DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXII.

*I. Ueber die langsame Verdichtung
der Kohlensäure an blanken Glasflächen und
Kayser's Einwürfe dagegen; von R. Bunsen.*

Im 21. Bande dieser Annalen, p. 495—498, hat Kayser nachzuweisen gesucht, dass die von mir beobachtete längere Dauer der Kohlensäureverdichtung an Glasfäden auf einer von mir übersehenen Fehlerquelle beruhe, und dass alles, was ich für eine solche Verdichtung gehalten, nichts anderes gewesen sei, als eine durch die Fettschicht der Einschliefungen erfolgte Absorption und Diffusion. Er stützt diese Ansicht auf einen Versuch, bei welchem er die wohl für niemand, der sich mit gasometrischen Arbeiten beschäftigt hat, überraschende Thatsache beobachtete, dass in 47 Tagen 2,81 ccm Kohlensäure durch, mit sehr hartem Fette gedichtete luftdichte Schliffflächen in atmosphärische Luft diffundirten. Er bemerkt dabei ausdrücklich, dass er den Versuch mit einem Apparate angestellt, welcher den Fehler des meinigen in weit höherem Grade besass. Ich muss gestehen, dass es mir nicht recht einleuchtend ist, weshalb Hr. Kayser nicht den viel berechtigteren, gerade entgegengesetzten Schluss aus seinem Versuche gezogen hat. Er erhielt nämlich in 47 Tagen eine durch Diffusion bewirkte Volumenverminderung von 2,44 ccm, während mein Versuch in derselben Zeit eine nach Kayser's Ansicht ebenfalls lediglich von Diffusion herrührende Volumenverringernng von 20,37 ccm ergab. Wenn es ihm daher gelang, den von mir vermeintlich begangenen Fehler durch einen besonders ungünstig construirten Apparat um das Zehnfache zu verringern, sollte es dann — wird man billig fragen dürfen — für mich eine Unmöglichkeit gewesen sein, mit Hülfe meines

nicht besonders ungünstig, sondern sogar möglichst günstig construirten Apparates den vermeintlichen Fehler noch einmal um das Zehnfache oder so weit herabzumindern, dass er als verschwindend klein ausser Betracht bleiben konnte? Hr. Kayser scheint sich diese Frage gar nicht vorgelegt zu haben, sonst würde er doch wohl Anstand genommen haben, die Schlussfolge aus seinem Diffusionsversuche für eine unumstössliche zu halten, indem er l. c. p. 497 sagt:

„Dadurch ist zweifellos erwiesen, dass die Fettschichten an dem dauernden Verschwinden des Gases schuld sind, und dass die von Bunsen zur Erklärung seiner Resultate aufgestellte Hypothese, das Gas dringe unter grosser Reibung langsam in das Glas ein, unnöthig ist.“

Ich möchte fast glauben, dass Hrn. Kayser eine so zuversichtliche Erklärung, wie sie sich in diesen Worten ausspricht, etwas bedenklich erschienen sein würde, wenn er versucht hätte, die Berechtigung zu derselben etwas eingehender an den Ergebnissen meiner Beobachtungen zu prüfen. Ich will daher diese Prüfung nachholen:

Die in die Volumeneinheit einer Flüssigkeit oder eines analog wirkenden Körpers eindringenden Gasvolumina sind bekanntlich unter sonst gleichen Umständen proportional dem totalen oder partiellen Drucke, unter dem die Absorption erfolgt. Ganz dasselbe gilt auch umgekehrt für die aus Flüssigkeiten in heterogene Atmosphären austretenden Gase. Bei Beginn der Beobachtungen¹⁾ enthielt nun mein Apparat 80,172 ccm freie Kohlensäure; als nach 110 Tagen davon nur noch 47,163 ccm vorhanden waren, wurden, um die Ablesungen fortsetzen zu können, noch 42,3 ccm hinzugefügt, also das vorhandene Volumen und mit ihm der diffuse Druck nahezu verdoppelt. Wäre, wie Kayser behauptet, die von mir beobachtete Volumenabnahme des Gases eine Folge von Diffusion gewesen, so hätte sich nothwendig bei dem jetzt nahezu verdoppelten partiellen Drucke der im Apparat befindlichen Kohlensäure eine entsprechende Veränderung der Gasver-

1) Bunsen, Wied. Ann. 20. p. 553. 1883.

ringung zu erkennen geben müssen. Davon bemerkt man aber auch nicht die leiseste Spur, sondern gerade das Gegentheil, da die nachstehende, meinen früheren Versuchen entnommene Tabelle zeigt, dass die Volumenabnahme vor und nach der Zulassung des Gases am regelmässigsten verläuft.

Tabelle V.

I	II	III	I	II	III
T	V	$\frac{V_1 - V_0}{T_1 - T_0}$	T	V	$\frac{V_1 - V_0}{T_1 - T_0}$
0,000	0,000		17,07	23,247	0,62
0,331	3,351	10,13	19,87	24,823	0,56
1,053	6,654	4,58	23,29	26,815	0,58
2,464	10,247	2,55	26,65	28,56	0,52
4,173	12,407	1,27	29,81	30,08	0,48
5,689	13,977	1,05	32,42	31,46	0,52
7,342	15,552	0,94	35,54*	32,65	0,38
9,162	17,488	1,06	39,08	33,96	0,38
11,14	19,268	0,90	42,64	35,47	0,42
13,36	21,268	0,94	46,31	36,85	0,38
15,22	22,095	0,45	51,41	38,45	0,31

Column I dieser Tabelle enthält die Beobachtungszeiten, eine dreitägige Zeitdauer als Einheit angenommen, Col. II das bis zu diesen Beobachtungszeiten adsorbierte Kohlen säurevolumen von 0° C. und 0,76 m Quecksilberdruck in Cubikcentimetern, Col. III die mittlere dreitägige Volumenabnahme innerhalb zweier aufeinanderfolgenden Beobachtungszeiten.

Da es keine vom Drucke unabhängige Gasdiffusion oder Flüssigkeitsabsorption gibt, so halte ich es für erwiesen, dass Diffusionserscheinungen die von mir beobachtete Gasabnahme nicht bedingt haben können, und daher Kayser's Behauptung eine irrite ist.

Um nichts besser verhält es sich mit Kayser's Erklärung der von mir gefundenen Thatsache, dass die Adsorption innerhalb gewisser Grenzen mit der Temperatur steigt und vom Drucke nicht merklich beeinflusst wird. Man weiss, dass die Absorptionscoefficienten mit erhöhter Temperatur abnehmen. Ist aber diese Thatsache, von der ich keine Ausnahme kenne, richtig, so müsste, wenn es sich bei

meinen Versuchen um gar keine Adsorption, sondern lediglich nur um eine durch Flüssigkeitsabsorption vermittelte Diffusion handelte, die meiner früheren Abhandlung beigegebene Curve (l. c. p. 554 Fig. 2) mit wachsender Temperatur nicht rascher ansteigen, sondern herabsinken. Aber auch hier zeigt ein Blick auf diese Curve übereinstimmend an drei verschiedenen Stellen gerade das Gegentheil.

Ich könnte es daher bei diesem Nachweise der theoretischen Widersprüche, in welche sich die von Kayser versuchte Auslegung meiner Versuche verwickelt, füglich bewenden lassen, wenn er seiner Beweisführung nicht noch die Bemerkung hinzugefügt hätte:

„Schliesslich bemerke ich noch, dass man aus Bunsen's Resultaten folgern kann, dass die Diffusion der Kohlensäure mit steigender Temperatur zunimmt, vom Drucke aber nur in geringem Grade beeinflusst wird.“

Wenn man sich erlauben dürfte, für einen ganz speciel-
len Fall ohne alle weitere Begründung ein Ausnahmsgesetz zu statuiren — ich meine eine Diffusion, die vom Drucke nur in geringem Maasse beeinflusst wird —, so wäre damit allerdings meiner ganzen Argumentation die Spitze abgebrochen. Allein ich glaube, dass sich nach dem Gesagten wohl schwerlich jemand finden würde, ein solches ohne alle und jede Beweise aufgestelltes Ausnahmsgesetz gelten zu lassen, oder wohl gar, wie es Kayser thut, aus meinen Versuchen abzuleiten. Keineswegs daher, um einer solchen Annahme noch besonders entgegen zu treten, sondern lediglich nur, um Hrn. Kayser und mir jede Mühe und Zeit weiterer Erörterungen zu ersparen, will ich hier noch einen endgültig entscheidenden Versuch besprechen, der keiner mehrdeutigen Auslegung fähig ist.

Es diene dazu ein weites, mit einer auf Cubikcentimeter calibrirten Theilung versehenes, unten offenes, oben ausgezogenes weites Verbrennungsrohr, in dessen oberem Ende sich Glasfäden von derselben Sorte, welche zu meinen früheren Versuchen gedient haben, befanden. In dieses so vorgerichtete Rohr wurde während zweier Tage von Zeit zu Zeit völlig getrocknete Luft eingelassen und wieder durch

Auspumpen entfernt, darauf durch den Apparat zwei Stunden lang ein lebhafter Strom reiner, sorgfältig gewaschener, wohlgetrockneter Kohlensäure geleitet, sodann der ausgezogene Theil des Rohres an einer verengten Stelle, die zum Anfangspunkte der Calibrirung genommen war, abgeschmolzen und endlich das so hergerichtete Instrument zu den Beobachtungen in der Quecksilberwanne des Gaszimmers aufgestellt. Bei den Ablesungen wurde ganz wie bei meinen früheren Versuchen verfahren.

Es sei V_0 das auf 0° C. und 0,76 m Quecksilberdruck reducirte, zur Zeit T_0 an der Theilung beobachtete Kohlensäurevolumen, V_1 das bis zur Zeit T_1 durch Adsorption verringerte Volumen bei dem Drucke P_1 und der Temperatur t_1 , so ist das in dem Zeitintervall $T_1 - T_0$ adsorbirte, auf 0° und 0,76 m reducirte Volumen V_2 :

$$V_2 = V_0 - \frac{P_1}{0,76} \cdot \frac{1}{1 + 0,00366 t_1} V_1.$$

Die erste Beobachtung V_0 geschah, nachdem die Glasfäden bereits drei bis vier Stunden während des Füllens, Aufstellens und Erkaltes des Apparates mit Kohlensäure

Tabelle VI.

I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
T	V	$\frac{V_1 - V_0}{T_1 - T_0}$	t°	P	T	V	$\frac{V_1 - V_0}{T_1 - T_0}$	t°	P
0,000	0,000	4,39	11,3	0,7093	14,739	25,858	0,876	8,7	0,6249
1,045	4,589	2,75	11,3	0,6983	15,739	26,651	0,793	8,2	0,6230
1,837	6,768	2,75	11,0	0,6965	16,739	27,399	0,748	8,0	0,6203
1,941	6,990	2,14	11,1	0,6959	17,739	28,189	0,790	8,0	0,6173
2,142	7,414	2,11	10,9	0,6943	18,739	28,859	0,670	8,2	0,6121
2,691	8,612	2,18	9,7	0,6897	19,739	29,542	0,683	9,8	0,6099
3,149	9,499	1,94	11,0	0,6874	20,739	30,245	0,703	10,2	0,6093
3,733	10,756	2,15	10,3	0,6883	21,739	30,995	0,750	10,5	0,6080
4,739	12,414	1,66	10,4	0,6772	22,739	31,817	0,822	11,8	0,6034
5,739	13,943	1,53	10,4	0,6721	23,739	32,604	0,787	12,3	0,6018
6,739	15,762	1,82	10,8	0,6660	24,739	33,829	1,225	13,0	0,5964
7,739	17,165	1,40	10,9	0,6605	25,739	34,812	0,983	13,8	0,5947
8,739	18,919	1,75	10,4	0,6529	26,739	35,926	1,11	14,3	0,5882
9,739	20,316	1,40	11,3	0,6473	27,739	36,935	1,01	13,3	0,5868
10,739	21,621	1,31	10,3	0,6425	28,739	38,206	1,27	11,7	0,5810
11,739	22,878	1,26	9,7	0,6390	29,739	39,040	0,834	11,2	0,5764
12,739	28,928	1,05	9,3	0,6337	30,739	39,987	0,947	11,2	0,5736
13,739	24,982	1,05	9,0	0,6293	31,739	40,741	0,754	11,2	0,5733

in Berührung gewesen waren. Um das in diesem Zeitraume von den Glasfäden adsorbierte Gasvolumen sind daher die Adsorptionen zu klein gemessen. Die vorstehende Tab. VI umfasst eine Beobachtungsreihe von nur 31 Tagen, die aber zur endgültigen Erledigung der Frage, um die es sich hier handelt, schon völlig ausreichend ist. Col. I gibt die Zeiten der aufeinander folgenden Beobachtungen in Tagen und deren Bruchtheilen, Col. II die zu diesen Beobachtungszeiten adsorbierten Kohlensäurevolumina in Cubikcentimetern von 0° C. und 0,76 m Quecksilberdruck, Col. III die innerhalb zweier aufeinander folgender Beobachtungen in 24 Stunden adsorbierte Kohlensäure in Cubikcentimetern und endlich Col. IV und V die den Beobachtungen zugehörigen Temperaturen und Drucke.

Kayser sagt l. c. p. 494: „Wenn Bunsen seinen Vorgängern auf diesem Gebiete der Untersuchung vorwirft, sie hätten sich von dem Eintreten eines Maximums nicht überzeugt, sondern es ohne weiteres angenommen, so muss ich darauf erwidern, dass ich bei nicht publicirten Vorversuchen zur Verdichtung der Gase an Glas auch speciell für Kohlensäure ein sehr rasches Eintreten der Maximalverdichtung habe constatiren können, sodass mindestens 99% der Verdichtung in der ersten Stunde nach Zulassung des Gases vollendet sind, in der zweiten Stunde manchmal noch eine kleine Verdichtung bemerkbar ist, während in den folgenden drei bis vier Tagen keinerlei messbare Aenderung mehr auftritt.“

Da an dem Apparate, mit welchem meine Resultate der Tabelle VI erhalten sind, gar keine gefetteten Hähne oder eingefettete Schlißflächen vorhanden waren, so hätte also nach diesen von Kayser nicht publicirten Vorversuchen das Maximum der Verdichtung schon während der Zeit, die ich bei der Füllung der Röhre auf Durchleiten der Kohlensäure verwandte, vollkommen erreicht sein müssen. Statt dessen zeigt sich, ganz wie ich es früher fand, nach dem Zeitpunkte, wo Kayser das statische Gleichgewicht als längst erreicht betrachtet, und wo also gar keine Adsorption mehr hätte stattfinden können, in den ersten sechs Tagen noch eine

solche von 14,4 ccm; diese steigt dann in den folgenden sechs Tagen auf 23,2 ccm, in weiteren sechs Tagen auf 28,4 ccm, nach abermals sechs Tagen auf 32,9 ccm und am 31. Tage über 40 ccm. Ferner zeigt sich, ganz wie bei meinen früheren Versuchen, dass während der ganzen 31 tägigen Beobachtungsdauer, trotzdem dass der Druck stetig von 0,7093 m auf 0,5736 m abnahm, nicht die mindeste Loslösung des adsorbirten Gases statt fand. Endlich ergibt sich nicht minder in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen meiner früheren Beobachtungen, dass die Adsorption mit sinkender Temperatur abnimmt, mit wachsender aber sich steigert.

Es zeigt sich also, dass der Apparat ohne gefettete Einschleifungen ganz dieselben Resultate gibt, wie der mit gefetteten Einschleifungen versehene.

Und so fällt denn das ganze Gebäude der von Kayser gemachten Einwürfe, da sich dasselbe einzig und allein auf die Anwesenheit gefetteter Einschleifungen stützt, in sich selbst zusammen. Man sieht daher, dass, wenn irgendwo Fehler begangen wurden, diese nicht in meiner Arbeit zu suchen waren.

Das Endresultat dieser Mittheilung aber kann ich dahin zusammenfassen:

1. dass der Vorwurf, eine Fehlerquelle bei meinen Versuchen übersehen und infolge dessen Adsorptionerscheinungen mit Diffusionsphänomenen verwechselt zu haben, mich nicht trifft;

2. dass Kayser's Interpretation meiner Beobachtungen als eine mit der Theorie und mit den Thatsachen in Widerspruch stehende, völlig unhaltbar ist und mir daher die Berechtigung zusteht, die experimentellen und theoretischen Resultate meiner Arbeit in allen ihren Einzelheiten und mit allen ihren Consequenzen nach wie vor aufrecht zu erhalten.

Es wird nun die nächste Aufgabe sein müssen, durch weitere Vorversuche zu ermitteln, wie sich die vom Glase adsorbirte Kohlensäure in höherer als den von mir bisher

untersuchten Temperaturen verhält, und welche Rolle die an der Glasoberfläche sich ebenfalls während einer langen Zeitdauer anhäufende atmosphärische Luftschicht bei den von mir festgestellten Thatsachen spielt.

Heidelberg, den 16. April 1884.

II. Ueber die Diffusion von Gasen und Dämpfen; von A. Winkelmann.

Zweite Mittheilung.¹⁾

Die früheren Versuche hatten gezeigt, dass der Diffusionscoefficient mit wachsendem Abstände der verdampfenden Flüssigkeit von dem Ende des Rohres, aus welchem die Verdampfung vor sich geht, wächst, oder dass der Quotient $t/\frac{1}{2}(h_0 + h_1)$ mit wachsendem h abnimmt. Es bezeichnet hier t die Zeit, welche verstreicht, damit das Flüssigkeitsniveau von h_0 bis h_1 fällt. Aus einem Versuche, welcher die Verdampfung des Wassers in Wasserstoff bis zu grösseren Werthen von h verfolgte, schien hervorzugehen, dass die Abnahme des fraglichen Quotienten langsamer vor sich geht, als die Zunahme von h . Hierdurch wurde es wahrscheinlich, dass die Zunahme des Diffusionscoefficienten, indem der Quotient einer bestimmten Grenze zustrebt, nur eine scheinbare ist, welche in einer Aenderung des Dampfdruckes an der Oberfläche der Flüssigkeit begründet ist. Ich habe dieses jetzt näher untersucht und gebe im Folgenden die Resultate wieder.

Da der Wasserdampf in einer höheren Temperatur sich durch eine starke Veränderung auszeichnete, habe ich diesen benutzt. Um sicher vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde folgende Anordnung getroffen. In das Wasserbad wurden zwei Glasröhren der früher angedeuteten Form mit den Verdampfungsröhren so tief eingesetzt, dass die verdampfenden Oberflächen, welche verschiedene Abstände von

1) Erste Mittheilung Wied. Ann. 22. p. 1. 1884.