sek.	35					(3)
22	"	0.382 cm./Tg. (0.443 cm. /sek. $\times 10^{-5}$)			$u=0.006$,	$c=3/40$,	$x=6.8$,	$t=174\text{ Tg.}$	(1)
23	"	0.441 cm./Tg. (0.511 cm. /sek. $\times 10^{-5}$)			$u=0.006$,	$c=3/40$,	$x=9$,	$t=170\text{ Tg.}$	(1)

Nr. der Ver- suches	Name des Objektes	Konstante aus der Messung	In der Literatur angegebene Konstante	Dauer in Tagen	c_1	c_2	x_1	x_2	Nr. der zu Rechnung angewand- ten Formel
24	Eosin	0.0253 cm./Tg. (0.0293 cm. /sek. $\times 10^{-5}$)	0.033 cm./sek.	61	0.001	0.006	23.2	23.0	(3)
25	Eosin	0.0355 cm./Tg. (0.0411 cm. /sek. $\times 10^{-5}$)		62	0.001	0.006	19.8	19.6	(3)
26	Milch Zucker	0.281	(0.27, 0.37)		$u=0.026$, $u=0.26$, $u=0.006$ $u=0.026$	$c=12/75$, $c=12/75$, 0.016 $x=1.1$ cm.,	$x=1.05$, $x=0.6$, 9.2 $t=122$	$t=91$ Tg., $t=26$ 5.9	(1) (1) (3) (2)
30	„	0.296		0.99					
31	„	0.230							
32	Traube- zucker	0.545	0.56	27	0.004	0.013	9.3	4.7	(3)
33	Mannit	0.194	(0.4–0.5)	30	0.004	0.007	8.1	7.2	
34	„	0.197		73	0.001	0.006	14.7	10.7	
35	Oxalsäure	1.07	(0.61–0.71)	131	0.004	0.008	23.2	10.5	(3)
36	„	0.90			$u=6/45$, $u=8/45$,	$c=0.006$, $x=47$ cm.,	$x=17.4$ cm., $t=138$	$t=162$	(1) (2)
37	„	0.872							
38	Weinsäure	0.381	(.34–.43)	31	0.004	0.009	11.4	9.5	(3)
39	„	0.451		122	0.006	0.008	49.7	42.1	(3)
40	„	0.376		38	0.006	0.016	37.7	20.0	(3)
41	Urea	0.978	(0.97)	48	0.006	0.016	15.7	7.4	(3)
42	„	1.103		15	0.006	0.016	10.6	6.8	(3)
43	„	0.926		18	0.006	0.016	10.2	6.5	(3)
44	Pepsin	0.129 (150 cm./sek $\times 10^{-5}$)	(0.073 cm. /sek.)	62	0.004	0.006	11.1	10.5	(3)

Name des Objektes	Zahl des Kohlenstoffes	Zahl der Elemente	Konstante aus der Messung	Dauer in Tagen	c_1	c_2	x_1	x_2	Nr. der zu der Rechnung angewandten Formel
Kalium Propionat	3	11	0.608						
„			0.230	31	0.004	0.006	8.6	7.9	(3)
Kalium Lactat	4	14	0.205	61	0.004	0.006	9.8	8.7	(3)
Kalium Valeriat	5	17	0.625	10	0.006	0.011	9.3	4.7	(3)
„			0.625	10	0.006	0.011	9.1	4.8	(3)
„			0.632	36	$u = 0.004$, Max. Höhe = 9				(2)
Kalium Palmitat	16	50	0.117	16	0.006	0.011	3.3	3.0	(3)
Kalium Stearat	18	56							

Name des Objektes	Konstanten	Data aus Messungen	Formel	Bemerkung
Zellulose Acetat	0.572	$t = 91, x = 1.25, u = 0.012, c = 1.554/50$	(1)	
„	0.619	$t = 40, x = 0.3, u = 0.002, c = 0.88/50$	(1)	
„	0.639	$t = 81, x = 2.5, u = 0.010, c = 1.554/50$	(1)	
„	0.646	$t = 104, x = 2.9, u = 0.010, c = 1.554/50$	(1)	
Nitrozellulosen mit höheren Stickstoffgehalt (11)	0.546	$t = 91, x = 2.15, u = 0.007, c = 1.158/50$	(1)	
„ (11)	0.596	$t = 90, x = 2.5, u = 0.007, c = 1.158/50$	(1)	
„ (2)	0.633	$t = 110, x = 0.85, u = 0.007, c = 0.776/50$	(1)	
„ (6)	0.651	$t = 31, x = 3.8, u = 0.003, c = 0.2322$		
Nitrozellulosen mit niedrigen Stickstoffgehalt (1)	0.701	$t = 91, x = 0.75, u = 0.007, c = 0.776/50$		
„ (1)	0.695	$t = 81, x = 4.7, u = 0.006, c = 1.158/50$		
„ aus Pulp	0.0255	$t = 58, c_1 = 0.004, c_2 = 0.008, x_1 = 4.4, x_2 = 3.9$		
„ aus Pulp	0.0253	$t = 60, c_1 = 0.002, c_2 = 0.008, x_1 = 4.7, x_2 = 3.7$		Film
„	0.0528	$t = 110, c_1 = 0.006, c_2 = 0.011, x_1 = 6.6, x_2 = 5.4$		
Gelatinierungsmittel	0.0826	$t = 32, c_1 = 0.005, c_2 = 0.010, x_1 = 6.4, x_2 = 5.8$		Gemisch
Gewehrpulver	0.116	$t = 30, c_1 = 0.005, c_2 = 0.007, x_1 = 6.65, x_2 = 6.3$		„

Name des Objektes	Beleuchtung	Konstanten	Resultat von Messungen						Formel
Nitrozellulosen mit höheren Stickstoffgehalt	keine	0.546	$t = 91$	$x = 2.15$	$u = 0.006$	$c = 1.158/50$		(1)	
„	5 Stunde	?							
„	10 Stunde	0.589	$t = 82$	$x = 3.5$	$u = 0.005$	$c = 1.158/50$		(1)	
„	keine Erhitzt 100°C. 24 Stunde	0.837	$t = 117$	$x = 5$	$u = 0.004$	$c = 0.753/50$		(1)	
Nitrozellulosen mit niedrigen Stickstoffgehalt	keine	0.550	$t = 91$	$x = 1.9$	$u = 0.005$	$c = 0.776/50$		(1)	
„	5 Stunde	0.563	$t = 111$	$x = 2.2$	$u = 0.005$	$c = 0.776/50$		(1)	
„	10 Stunde	0.633	$t = 96$	$x = 0.7$	$n = 0.007$	$c = 0.776/50$		(1)	
„	„	0.650	$t = 110$	$x = 0.8$	$u = 0.007$	$c = 0.776/50$		(1)	
Nitrozellulose	keine	0.437	$t = 70$	$x = 4.5$	$u = 0.006$	$c = 1.554/50$		(1)	
„	5 Stunde	0.464	$t = 67$	$x = 2.4$	$u = 0.009$	$c = 1.554/50$		(1)	
„	10 Stunde	0.487	$t = 81$	$x = 2.3$	$u = 0.007$	$c = 1.554/50$		(1)	
Nitrozellulosen mit niedrigen Stickstoffgehalt (Film)	keine	0.0528	$t = 110$	$c_1 = 0.006$	$c_2 = 0.011$	$x_1 = 5.2$	$x_2 = 4.0$	(3)	
„	gebeleuchtet	0.098	$t = 109$	$c_1 = 0.005$	$c_2 = 0.007$	$x_1 = 5.0$	$x_2 = 3.6$	(3)	
Gelatinierungsmittel	keine unerhitzt	0.083	$t = 32$	$c_1 = 0.005$	$c_2 = 0.010$	$x_1 = 6.4$	$x_2 = 5.8$	(3)	
„	Erhitzt 135°C. 6 Stunde	0.144	$t = 30$	$c_1 = 0.005$	$c_2 = 0.010$	$x_1 = 7.05$	$x_2 = 6.2$	(3)	
Gewehrpulver	unerhitzt	0.116	$t = 30$	$c_1 = 0.005$	$c_2 = 0.007$	$x_1 = 6.65$	$x_2 = 6.3$	(1)	
„	Erhitzt 135°C. 6 Stunde	0.193	$t = 30$	$c_1 = 0.005$	$c_2 = 0.01$	$x_1 = 7.1$	$x_2 = 6.3$	(3)	

klein machen, sodaß man sie schließlich nur noch als Punkt betrachten kann. Man vermeidet ferner nach dieser Methode die Zerstörung des Diffusionszustandes oder der Temperaturschwankung der oberen Schicht. Nach den obengenannten anderen Methoden lassen sich diese Fehler nicht vermeiden. Mit einer einzigen Einrichtung läßt sich die von Zeit zu Zeit sich verändernde Konzentration der Lösung nicht messen.

Messungen der Diffusionskonstante.

Ich habe einige Substanzen, deren Diffusionskonstanten bereits in der Literatur angegeben sind, ausgewählt, und habe selbst ihre Diffusion gemessen und die Konstante daraus berechnet. Folgende Tabellen zeigen die Ergebnisse der Messungen. Als Einheiten werden Tage und cm. angegeben.

Aus den oben angegebenen Tabellen ersieht man, daß die Diffusionskonstante, die ich aus meinem Versuche erhalten habe, mit der der Literatur bei relativ vielen Substanzen fast übereinstimmt. Daher kann diese Arbeitsmethode auch als eine zu Bestimmung der Diffusionskonstante berücksichtigt werden. Versuche 1-4, Messungen an Kaliumjodid, sind besonders wertbestimmende Beispiele für die Genauigkeit meines Versuches. Obwohl die Versuche jedesmal einzeln und in verschiedenen Gefäßen durchgeführt wurden, stimmen die aus diesen Versuchen erhaltenen Konstanten fast alle überein. Dies beweist, daß die von mir ausgearbeitete Methode in allen Fällen angewandt werden kann. Ausserdem stammen alle angegebenen Werte nicht von einer einmaligen Messung, sondern es sind nur solche berücksichtigt, die im Vergleich zu den vor bzw. nach 1-2 Wochen ausgeführten Messungsergebnissen fast übereinstimmen. Nur bei Mannit habe ich im Vergleich zur Angabe in der Literatur andere Werte erhalten. Da aber die Werte, die ich von verschiedenen Proben erhielt, immer dieselben waren, so habe ich sie vorläufig auch mit eingeführt.

Die Diffusionskonstante der Seife konnte ich in der Literatur nicht finden. Aber durch Vermutung, daß zwischen Diffusionskonstante und Zahlen der Atome eine Abhängigkeit bestehen könne, habe ich aus verschiedenen Fettsäuren Kalisalze hergestellt und versucht, ihre Diffusionskonstante zu messen. Es schienen mir bei Valeriansäure alle beiden Versuche (in 2 verschiedenen Gefäßen) glatt gelungen zu sein, aber bei allen anderen musste ich die Versuche aufgeben, weil ich wegen des Mangels an Versuchsdauer oder wegen zu geringer Veränderung der spezifischen Gewichte der Objekte keine befriedigenden Resultate erhalten konnte. Es ist auch möglich, daß diese negativen Ergebnisse für die

Seifenarten normal sind, und die Versuche mit Valeriansäuren-Kali aus einem anderen zufälligen Grunde wie z. B. Verunreinigung des Materials so glatt verlaufen sind.

Die Messung der Diffusionskonstante ist bei den löslichen Substanzen leicht, falls die Lösung aber kolloidal ist wie z. B. bei Nitrozellulose, ist der Versuch mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden und man muß ihn daher mit größter Sorgfalt durchführen.

Besonders die Luftblasen, selbst wenn sie sehr gering sind, geben eine der wichtigsten Fehlerquellen ab und sie müssen daher streng vermieden werden. Aus diesem Grunde habe ich ein Versuchsmaterial wie z. B. Nitrozellulose in eine geringe Menge von Lösungsmittel gebracht und genügend lange Zeit auf dem Gefäßboden stehen lassen. Nachdem nun die Luftblasen usw. verschwunden sind, habe ich darüber das Lösungsmittel in genügend hoher Schicht zugesetzt. Die Vorbereitung des Versuchsmaterials kann noch in mancher Hinsicht verbessert werden. Ausserdem benutzte ich zuerst als Versuchsgefäß einen gewöhnlichen Messzylinder. Da nun ein Messzylinder nur zur Volumenbestimmung dient und seine Graduierung in bezug auf die Höhe oft ungleichmäßig ist, mußte ich sie vorher korrigieren, um diese Fehlerquelle zu vermeiden. Trotz dieser Sorgfalt stieß ich oft auf Ungenauigkeiten und ich nahm später einen gleichweiten graduerten Zylinder und führte nun die Versuche nebeneinander in beiden Gefäßen aus.

Die wichtigsten Bedingungen bei diesem Versuche sind das spezifische Gewicht des Aräometers genau festzustellen und die Höhe genau abzulesen. Infolgedessen ist es sicherer, wenn man, um den Einfluß der dem Aräometer anhaftenden Luftblase auszuschalten, dieses möglichst nach langer Zeit ins Gefäß zu setzen und gleich die Messung zu machen. Der Grund, daß ich die Formel 1 bzw. 2 oder 3 zur Rechnung anwandte, waren nur Bequemlichkeiten für die Rechnungen, die je durch die Resultate des Versuches bedingt sind. Wenn man jetzt den Aggregatzustand der Moleküle aus der Diffusionskonstante der verschiedenen Nitrozellulosen, die anscheinend durch Bestrahlung bzw. durch Erhitzung ihre Diffusionskonstanten verändert sind, herauszurechnen versucht, so wird es folgendermaßen durchgeführt.

Die hierzu nötige Formel ist:

$$DM^{1-n} = k$$

$$\frac{M_1}{M_2} = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^2, \quad n = 1.5$$

Dabei sind: D_1 und D_2 je Diffusionskonstanten und M_1 , M_2 je Molekulargewichte.

Dispersionsgrad des Nitrozellulosen-Moleküls.

Versuchsobjekte	D_2	D_1	$\frac{M_1}{M_2}$	Bemerkung
höhere Nitrozellulose	0.589	0.546	1.17	10 Std. bestrahlt
„ „	0.837	„	2.35	24 „ bei 100°C
niedrige „	0.563	0.550	1.05	5 „ bestrahlt
„ „	0.633	„	1.32	10 „ „
„ „	0.650	„	1.39	10 „ „

Bemerkung: Die Baumwolle, welche ich hierbei anwandte, war nicht diejenige, deren $D = 0.54$ zeigte. Der Grund dafür, daß ich hier das bestrahlte und unbestrahlte Dunloppulver und den bestrahlten und unbestrahlten gelatinierten Sprengstoff verglich, obwohl sie unrein und in bezug auf Messung der Konstante von geringer Bedeutung sind, liegt darin, daß ich dadurch hoffte, sie für die Prüfung des Grades von der Veränderung der Waren mehr oder weniger benutzen zu können. Die Versuchsobjekte, die in dünnen Blättchen erhältlich waren, habe ich ohne sie vorher mit dem Lösungsmittel zu mischen, auf den Boden gelegt. Deshalb habe ich von solchen Objekten kleinere Diffusionskonstanten erhalten. Ferner nehme ich an, daß der Versuch mit nitriertem Pulp einen zu kleinen Wert ergab, weil er vor den Sommerferien ausgeführt wurde und die Mischung (vielleicht Diffusion) nicht vollständig beendet war. Diese Konstanten können vielleicht zur Berechnung der Grösse von Zellulosenmolekülen oder der Aggregationszahl der Moleküle angewandt werden.⁽¹⁾

Aus der oben zitierten Rechnung ersieht man, daß der Dispersionsgrad des bei 100°C. erhitzten Nitrozellulose mehr als doppelt so groß ist wie der der normalen Baumwolle. Daher liegt die Vermutung nahe, daß der Aggregationsgrad der Moleküle verkleinert ist. Um dieses genauer festzustellen, habe ich mit einem Strukturviscosimeter nach Prof. Wolfgang Ostwald, die Strukturbildung der unerhitzten und in derselben Kapillare ca. 100 Stunden lang erhitzten Mischung von Nitrozellulose, normaler Baumwolle und von Aceton verglichen. Die erhitzten Proben zeigten im Vergleich zu anderen eine geringe Steigerung der struktiven Gebiete. Dies läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß bei einem Kolloide das Teilchen durch Erhitzen verkleinert wird. Aber die zu diesem Versuche benutzten Baumwollarten waren einige Jahre schon deponiert, sodaß der Verdacht besteht, daß sie inzwischen degeneriert sind. Benutzt man aber zu diesem Versuche frisches Material, so würden evtl. Unterschiede zwischen erhitzten und unerhitzten Materialien größer sein.

Herrn Prof. J. Sameshima und Herrn Dr. S. Sakai danke ich für seinen Hilfen.

(1) Vgl. Herjog, J. Phys. Chem., 3 (1926).