IV. Bemerkungen zu Hr. Graham's Gesetz der Diffusion der Gase;

von Hr. T. S. Thomson.

(*Phil. Magaz. Ser. III Vol. IV p. 321*)

Hr. Graham's Abhandlung hat den Zweck, für die Diffusion der Gase das folgende Gesetz mit numerischer Genauigkeit festzusetzen: »Die Diffusion oder freiwillige Vermischung zweier in Berührung stehender Gase geschieht durch einen Ortswechsel unendlich kleiner Volume dieser Gase, und diese Volume sind nicht nothwendig von gleicher Größe, sondern für jedes Gas umgekehrt der Quadratwurzel aus dessen Dichte proportional.« Was die Einzelheiten der schönen Versuche des Hr. Graham betrifft, so verweise ich die Leser auf dessen Abhandlung ¹⁾; hier begnüge ich mich mit Angabe einer kurzen Skizze der Methode, welche er bei seinen Versuchen befolgte, und der Resultate seiner Beobachtungen, welche ohne Zweifel einen strengen Beweis des obigen Gesetzes abgeben.

Hr. Graham hat das Diffusionsvermögen bei verschiedenen Gasen untersucht; da indess das Princip, welches die Basis seiner Experimente ausmacht, das nämlich ist in allen Fällen, so brauchen wir nur bei dem Beispiel stehen zu bleiben, welches er zuerst behandelt und am Vollständigsten entwickelt hat, nämlich bei der Diffusion des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft. Das von ihm gebrauchte Instrument besteht aus einer Glaskugel von 2 Zoll Durchmesser, geblasen mitten aus einer Röhre von 0,4 Zoll Durchmesser. Das obere Ende der Röhre über der Kugel war mit Gyps verschlossen, als dem porösen Mittel, durch welches er die gegenseitige Diffusion

1) *Annal. Bd. XXVIII S. 331.*

der Gase darthat. Nachdem das Instrument unter den erforderlichen Vorsichtsmafsregeln mit Wasserstoff gefüllt worden, wurde es in eine Glasflasche gebracht, auf deren Boden sich etwas Wasser befand; in dem Maafse als dieses in Folge der raschen Diffusion des Wasserstoffs sich hob, wurde das äufsere Niveau durch Zugiefen von Wasser auf gleicher Höhe gehalten, um so die mechanische Wirkung eines wachsenden atmosphärischen Drucks zu vermeiden. Am Ende des Versuchs, als der Wasserstoff gänzlich entwichen und das Niveau zum Stillstand gekommen war, wurde die Menge der stellvertretenden Luft genau gemessen und mit dem Volum des ursprünglich in das Instrument gebrachten Wasserstoffs verglichen.

Das Verhältnifs $\frac{\text{Ursprüngl. Wasserstoffvolum}}{\text{Ersetzendes Luftvolum}}$ war = Diffusionsvolum des Wasserstoffs, bezogen auf das der Luft als Einheit. Das Mittel aus fünf Versuchen gab 3,843 für das Diffusionsvolum des Wasserstoffs, was mit dem angeführten Gesetz übereinstimmt. Denn die Dichtigkeit des Wasserstoffs ist 0,0694. Die Quadratwurzel daraus 0,2635; also hat man die Proportion 0,2635:1::1:3,7947, als Diffusionsvolum des Wasserstoffs. Diese Zahl kommt der durch den Versuch gefundenen sehr nahe ¹⁾. Kohlensäure, Chlor, schweflige Säure, Stickstoffoxydul und andere Gase, auf gleiche Weise behandelt, gaben ähnliche Resultate, welche alle dahin neigten zu zeigen, dafs ihre respectiven Diffusionsvolumen sich umgekehrt wie die Quadratwurzel aus ihrer Dichte verhalten.

In der Absicht, die scheinbaren Widersprüche bei

1) Sie kommt ihr noch näher, wenn man statt 0,0694 das richtige spec. Gew. des Wasserstoffs 0,0688 anwendet, wie schon Band XXVIII S. 346 (Anmerk.) bemerkt wurde. — Beiläufig gesagt, mufs es daselbst, wie in der Tafel S. 345 desselben Bandes hei-

fsen $\sqrt{\frac{1}{d}}$ statt $\sqrt{\frac{1}{d^2}}$,

P.

den Resultaten der unter mannigfach abgeänderten Umständen angestellten Versuche zu erklären, hat Hr. Graham zu bestimmen gesucht, was für Mengen von verschiedenen Gasen durch kleine Oeffnungen in einen leeren Raum strömen, wenn sie einem mechanischen Druck unterworfen werden. Zu dem Ende hat er, wiederum durch Gyps als poröses Mittel, verschiedene Gase in einen luftleeren Recipienten strömen lassen. Die verhältnißmäßigen Geschwindigkeiten ihres Eintritts in denselben wurden aus den Angaben einer am Apparat befestigten Barometerprobe hergeleitet. Angefangen unter einem Druck von 29 engl. Zollen und geschlossen mit einem von 27" drang ein gleiches Volum der verschiedenen Gase in folgenden Zeiten ein:

Luft, trocken	10' 0"	Kohlenoxyd	9' 30"
dito, bei 60° F. gesättigt feucht	10 0	Oelbildendes Gas	7 50
Kohlensäure	10 0	Steinkohlengas	7 0
Stickstoff	10 0	Wasserstoff	4 0

Er hat gefunden, daß die Geschwindigkeit eines und desselben Gases mit dem Drucke verschieden ist, aber nicht im directen Verhältnisse zu diesem Druck. Unter einem zweifachen Druck war die Geschwindigkeit nicht ganz die Doppelte. Hr. Graham schließt mit der Bemerkung, daß das von ihm entdeckte Gesetz weder vorausgesehen noch erklärt sey von irgend einer der gegenwärtigen Corpusculartheorien.

Die folgenden Bemerkungen haben den Zweck, zu zeigen, daß die von Hrn. Graham aufgefundenen That-sachen keineswegs in Widerspruch stehen mit allen Theorien über die mechanischen Beziehungen gemischter Gase, sondern eine elegante und auffallende Bestätigung der Dalton'schen Hypothese über diesen Gegenstand liefern, nämlich derjenigen, daß die Theilchen eines Gases nicht gegen die Theilchen eines anderen Gases elastisch oder repulsiv sind, sondern bloß gegen die ihrer eigenen Art.

Der auffallendste und merkwürdigste Zug in dem Gesetz des Hrn. Graham ist der, daß die wechselseitigen Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase genau den Zahlen proportional sind, welche die Theorie für die relativen Geschwindigkeiten ihres Einströmens in ein Vacuum an giebt.

Der zuletzt erwähnte Theil der Versuche des Herrn Graham ist, scheint mir, in Widerspruch mit dem anerkannten Gesetz der Mechanik der Gase, welches sagt, daß die Geschwindigkeit des Einströmens in das Vacuum, für verschiedene Gase proportional ist den Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten dieser Gase. Der Beweis dieses Gesetzes ist jedoch so streng und über allem Einwurf erhaben, daß man natürlich vernuthen muß, es habe bei den von Hrn. Graham beschriebenen That sachen entweder eine Unrichtigkeit in der Beobachtung oder eine Mangelhaftigkeit in der Art des Experimentirens zu jenen irrigen Schlüssen geleitet. Was diese Hypothese recht wahrscheinlich macht, ist der Umstand, daß zwischen den Beobachtungen des Hrn. Graham und den von dem theoretischen Gesetz gegebenen Verhältnissen eine gewisse Uebereinstimmung herrscht. So z. B. findet er die Geschwindigkeit des Einströmens in ein Vacuum beim Wasserstoff bedeutend größer als bei der atmosphärischen Luft unter gleichen Umständen, aber nicht ganz so groß als es die Theorie angeben würde. Ein anderer Umstand, der noch mehr Zweifel an der Richtigkeit dieser Tafel erwecken muß, ist der, daß die Dichtigkeit der Gase, welche, nach Hrn. Graham's Gesetz, bei der gegenseitigen Diffusion derselben von der größten Wichtigkeit ist, nur einen sehr geringen oder gar keinen Einfluß auf das Einströmen dieser Gase in das Vacuum ausübt.

Nach Hrn. Graham ist die Dichtigkeit von:

Stickstoff	0,972
Atmosphärischer Luft	1,000

Sauerstoffgas	1,111
Kohlensäuregas	1,527

und dennoch strömen sie mit gleicher Geschwindigkeit in das Vacuum! Eine solche Anomalie kann gegen die Principien, welche den Experimenten zum Grunde lagen, oder gegen die Genauigkeit der Beobachtungen nur Mißtrauen einflößen.

Vertrauend auf die Gültigkeit des Gesetzes der Mechanik der Gase wollen wir daher untersuchen, wie dasselbe, combinirt mit dem Dalton'schen Gesetz, die Erscheinungen erkläre, welche man beobachtet, wenn Gase, die unter gleichem Drucke stehen, vermöge ihrer gegenseitigen Expansion, durch poröse Mittel gehen. Zu dem Ende betrachten wir zwei Gase g und g' , deren Dichtigkeiten d und d' seyen, und die, unter gleichem Drucke, mit den Geschwindigkeiten e und e' in das Vacuum strömen; die Volume, die von diesen Gasen in gleicher Zeit einströmen, seyen v und v' , und die verhältnißmäßigen Gewichte oder die Massen von v und v' seyen m und m' . Nach dem bekannten Gesetz erhält man ihre relative Geschwindigkeit in das Vacuum durch die Proportion:

$$e : e' :: \sqrt{d'} : \sqrt{d} \quad (1)$$

$$e^2 d = e'^2 d' \quad (2)$$

Da nun e und e' wie v und v' variiren, und da das Gewicht oder die Masse sich wie das Product aus der Dichtigkeit in das Volum eines jeden Gases verhält, so haben wir offenbar die Gleichungen:

$$v d = e d = m \quad (3)$$

$$v' d' = e' d' = m' \quad (4)$$

Combinirt man mit diesen die beiden Gleichungen (1) und (2), so bekommt man:

$$em = e' m',$$

d. h. das Product aus der Masse in die Geschwindigkeit des Stroms bei seinem Anfang ist gleich bei beiden Gasen, welch eine Dichtigkeit sie auch haben, oder in an-

deren Worten, die bewegende Kraft eines jeden Stroms ist gleich bei seinem Anfang. Dieses, seiner Einfachheit und Wichtigkeit wegen, merkwürdige Gesetz findet sich, so viel ich weiß, in keinem Lehrbuche über die Mechanik der Gase.

Statt die Gase in ein Vacuum treten zu lassen, setze man nun voraus, sie drängen durch eine enge Oeffnung oder durch ein System von Oeffnungen, wie es ein Stöpsel von Gyps oder irgend einer andern porösen Substanz darbietet. Beschränkt wie wir sind in unserer Kenntniss von dem Molecularzustand der Gase, vermögen wir nicht zu bestimmen, in welcher Weise die entgegengesetzten Ströme auf einander wirken, ob durch Stofs, durch Reibung oder sonst einen mechanischen Vorgang. Eins aber können wir mit Sicherheit vorhersagen, das nämlich, dafs ein theilweiser Widerstand stattfinden und daraus eine Verzögerung in der Geschwindigkeit beider Gase entspringen werde. Und weil, wegen Gleichheit der Action und Reaction, die Gröfse der verlorenen Bewegung für beide Theile gleich ist, werden die resultirenden Momente der Ströme nothwendig auch gleich seyn, und folglich werden, wenn man mit den Gleichungen (1), (2), (3), (4) die nöthigen Umformungen macht, die Geschwindigkeiten umgekehrt proportional seyn den Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten. Man sieht hiedurch, dafs, wenn die Data richtig sind, die *Anfangsgeschwindigkeiten* der Expansion genau in der von Hrn. Graham durch Versuche bestimmten Proportion stehen müssen.

Es bleibt blofs zu zeigen übrig, dafs im Fortgange des Versuchs die bewegende Kraft dieselbe Gröfse behalte, und folglich, dafs die endlich ausgetauschten Volume den Anfangsgeschwindigkeiten proportional seyn müssen, wie Hr. Graham es gefunden hat. Zu dem Ende wollen wir den schon vorhin erwähnten Fall, wo Wasserstoff sich aus dem Instrument in die Atmosphäre verbreitet wieder vornehmen. Zu einem gewissen Zeit-

punkt des Vorgangs, nach angefangener Ausdehnung, sey h die im Apparat zurückgebliebene Menge Wasserstoff und a die an deren Statt eingetretene Luftmenge. Da das Gasgemenge unter dem atmosphärischen Druck gehalten wird, indem man das Wasser außerhalb des Instruments auf gleiches Niveau mit dem innerhalb desselben bringt, so wird, wenn man den atmosphärischen Druck zur Einheit annimmt, sein Volumen durch $a+h$ ausgedrückt, die Spannkraft des Wasserstoffs in der Kugel durch $\frac{h}{a+h}$ und die der Luft daselbst durch $\frac{a}{a+h}$. Die expansive Tension oder die Elasticität des Wasserstoffs ist also proportional $\frac{h}{a+h}$, und die antreibende Kraft der Atmosphäre, welche gleich ist dem Ueberschuss des äusseren Drucks über die Spannkraft der innern Luft, ist proportional: $\frac{1-a}{a+h} = \frac{h}{a+h}$.

Da a und h unbestimmt sind, so folgt hieraus, dass in jedem Zeitpunkt zwischen dem Anfange und dem Ende des Vorgangs die eintreibende Kraft der Luft gleich ist der austreibenden des Wasserstoffs; die Grösse der verlorenen Bewegung wird beiderseits gleich seyn, wie die resultirenden Momente der beiden Ströme; und daraus folgt durch eine ähnliche Schlussfolge wie vorhin, *dass die am Ende ausgetauschten Volume nothwendig umgekehrt proportional sind den Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten*. Die allmälige Abnahme der expandirenden Elasticität erklärt zugleich, weshalb die Schnelligkeit der Expansion zu Anfange des Versuchs so gross ist, und in dem Maasse als dieser vorrückt allmählig abnimmt.

Mit einem Wort, die Beobachtungen des Hrn. Graham lassen sich auf Gase in Bewegung anwenden; die Theorie von Dalton auf deren Beziehungen, wenn sie im Zustande des Gleichgewichts sind. Die einen sind

der statische, die andere ist der dynamische Ausdruck eines und desselben Gesetzes.

Es ist nicht leicht, Gründe aufzufinden, warum Hrn. Graham's Resultate über die Geschwindigkeit der in ein Vacuum eintretenden Gase so merklich von denen durch die Theorie angezeigten abweichen. Unglücklicherweise hat man bei der geringen Zahl von Versuchen, die bisher über diesen Gegenstand angestellt sind, noch nicht hinlänglich darauf geachtet, welcher Unterschied vorhanden ist, wenn ein Gas, welches unter einem gewissen Drucke steht, in die Atmosphäre eines anderen Gases oder in die seiner eigenen Art einströmt. Aus diesem Grunde sind die Resultate der Versuche, welche Leslie in den Zusätzen zu seiner *Inquiry into the Nature and Propagation of heat* beigebracht, und die, welche Faraday über das Ausströmen der Gase durch Haarröhrchen angestellt hat ¹⁾, verschieden von den Graham'schen und den aus der Theorie abgeleiteten. Ich halte es für wahrscheinlich, daß beim Durchgang durch ein poröses Mittel diejenigen Gase, welche rascher gehen wollen, einen größeren Widerstand durch die winklichen Unregelmäßigkeiten der Verbindungskanäle erleiden als die, welche sich mit geringerer Geschwindigkeit bewegen.

Wenn andererseits die Gase in einander dringen und sich wechselseitig verzögern, hat man es mit einer Aufgabe von Zeit und nicht von Geschwindigkeit zu thun; und die im Widerstand vorausgesetzte Ungleichheit kann sehr gering werden, wenn nicht gar ganz verschwinden.

Diese Voraussetzung hat überdies den Vortheil, die Versuche des Hrn. Graham bis zu einem gewissen Punkt mit den Herleitungen aus der Theorie in Einklang zu bringen. Allein es steht zu hoffen, daß fernere Ver-

1) Annal. Bd. XXVIII S. 354.

suche mehr Licht über diese interessante Aufgabe verbreiten werden.

V. *Ueber die Repulsivkraft der Wärme; von*
Hrn. Baden Powell.

(*Philosophical Transact. f. 1834, pt. II p. 485.*)

Die Ausdehnung der Körper durch Wärme scheint auf eine gegenseitige Abstofsung ihrer Theilchen hinzuweisen, und man wird dadurch natürlich zu der Frage geführt, ob nicht eine solche Repulsivkraft überhaupt der Wärme angehöre oder von ihr zwischen den Theilchen der Materie sowohl in merklichen als unmerklichen Entfernungen erregt werde.

So stark aber auch die Aufforderung zu einer solchen Untersuchung seyn mag, so ist sie doch nicht leicht zu verfolgen oder zu entscheiden. Zum Theil ist der Gegenstand bereits durch die HH. Libri, Fresnel und Saigey untersucht, allein ihre Versuche scheinen nicht viel Aufmerksamkeit erregt zu haben, und die Resultate derselben sind bedcutend in Zweifel gestellt worden. Neuerlich hat Hr. Prof. Forbes in Edinburg die Untersuchung wieder aufgefrischt, indem er jene Repulsivkraft zur Erklärung der von Hr. Trevelyan zuerst beobachteten und von ihm selbst vollständiger untersuchten sonderbaren Erscheinungen, welche die Vibrationen erhitzter Metallstücke darbieten ¹⁾, angewandt hat. Unter einer anderen Gestalt hatte der Gegenstand bereits meine Aufmerksamkeit erregt, ehe ich mit Hr. Forbes's Untersuchung bekannt war; allein nach der Lesung dieses Aufsatzes bekam derselbe ein neues Interesse für mich, und indem ich ihn verfolgte, erhielt ich einige

1) *Annal. Bd. XXIV S. 466 und Bd. XXXIII S. 553.*