DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXI.

I. Ueber die Diffusion von Gasen durch eine poröse Wand; von Gustav Hansemann.

(Hierzu Taf. VI Fig. 1 u 2.)

Die Versuche, über welche hier berichtet werden soll, hatten den Zweck, die Theorie der Diffusion von Gasen durch poröse Diaphragmen¹⁾ zu prüfen, welche von Hrn. Stefan¹⁾ entwickelt worden ist. Derselbe behandelt die Theorie der Bewegung von Gasen durch poröse Körper als einen speciellen Fall der in seiner Abhandlung entwickelten, allgemeinen Theorie der Bewegung von Gasgemengen, indem er die poröse Substanz als ein Gas betrachtet, dessen Theilchen unbeweglich sind²⁾, und gelangt dadurch für ein einzelnes, durch ein Diaphragma diffundirendes Gas zu denselben Gleichungen, welche früher schon von Hrn. Bunsen³⁾ aufgestellt wurden, für zwei verschiedene, gleichzeitig diffundirende Gase dagegen zu wesentlich anderen Resultaten.

Zur Prüfung der Theorie für ein einzelnes Gas, namentlich in Bezug auf die von derselben geforderte Proportionalität zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der Druckdifferenz auf den beiden Seiten der porösen Wand, sind schon vielfach Versuche gemacht worden; so von Hrn. G. Hüfner⁴⁾, Hrn. Stefan⁵⁾ und insbesondere von Hrn. Bunsen⁶⁾. Dabei hat sich im allgemeinen die Richtigkeit des Proportionalitätsgesetzes innerhalb gewisser Grenzen der Druckdifferenzen ergeben; da indess die bei diesen Versuchen in Anwendung

1) Stefan, Wien. Ber. **63**. p. 111 u. f. 1871.

2) Siehe auch: Maxwell, Phil. Mag. (4) **20**. p. 21. 1860.

3) Bunsen, Gasometrische Methoden 2. Aufl. p. 267 u. f.

4) G. Hüfner, Wied. Ann. **16**. p. 253 u. f. 1882.

5) Stefan, l. c. p. 120.

6) Bunsen, l. c. p. 275.

gekommenen Druckdifferenzen nur sehr gering waren, so schien mir eine Prüfung durch Versuche, welche die Anwendung grösserer Druckdifferenzen gestatteten, geboten.¹⁾

Das Bunsen'sche Diffusiometer, welches meistens entweder in seiner ursprünglichen, oder in einer mehr oder weniger modificirten Gestalt benutzt worden ist, besteht bekanntlich aus einer Glasröhre, deren oberer Theil die poröse Substanz enthält, und deren anderes, offenes Ende durch Quecksilber oder durch eine andere Flüssigkeit abgesperrt wird. Während der Diffusion verändert sich das Gasvolumen beständig, der Druck soll aber constant erhalten werden; um dies zu erreichen, wird der Apparat continuirlich so gehoben oder gesenkt, dass die Höhendifferenz der Sperrflüssigkeit, aussen und innen, ungcändert bleibt. Die Schwierigkeiten dieser Operation wachsen in starkem Maasse mit der Vergrößerung der Druckdifferenz; ein Uebelstand, welcher der Anwendung grösserer Druckdifferenzen entgegensteht. Diffundiren gleichzeitig zwei verschiedene Gase durch das Diaphragma, so gesellt sich hierzu noch die Ungewissheit darüber, ob das Mischungsverhältniss der Gase auch in jedem Momente in den verschiedenen Theilen der Diffusionsröhre gleich ist, wie es die Theorie voraussetzt. Diese Umstände waren es hauptsächlich, welche mich veranlassten, ein Diffusiometer zu construiren, bei welchem das Gasvolumen constant blieb, während die sich verändernden Drucke gemessen wurden, und in dessen Räume Rührvorrichtungen zum Mischen der Gase angebracht waren.

Das in meiner mechanischen Werkstätte, vom Mechaniker Hrn. Schwarz, in vortrefflicher Ausführung hergestellte Diffusiometer ist auf Fig. 1 in ein Drittel der wirklichen Grösse und, ein Theil davon, in Fig. 2 in natürlicher Grösse abgebildet. Die Fig. 1 zeigt dasselbe theilweise, rechts, in der Vorderansicht, und zum anderen Theile, links, in einem Horizontalquerschnitte durch die Mitte. Zwischen den beiden

1) Die älteren Versuche von Graham (Pogg. Ann. 28. p. 353. 1833), bei denen die Druckdifferenzen bis zu einer Atmosphäre betrugen, bestätigen das Proportionalitätsgesetz nicht; sie waren aber in ihrer ganzen Anordnung nicht besonders geeignet zur Prüfung desselben.

gleichen und symmetrisch zu einander gelegenen Kammern, A' und A'' , Fig. 1, liegt der Diffusionshahn h , dessen Durchlassöffnung bis auf zwei kleine, auf den beiden Seiten gelegene Räume, o auf der linken Seite, mit einem in der Oeffnung erhärteten und gut getrockneten Gypsdiaphragma g ausgefüllt war. Bei geöffnetem Diffusionshahne stehen also die Kammern A' und A'' in Verbindung miteinander durch das poröse Diaphragma; bei dem Drehen des Hahnes um 90° gegen die in der Figur dargestellte Lage wird diese Verbindung aufgehoben und dagegen eine Verbindung durch das Diaphragma hergestellt zwischen den beiden mit den Hähnen b und c verschliessbaren Röhrenstücken B und C . Da die übrigen Theile des Apparates auf den beiden Seiten, links und rechts, gleich sind und symmetrisch liegen, so gilt alles, was hier weiter bei der Beschreibung von einer dieser beiden Seiten gesagt wird, in gleicher Weise für die andere.

Die aus der Fig. 1 ersichtliche Rührvorrichtung besteht aus einer vom aufgeschraubten Deckel der Kammer und einem Bügel getragenen, leicht drehbaren Axe mit vier Flügeln und einem Magnetstabe m . Diesem gegenüber, an der Aussenseite des Deckels, befindet sich auf einer anderen Axe ein ebensolcher Magnetstab n , welcher durch Drehung des Flügelrades p rotirt und dadurch die Rührvorrichtung im Inneren der Kammer in Thätigkeit setzt, ohne dass eine Verbindung der beiden Axen, bei der der nöthige luftdichte Verschluss der Kammer kaum zu bewerkstelligen gewesen wäre, besteht. In dem Deckel der Kammer ist ein Glasfensterchen angebracht, durch welches das Functioniren der Rührvorrichtung controlirt werden kann. Das Flügelrad p wurde durch ein Wassergebläse bewegt.

Ich will hier gleich bemerken, dass sich bei Diffusionsversuchen mit Wasserstoff und Sauerstoff, welche angestellt wurden, um den Einfluss des Rührens kennen zu lernen, wo daher einmal die Rührvorrichtung in Thätigkeit war und das andere mal nicht, unter sonst möglichst gleichen Umständen keine wesentlichen Unterschiede ergaben.

Jede der beiden Kammern ist mit einem Thermometer q versehen. Zur Messung des Druckes in den Kammern diente

der in Fig. 2 im Verticaldurchschnitte abgebildete Theil des Apparates. Die Kammer ist unten verschlossen durch die gewellte Stahlblechscheibe v mit dem Ansätze w . An diesem befindet sich, durch eine Schraube festgekllemmt, das obere Ende eines sehr feinen Stahlbandes t , dessen unteres Ende in ähnlicher Weise verbunden ist mit dem stärkeren und breiteren Stahlbande u und dem Spiegel r . Das Stahlband t ist ein Stück der Unruhfeder, das andere, u , ein Stück der Triebfeder einer Taschenuhr. Das federnde, an dem eisernen Träger D befestigte Stahlband u war so gestellt, dass das andere, t , bei den grössten stattfindenden Senkungen der Druckplatte v noch gespannt blieb, sodass u wie ein in einem Gelenke beweglicher kleiner Hebelarm wirkte.¹⁾ Die bei Druckveränderungen entstehenden Bewegungen von v wurden durch diese Einrichtung in vergrössertem Maassstabe auf den Spiegel r übertragen und dann in bekannter Weise an einer sich spiegelnden, in Millimeter getheilten, von dem Spiegel 2,8 m entfernten verticalen Scala mit einem Fernrohre beobachtet. Für jede Kammer war ein Fernrohr und eine Scala

1) Die Uebertragung der Bewegung der Druckplatte auf den Spiegel hat bei der Construction des Apparates die grössten Schwierigkeiten gemacht. Bei allen mir bekannten Einrichtungen dieser Art wirkt an irgend einer Stelle der eine Theil des Uebertragungsapparates nur durch lose Berührung auf den nächstfolgenden ein. Die sehr umfangreichen Vorversuche, welche ich mit solchen Einrichtungen anstellte, ergaben, dass die nach stattgefundenen Bewegungen der Druckplatte sich zeigenden Verrückungen der Gleichgewichtslage des Spiegels, d. i. diejenige Lage desselben, bei welcher die Druckplatte auf ihren beiden Seiten unter dem gleichen Drucke steht, weniger durch elastische Nachwirkung und dauernde moleculare Veränderungen, als durch Verschiebungen der sich nur lose berührenden Theile des Apparates entstehen. Hierdurch veranlasst, wurde schliesslich die oben beschriebene Uebertragungseinrichtung angefertigt, bei welcher zwischen Druckplatte und Spiegel keine Discontinuität stattfindet. Sie functionirt ungleich besser, als eine der bekannten Einrichtungen dies bei meinen Versuchen gethan hatte. Bei Ablenkungen aus der Gleichgewichtslage der Druckplatte, welche an der Scala, durch das Fernrohr gesehen, 250 mm betrugten und mehrere Stunden dauerten, trat unmittelbar nach Herstellung der Druckgleichheit auf den beiden Seiten der Platte die ursprüngliche Gleichgewichtslage meist bis auf 0,2 mm, höchstens bis auf 0,3 mm wieder ein.

aufgestellt, sodass die Drucke in den beiden Kammern von zwei Beobachtern gleichzeitig bestimmt werden konnten.

Es zeigte sich, dass die Regelmässigkeit im Gange des beschriebenen Apparates zum Messen der Drucke durch die kleinen Erschütterungen bei den Bewegungen der Rührvorrichtung befördert wurde, ohne wesentlichen Nachtheil für die Ablesungen. Infolge hiervon ist bei allen Diffusionsversuchen die Rührvorrichtung in Thätigkeit gesetzt worden, trotzdem dies, nach dem vorhin Gesagten, zur Mischung der Gase nicht durchaus erforderlich war.

Das Diffusiometer wurde in seinen Haupttheilen aus Messing angefertigt und auf einer Gypssäule mit eingegypsten Schrauben befestigt.

Die Röhre *d*, Fig. 1, und die entsprechende der anderen Kammer standen in Verbindung mit einem Quecksilbermanometer, welches zunächst dazu diente, die Reductionsfactoren zur Umrechnung der an den Scalen beobachteten Drucke in Quecksilberdruck zu bestimmen, und sodann den Zweck hatte, auf indirectem Wege die direct nicht gut zu messenden Volumen der Kammern zu finden. Zu dem letzteren Zwecke war zwischen dem Diffusiometer und dem Manometer noch ein grösseres Glasgefäss, mit einem Glashahn auf der Seite des Diffusiometers, angebracht und das Volumen zwischen diesem Glashahn und einem Striche der auf den Glasröhren des Manometers befindlichen Theilung mit Quecksilber ausgemessen worden. Zur Bestimmung des Druckes am Manometer diente ein in einer Entfernung von 2,5 m aufgestelltes Kathetometerfernrohr.

Die Röhrenstücke *B* und *C*, sowie die vorderen an den Kammern angebrachten, mit Hähnen versehenen Röhren *e'* und *e''*, Fig. 1, standen in Verbindung mit Trocken- Reinigungs- und Gasentwicklungsapparaten, mit einer Stiefelluftpumpe, einer Quecksilberluftpumpe und einer Druckpumpe, und das System der Röhrenverzweigungen und Hähne war so eingerichtet, dass jede der Kammern *A'* und *A''*, sowie das Gypsdiaphragma, einzeln mit diesen Apparaten in Communication gesetzt werden konnten. Die verschiedenen Röhren waren

untereinander, soweit die Theile des Apparates vollkommen luftdicht schliessen mussten, mit Guttapercha verbunden.

Mit Hülfe der beschriebenen Einrichtungen war es leicht, die beiden Kammern und das poröse Diaphragma des Diffusiometers mit Gasen unter verschiedenem Drucke zu füllen, durch Drehen des Diffusionshahnes zu einer bestimmten Zeit die Diffusion zwischen den beiden Kammern anfangen zu lassen, und die dann sich verändernden Drucke der Zeit nach zu bestimmen, während die Gasvolumina constant blieben.¹⁾

Was nun die Theorie der hierbei in Betracht kommenden Diffusionsvorgänge betrifft, so hat Hr. Kirchhoff²⁾, von den Differentialgleichungen des Hrn. Stefan ausgehend, das Integral dieser Gleichungen aufgestellt für den Fall, dass nur ein Gas durch das Diaphragma diffundirt und letzteres im Anfange mit dem gleichen Gase, unter gleichem Drucke gefüllt war, wie eine der beiden Kammern. Sodann hat derselbe, für den Fall zweier Gase, auf Grund der Theorie des Hrn. Stefan, Gleichungen entwickelt, aus denen, mit Hülfe der Diffusionscoëfficienten der beiden Gase gegen das Gypsdiaphragma, der Diffusionscoëfficient für die freie Diffusion der beiden Gase unter einander bestimmt werden kann. Diese Gleichungen sind zur Prüfung der Theorie durch die angestellten Versuche benutzt worden.

Vor den eigentlichen Diffusionsversuchen mussten die in den Gleichungen vorkommenden Constanten des Diffusiometers, sowie die Factoren zur Reduction der Spiegelablenkungen in Quecksilberdruck bestimmt werden. Diese Constanten sind:

V' , das Volumen der Kammer A' ,

V'' , „ „ „ „ „ A'' ,

beide gemessen durch die Länge einer Röhre, welche das Volumen von A' , resp. A'' besitzt, und deren Querschnitt gleich dem Querschnitte des Diaphragmas ist; sodann:

1) Die Veränderung des ungefähr 138 ccm betragenden Volumens einer Kammer durch die Bewegungen der Druckplatte betrug bei den Versuchen nicht über 0,03 ccm und durfte daher vernachlässigt werden.

2) Kirchhoff, Wied. Ann. 21. p. 563. 1884.

α , der Bruchtheil des Volumens des porösen Körpers, den die Poren einnehmen, und

A , die Länge des cylinderförmigen Diaphragmas.

Um die Volumina der Kammern zu finden, war vorher der Rauminhalt des Röhrensystemes zwischen dem Diffusometer und dem an dem Glasgefässe des Quecksilbermanometers befindlichen Glashahn zu bestimmen. Dies geschah, indem zunächst das Röhrensystem und zugleich der durch den Glashahn damit communicirende, mit Quecksilber ausgemessene Raum des Manometers möglichst luftleer gemacht, hierauf der Glashahn geschlossen und das Röhrensystem mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre gefüllt wurde. Nachdem der Barometer- und Manometerstand, sowie die nöthigen Temperaturen gemessen waren, wurde das Röhrensystem durch die hinteren Hähne des Diffusiometers von diesem abgeschlossen, alsdann der zum Manometer führende Glashahn geöffnet und aufs neue Druck und Temperatur bestimmt. Aus diesen Messungen liess sich in bekannter Weise der Rauminhalt des Röhrensystemes berechnen. Drei Bestimmungen ergaben dafür:

51,209, 51,030, 51,068 ccm,

also im Mittel: 51,102 ccm.

Mit Hülfe dieses Werthes konnten die Volumina der Kammern in derselben Weise gefunden werden. Ich erhielt bei drei Bestimmungen das Volumen der Kammer A' :

135,77, 135,88, 135,52, im Mittel: 135,72 ccm

und das der Kammer A'' :

139,02, 139,04, 139,12, im Mittel: 139,06 ccm.

Die vorstehenden Messungen waren gemacht bei Temperaturen zwischen 18,5 und 19,5° C., wogegen bei den Diffusionsversuchen die Temperaturen nur 13—14° C. betrugen. Durch eine kleine hierfür angebrachte Correction, und nach Berücksichtigung der bei dem Oeffnen des Diffusionshahnes zu den gemessenen Volumina hinzutretenden kleinen Räume in der Oeffnung dieses Hahnes, *o* Fig. 1 für A' , werden die obigen Werthe um 0,10 ccm vergrössert, und es folgen alsdann aus denselben und aus dem Querschnitte des Diaphragmas, welcher 0,6081 qcm beträgt, die Werthe der Constanten:

$$V' = 223,35 \text{ cm}, \quad V'' = 228,84 \text{ cm}.$$

Durch directe Messung ergab sich die Constante:

$$A = 2,485 \text{ cm},$$

und aus dem in ähnlicher Weise, wie das Volumen der Kammern bestimmten Volumen der Poren des Diaphragmas und den angegebenen Dimensionen desselben die Constante:

$$\alpha = 0,46.$$

Die letztere kann keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen. Bei Anwendung von Sauerstoff ergab sich schon ein um ungefähr acht Procent grösserer Werth, als bei Anwendung von Wasserstoff, was auf eine Mitwirkung von Absorptionerscheinungen schliessen lässt. Indess spielt die Constante α bei der Berechnung der Versuche mit zwei Gasen gar keine, und bei einem einzelnen Gase nur eine so geringe Rolle, dass noch grössere als acht Procent betragende Abweichungen keinen wesentlichen Einfluss auf die Resultate haben.

Die Factoren zur Reduction der Spiegelablenkungen in Quecksilberdruck erhielt ich, indem gleichzeitig jene Ablenkungen für die beiden Kammern und der Druck am Quecksilbermanometer gemessen wurden, während in den Kammern und der mit denselben communicirenden Röhre des Manometers verschiedene Drucke, zwischen 0 und 1000 mm Quecksilberhöhe, hergestellt waren. Aus diesen Messungen ergaben sich alsdann, durch Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate, die Constanten μ und ν der Gleichung:

$$H = \mu d + \nu d^2,$$

in welcher H die auf 0° C. reducirte Höhe der die Druckdifferenz zwischen dem Gase in den Kammern und der äusseren Atmosphäre messenden Quecksilbersäule, und d die entsprechende Spiegelablenkung bedeutet. Die Messungen wurden bei annähernd der gleichen Temperatur vorgenommen, welche während der Diffusionsversuche bestand. Es ergab sich für die Kammer A' , bei negativen Werthen von d :

$$H = 3,0947 d + 0,000\,092\,02 d^2,$$

mit Abweichungen der berechneten von den am Quecksilbermanometer beobachteten Drucken zwischen:

$$- 1,0 \text{ und } + 0,6 \text{ mm},$$

und bei positiven Werthen von d :

$$H = 3,1173 d - 0,000\,317\,8 d^2,$$

mit Abweichungen zwischen:

$$- 0,3 \text{ und } + 0,2 \text{ mm};$$

sodann für die Kammer A'' , bei negativen Werthen von d :

$$H = 2,2546 d + 0,000\,000\,202\,0 d^2,$$

mit Abweichungen zwischen:

$$- 0,6 \text{ und } + 0,5 \text{ mm},$$

und bei positiven Werthen von d :

$$H = 2,2564 d - 0,000\,097\,50 d^2,$$

mit Abweichungen zwischen:

$$- 0,3 \text{ und } + 0,2 \text{ mm}.$$

Die vorstehenden Werthe von H dienten dazu, aus den Spiegelablenkungen und dem Barometerstande die Drucke in den Kammern des Diffusiometers zu berechnen.

Es wurden Diffusionsversuche angestellt mit den Gasen, Wasserstoff und Sauerstoff; sie fanden statt in einem Souterainraume meines Laboratoriums, in welchem die Temperatur durch Regulirung einiger Gasflammen leicht innerhalb ziemlich enger Grenzen constant erhalten werden konnte. Sie betrug zwischen $13,4$ und $13,8^\circ \text{ C}$.

Der Wasserstoff wurde dargestellt aus käuflichem, sogenanntem chemisch reinen Zink und verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid behufs besserer Entwicklung des Gases; der Sauerstoff aus übermangansaurem Kali und Wasserstoffhyperoxyd. Jedes der Gase wurde in Waschflaschen gereinigt und vor dem Einströmen in das Diffusiometer in U-förmig gebogenen, abwechselnd mit wasserfreier Phosphorsäure und dünnen Schichten Glaswolle gefüllten Röhren getrocknet. Vor jedem der beiden Trockenapparate befand sich ein Dreiweghahn von Glas, welcher, je nach seiner Stellung, das aus der Entwicklungsflasche kommende und gereinigte Gas entweder in den Trockenapparat eintreten oder, diesen absperrend, unter Wasser in die Luft entweichen liess. Letzteres geschah stets ein bis zwei Stunden lang, bevor das Gas zum Diffusionsversuche gebraucht wurde. Die schliessliche Füllung eines der Räume des Diffusiometers mit einem der Gase

fand alsdann statt, indem der betreffende Raum und alle übrigen nicht durch Hähne auszuschliessenden Räume des Apparates bis zu dem oben erwähnten Dreiweghahn, mit den Luftpumpen dreimal möglichst leer gemacht und wieder mit dem Gase gefüllt wurden.

Ein am Trockenapparat angebrachtes Rohr mit Glaswolle gestattete, durch Oeffnen eines Hahnes, den bei der Füllung einer der Kammern oder des Gypsdiaphragmas mit Gas in diesen Räumen entstandenen Ueberdruck mit der äusseren Atmosphäre auszugleichen, ohne Gefahr des Eindringens von atmosphärischer Luft in das Diffusiometer.

19. November 1883.

Versuch mit Wasserstoff. Gypsdiaphragma mit Wasserstoff gefüllt. Temperatur in der Kammer A' } unverändert
 " " " " A" } 13,8° C.

Zeit	Auf 0° red. Barometer- stand	Spiegelab- lesungen d. Kammern		Spiegel- ablenkungen		Drucke		Constante z. Controle	Red. Zeit, in Min. t	$P' - P''$	Diffusions- coëff. k
		A'	A''	d'	d''	P'	P''				
Ganzer Apparat mit Wasserstoff gefüllt unter dem Druck der Atmosphäre.											
10 ^h 24'	—	465,3	511,7	—	—	—	—	—	—	—	—
Kammer A'' luftleer gemacht.											
10 ^h 31'	759,1	465,5	175,3	0,0	—336,4	759,1	0,7	—	—	—	—
32	759,1	Diffusionsbahn geöffnet				759,1	1,5	764,5	0	—757,6	—
35	759,1	434,1	218,5	— 31,4	—293,2	662,0	97,9	764,2	3	—564,1	27,54
37	759,1	417,7	240,5	— 47,8	—271,2	611,4	147,6	764,5	5	—463,8	27,53
40	759,0	398,3	266,6	— 67,2	—245,1	551,4	206,3	764,7	8	—345,1	27,60
46	759,0	373,0	300,3	— 92,5	—211,4	473,5	282,4	764,7	14	—191,1	27,65
53	758,9	357,4	321,2	—108,1	—190,5	425,5	329,4	764,9	21	— 96,1	27,63
11 ^h 1'	758,9	348,7	332,8	—116,8	—178,9	398,5	355,4	764,5	29	— 43,1	27,77
12	758,8	344,1	339,1	—121,4	—172,6	384,4	369,7	765,1	40	— 14,7	27,70
Die Kammern mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt.											
15'	—	465,5	511,7	—	—	—	—	—	—	—	—
										Mittel	27,63

Nachdem die Räume des Diffusiometers in der für den beabsichtigten Versuch geeigneten Weise vorbereitet waren, wurde zu einer bestimmten Zeit der Diffusionshahn geöffnet, und dann, ausser den Thermometer- und Barometerständen,

die Spiegelablenkungen, und zwar diese gleichzeitig von zwei Beobachtern, sowie die Zeitpunkte dieser Beobachtungen bestimmt. Um die Beschreibung des Versuches zu vervollständigen, möge das vorstehende Protocoll (p. 554) eines solchen dienen.

Die Barometerstände sind nur zum Theil direct gemessen, die übrigen interpolirt. Die Spiegelablenkungen d' und d'' ergeben sich aus den Spiegelablesungen mit Hülfe derjenigen für die Gleichgewichtslage der Druckplatten, welche im Anfang und am Ende des Versuches notirt sind. Die Drucke P' und P'' folgen aus den durch die vorhin aufgestellten Reductionsformeln sich ergebenden Werthen von H und den Barometerständen. Die Constante, welche zur Controle des luftdichten Verschlusses während des Versuches dient, folgt aus der dabei stattfindenden Constanz der Summe aller in den Räumen des Diffusiometers enthaltenen Gasmengen. Sie ist in dem obigen Falle für die Zeit Null:

$$P_0' + \frac{V''}{V'} P_0'' + \frac{v}{V'} P_0',$$

und für die übrigen Zeiten:

$$P' + \frac{V''}{V'} P'' + \frac{v}{V'} \frac{P' + P''}{2},$$

wo v das Volumen der Poren des Diaphragmas bedeutet. Die kleinen Abweichungen untereinander, welche diese Werthe zeigen, überschreiten nicht die Fehlergrenzen bei der Reduction der Spiegelablenkungen.

Die Werthe von P' und P'' für die Zeit Null, also P_0' und P_0'' ergeben sich aus den unmittelbar vorher gemachten Messungen. Für diejenige Kammer, welche das Gas unter dem gleichen Drucke enthält, wie das Gypsdiaphragma und der kleine Raum des Diffusionshahnes, *o* Fig. 1, findet im Augenblicke des Oeffnens dieses Hahnes keine Druckänderung statt; in die leergepumpte Kammer strömt dagegen sofort das Gas aus dem entsprechenden kleinen Raume ein und erzeugt dadurch eine Druckerhöhung, welche noch nicht von der Diffusion herrührt. Sie beträgt in dem obigen Falle 0,8 mm.

Die letzte Columnne enthält die aus den verschiedenen Druckdifferenzen $P'' - P'$ und entsprechenden Zeiten t sich ergebenden Werthe des Diffusionscoefficienten k . Sie sind berechnet mit Hülfe der Gleichung:

$$k = \frac{\log(P_0'' - P_0') - \log(P'' - P') - 0,0004}{0,001545 t},$$

welche aus der Gleichung (19) des Hrn. Kirchhoff folgt, wenn man darin nur das erste Glied der Summe berücksichtigt.¹⁾ Es wird dadurch:

$$P' - P'' = 2(P_0' - P_0'') \frac{1}{N \sqrt{\lambda^2 + \beta'^2}} \left(\frac{\beta'}{\sqrt{\lambda^2 + \beta'^2}} + \frac{\beta''}{\sqrt{\lambda^2 + \beta''^2}} \right) e^{-\frac{\lambda^2 a^2}{\lambda^2 + \beta'^2} t},$$

worin:
$$N = 1 + \frac{\beta'}{\lambda^2 + \beta'^2} + \frac{\beta''}{\lambda^2 + \beta''^2},$$

$$a^2 = \frac{k}{\alpha}; \quad \beta' = \frac{\alpha}{V'} A; \quad \beta'' = \frac{\alpha}{V''} A$$

und $\lambda = 0,10063$, die kleinste positive Wurzel der Gleichung:

$$\left(\lambda - \frac{\beta' \beta''}{\lambda} \right) \operatorname{tg} \lambda = \beta' + \beta''$$

ist. Mit Benutzung der schon angeführten Werthe der Constanten V' , V'' , A und α ergibt sich hieraus die obige zur Berechnung von k benutzte Gleichung, in der die Logarithmen Briggsche sind.

Die für Druckdifferenzen zwischen 564 und 15 mm gefundenen Werthe von k bei dem mitgetheilten Versuche sind so wenig voneinander verschieden, dass dadurch das Gesetz der Proportionalität von Diffusionsgeschwindigkeit und Druckdifferenz bestätigt wird. Das Gleiche zeigte sich bei einem zweiten Versuche mit Wasserstoff. Derselbe wurde so ausgeführt, wie der erste, nur war statt der Kammer A' die andere A'' mit Wasserstoff gefüllt. Ich erhielt aus demselben bei Temperaturen der Kammern zwischen 13,8 und 13,7° C. für die

Zeiten:	3	5	8	14	21	29	40 Min.
und Druck-							
differenzen:	561,1	460,0	341,7	187,8	93,4	42,3	13,9 mm
$k =$	27,86	27,88	27,87	27,96	27,99	27,96	28,06
	im Mittel $k = 27,94$,						

1) Das zweite Glied ist schon kleiner wie $1/10^{30}$ des ersten.

also aus beiden Versuchen zusammen im Mittel:

$$k = 27,78,$$

welcher Werth bei der Berechnung der späteren Versuche mit Wasserstoff und Sauerstoff als Diffusionscoefficient des ersteren gegen das Gypsiaphragma benutzt wurde.

In der Gleichung (19) des Hrn. Kirchhoff ist die anfängliche Gasvertheilung im Gypsiaphragma berücksichtigt. Um ein Urtheil zu gewinnen über den Einfluss dieses Umstandes auf die Resultate, habe ich aus dem zweiten Versuche mit Wasserstoff die Werthe von k ebenfalls nach der Gleichung (8) des Hrn. Kirchhoff berechnet, bei welcher keine Rücksicht auf das Diaphragma genommen ist. Die Gleichung heisst:

$$P' - P'' = (P'_0 - P''_0) e^{-\frac{k}{Vd} t},$$

wo:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V'} + \frac{1}{V''}.$$

Es ergeben sich damit die Werthe:

	$k = 27,92$	$27,90$	$27,88$	$27,94$	$27,97$	$27,94$	$28,05$
gegen $k =$	$27,86$	$27,88$	$27,87$	$27,96$	$37,99$	$27,96$	$28,06$
für die Zeiten:	3	5	8	14	21	29	40 Minuten,

also nur sehr geringe Unterschiede.

Aus zwei Versuchen mit Sauerstoff, der erste bei Temperaturen zwischen $13,4$ und $13,6^\circ$ C., der zweite bei der Temperatur von $13,7^\circ$ C. und ganz analog denjenigen mit Wasserstoff angestellt, folgte für die:

Zeiten:	3	8	16	28	44	64	89	119 Min.
und Druck-								
differenzen:	690,1	592,8	463,5	320,9	196,3	106,4	49,6	19,6 mm
$k =$	8,696	8,600	8,622	8,618	8,622	8,618	8,610	8,636
im Mittel $k = 8,628$.								

und für die:

Zeiten:	3	8	16	28	44	64	89	119 Min.
und Druck-								
differenzen:	691,7	594,7	466,3	323,8	198,3	107,6	50,2	19,7 mm
$k =$	8,523	8,504	8,523	8,531	8,561	8,572	8,574	8,622
im Mittel $k = 8,551$,								

daher aus beiden Versuchen:

$$\text{in Mittel } k = 8,590$$

als Diffusionscoefficient für Sauerstoff. Auch diese Versuche bestätigen das Proportionalitätsgesetz.

Nachdem so die Diffusionscoefficienten der beiden Gase gegen das Gypsdiaphragma gefunden waren, konnte zu Versuchen geschritten werden, bei denen beide Gase gleichzeitig von den beiden Seiten des Diaphragmas her durch dasselbe diffundirten. Sie fanden in ganz ähnlicher Weise statt, wie die mit den einzelnen Gasen, nur dass dabei beide Kammern mit Gas unter dem Drucke der Atmosphäre gefüllt wurden.

Bei dem ersten dieser Versuche war die Kammer *A'* mit Wasserstoff, *A''* mit Sauerstoff und das Gypsdiaphragma mit Wasserstoff gefüllt. Die Temperatur blieb constant in beiden Kammern 13,7° C. Es ergab sich für die

Zeiten:	0	1	2	3	4	5	7	9 Min.
den Druck <i>P'</i> :	749,9	744,0	739,4	735,0	730,7	727,0	720,5	714,6 mm
„ „ <i>P''</i> :	749,9	755,3	760,3	765,0	768,9	772,5	779,2	784,6 „
Zeiten:	12	16	22	33	40	46	59	74 Min.
den Druck <i>P'</i> :	707,5	700,7	694,7	690,6	691,2	692,5	697,1	703,2 mm
„ „ <i>P''</i> :	791,4	798,2	804,3	808,5	808,3	807,0	802,6	796,8 „
Zeiten:	104	149	209	269	329	389	Min.	
den Druck <i>P'</i> :	715,0	727,6	738,1	744,1	746,3	748,5	mm	
„ „ <i>P''</i> :	785,3	772,8	763,0	757,5	754,1	752,6	„	

Bei einem zweiten Versuche war die Kammer *A'* mit Sauerstoff, *A''* mit Wasserstoff und das Gypsdiaphragma mit Sauerstoff gefüllt. Die Temperaturen schwankten zwischen 13,6° und 13,8° C. Ich fand für die:

Zeiten:	0	1	2	3	4	5	7	Minuten
den Druck <i>P'</i> :	755,4	760,7	765,4	769,7	773,7	777,8	784,5	mm
„ „ <i>P''</i> :	755,4	750,0	745,5	741,2	737,0	733,2	726,9	„
Zeiten:	9	12	16	21	26	30	34	Minuten
den Druck <i>P'</i> :	790,7	798,2	805,0	810,6	813,7	815,0	815,6	mm
„ „ <i>P''</i> :	721,0	714,3	707,6	702,2	699,1	697,7	697,3	„
Zeiten:	35	36	40	46	60	90	120	Minuten
den Druck <i>P'</i> :	815,6	815,6	815,3	813,7	809,3	796,8	786,4	mm
„ „ <i>P''</i> :	697,3	697,3	697,7	699,1	704,0	715,6	725,9	„
Zeiten:	180	240	300	370	Minuten			
den Druck <i>P'</i> :	772,6	764,7	760,4	758,7	mm			
„ „ <i>P''</i> :	739,0	747,1	751,0	753,4	„			

Zur Berechnung des Diffusionscoëfficienten k für die freie Diffusion der beiden Gase aus diesen Versuchen diene die Gleichung (21) des Hrn. Kirchhoff:

$$\ln \frac{(P_2'' v_1 - P_1'' v_2)(v_1 + v_2) + k p_0 v_1 v_2 \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right)}{(P_2' v_1 - P_1' v_2)(v_1 + v_2) + k p_0 v_1 v_2 \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right)} = \frac{v_1 + v_2}{k} \Delta.$$

in welcher, für $\Pi_1 = \Pi_2 = \Pi$:

$$\begin{aligned} P_1' &= \Pi - \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1) V'} \left(\frac{V}{k_2} U + \frac{W}{\Delta} \right); \\ P_2' &= \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1) V'} \left(\frac{V}{k_1} U + \frac{W}{\Delta} \right); \\ P_1'' &= \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1) V''} \left(\frac{V}{k_2} U + \frac{W}{\Delta} \right); \\ P_2'' &= \Pi - \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1) V''} \left(\frac{V}{k_1} U + \frac{W}{\Delta} \right); \\ v_1 &= \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1) p_0} \left(\frac{V}{k_2} \frac{dU}{dt} + \frac{U}{\Delta} \right); \\ v_2 &= - \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1) p_0} \left(\frac{V}{k_1} \frac{dU}{dt} + \frac{U}{\Delta} \right) \end{aligned}$$

ist. Hierin bedeutet:

Π den in beiden Kammern gleichen Druck zur Zeit Null;

$p_0 = 760$ mm den Normalluftdruck;

k_1, k_2 die Diffusionscoëfficienten der Gase in den Kammern A' und A'' gegen das Gypsdiaphragma;

V', V'', V und Δ die schon bei den Versuchen mit den einzelnen Gasen benutzten Constanten;

U die Differenz der Drucke in den Kammern, d. i. $P' - P''$ für irgend eine Zeit t , und

W das bestimmte Integral $\int_0^t U dt$.

U ergibt sich für die Beobachtungszeiten unmittelbar aus den entsprechenden Drucken, für dazwischen liegende Zeiten durch Interpolation, dU/dt mit Hülfe von Interpolationsformeln und W durch mechanische Quadratur.

Für die Zeit Null, wo $U = 0$ und $W = 0$ sind, folgt aus der transcendenten Gleichung zur Berechnung von k die Gleichung (28) des Hrn. Kirchhoff:

$$\frac{1}{p_0 k} V A \frac{dU}{dt} = \ln \frac{p_0 k + II k_2}{p_0 k + II k_1},$$

sowie für die Zeit des Maximums von U , die in beiden Versuchen 35 Minuten war, und bei welcher $dU/dt = 0$ ist, die Gleichung (30):

$$\frac{1}{k p_0} \left(II + \frac{V'' - V'}{V'' + V'} \frac{U}{2} \right) U + \frac{W}{V A} + \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) U - \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right) II = 0.$$

Vermittelst der wie vorhin erwähnt zu berechnenden und der schon früher bestimmten Werthe, ergab sich aus den angeführten Gleichungen für:

die Zeiten $t =$	0	3	9	16	35	59	104 Min.
aus d. ersten Vers. $k p_0 =$	3434;	3378;	3153;	3006;	2816;	2725;	2615
„ „ zweiten „ $k p_0 =$	3193;	3200;	3238;	3000;	2807;	2744;	2652
im Mittel $k p_0 =$	3314;	3289;	3196;	3003;	2812;	2734;	2634.

Die grösseren Abweichungen bei den für die ersten Zeiten aus den beiden Versuchen gefundenen Werthe von $k p_0$ rühren wahrscheinlich von dem Umstande her, dass bei der Entwicklung der Gleichung für k keine Rücksicht auf den Anfangszustand des Gypsdiaaphragmas genommen wurde. Das Diaphragma und die kleinen Räume im Diffusionshahn sind einmal ganz mit Wasserstoff und das andere mal ganz mit Sauerstoff gefüllt worden, um so durch Anwendung der beiden extremen Fälle die beiden entgegengesetzten Grenzen des Fehlers jener Vernachlässigung zu erhalten.

In dem obigen Resultate zeigt sich nun zunächst, dass $k p_0$ keine constante Grösse ist. Die Werthe für dieselbe in den verschiedenen Stadien des Diffusionsversuches weichen viel mehr voneinander ab, als dies bei Versuchen über die freie Diffusion von Gasen schon gefunden wurde.¹⁾ Sodann ist selbst der grösste der obigen Werthe von $k p_0$ noch immer unvergleichlich kleiner als derjenige, welchen Hr. Loschmidt²⁾ für die Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, bei nahe der glei-

1) K. Waitz, Wied. Ann. 17. p. 201. 1882. und A. v. Obermayer, Wien. Ber. 85. p. 748. 1882. 87. p. 188. 1883.

2) Loschmidt, Wien. Ber. 61. p. 376. 1870.

chen Temperatur, 13° C., durch directe Versuche erhalten hat. Bei dem von ihm für $p_0 = 744,6$ mm gefundenen Werthe:

$$k = 0,2966$$

liegen Meter und Stunde als Einheiten zu Grunde. Wird derselbe auf die hier gewählten Einheiten, Centimeter und Minute, reducirt, also mit $100^2/60$ multiplicirt, so folgt:

$$k = 49,43 \text{ und } kp_0 = 36786,$$

mithin noch mehr wie zehnmal so gross als der grösste der oben angeführten Werthe.

Die Theorie des Hrn. Stefan für die Diffusion zweier Gase durch eine poröse Wand ist hiernach durch meine Versuche nicht bestätigt worden. Sie involviret die Voraussetzung, dass die freie Diffusion zweier Gase in den sehr kleinen Räumen des porösen Körpers gerade so vor sich gehe, wie in grossen Räumen. Es scheint dies, nach den erhaltenen Resultaten, nicht der Fall zu sein.

Die beiden Diffusionsversuche mit Wasserstoff und Sauerstoff wurden fortgesetzt, der erste bis zur Zeit $t = 389$ Minuten, der zweite bis zur Zeit $t = 370$ Minuten. Durch mechanische Quadratur erhält man, abgesehen vom Vorzeichen:

$$W_{389} = \int_0^{389} U dt = 16480 \text{ für den ersten}$$

$$\text{und } W_{370} = \int_0^{370} U dt = 16390 \text{ für den zweiten Versuch.}$$

Nach Hrn. Kirchhoff ist das zwischen der Zeit t und der Zeit ∞ fehlende, durch Beobachtung nicht zu ermittelnde Stück der Fläche W für grosse Werthe von t annähernd:

$$W_{\infty} - W_t = \frac{U_t}{\lambda_1},$$

und hierin:

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{V A}{2} \left\{ \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{H}{k p_0} \right. \\ \left. + \sqrt{\left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right)^2 + \frac{H^2}{k^2 p_0^2}} - 2 \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right) \frac{H}{k p_0} \frac{V' - V''}{V' + V''} \right\}.$$

Mit Hülfe von $k p_0 = 2500$, welchem Werthe sich $k p_0$ mit wachsender Zeit nähert, folgt aus diesen Gleichungen jenes relativ nur kleine Stück der Fläche für die Versuche:

$$W_{\infty} - W_t = \begin{array}{cc} \text{I} & \text{II} \\ 440 & 570 \end{array}$$

$$\text{und dann } W_{\infty} = \int_0^{\infty} U dt = 16920 \quad 16960,$$

während diese Werthe nach der Theorie, der Gleichung (31) des Hrn. Kirchhoff gemäss:

$$W_{\infty} = \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right) II V A = 16939 \text{ und } 17063$$

sind.

Die Annahme von $kp_0 = 2500$ in der Gleichung für $1/\lambda_1$ ist eine mehr oder weniger willkürliche; bei einem anderen, wesentlich davon verschiedenen Werthe, z. B. $kp_0 = 2814$ werden die Zahlen für W_{∞} um 40, resp. 50 Einheiten verkleinert. Eine weitere Unsicherheit liegt in der Annahme von U_t . Es sind bei der obigen Berechnung die grössten beobachteten, d. h. die letzten Zeiten zu Grunde gelegt worden. Werden statt dessen die vorletzten genommen, so ergibt sich für den ersten Versuch ein um 40 Einheiten grösseres und für den zweiten ein um 74 Einheiten kleineres W_{∞} . Da diese Differenzen indes relativ klein sind, so wird immerhin eine gute Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und theoretisch gefundenen Werthen der Fläche W_{∞} bestehen bleiben. Hierbei handelt es sich freilich nur um einen speciellen Fall der Theorie, bei dem gerade das charakteristische derselben, der Einfluss von k , dem Coëfficienten der freien Diffusion, verschwindet. Auch die ältere Theorie, welche Hr. Bunsen benutzte, führt zu der Gleichung:

$$W_{\infty} = \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right) II V A.$$

Bei dieser Theorie ist aber gar keine Rücksicht genommen auf die Widerstände, welche die beiden Gase im Inneren des porösen Körpers bei ihrer Durchdringung einander entgegensetzen, während die hier mitgetheilten Versuche ergeben haben, dass diese Widerstände noch sehr viel grösser sein müssen, als sie die Theorie des Hrn. Stefan voraussetzt.

Fig. 5.

$\frac{1}{5}$ nat. Gr.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 3.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 4.