III. *Ueber die Diffusion der Gase;* *von K. Waitz.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1—5.)

Für die kinetische Gastheorie ist die Untersuchung der freien Diffusion kaum weniger wichtig als die Beobachtung der inneren Reibung der Gase, während aber diese Frage sehr eingehend studirt worden ist, liegen über jene nur wenige Arbeiten vor. Loschmidt¹⁾ war der erste, der genaue Versuche über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände anstellte und die Diffusionscoëfficienten für viele Gasarten bestimmte, ihm folgten Wretschko²⁾ und Benigar³⁾, und in neuester Zeit hat von Obermayer⁴⁾ die Abhängigkeit der Diffusionscoëfficienten von der Temperatur zu bestimmen gesucht. Die von allen genannten Autoren angewandte Methode war kurz folgende: Die zwei Hälften eines oben und unten geschlossenen, vertical gestellten Rohres konnten durch einen Schieber oder Hahn voneinander abgeschlossen werden, jede der Rohrhälften wurde mit einem Gase gefüllt, der Schieber weggezogen und nach einer beobachteten Zeit wieder vorgeschoben. Die chemische Untersuchung des Gasgemisches in den zwei Rohrhälften ergab die Zusammensetzung des Gemisches und daraus den Diffusionscoëfficienten der einzelnen Gase. Es leuchtet ein, dass das Verfahren nur einen mittleren Werth des gesuchten Coëfficienten liefern konnte. Deshalb dürfte es nicht uninteressant sein, zu untersuchen, ob sich nicht die stetige Aenderung in der Zusammensetzung eines Gasgemisches an einer und derselben Stelle des Diffusionsgefäßes verfolgen und sich so bestimmen lasse, ob, eventuell wie, sich der Diffusionscoëfficient an der betreffenden Stelle ändere. Besonders wünschenswerth erschien es aber, den Coëfficienten ohne Störung des Diffusionsvorganges an verschiedenen

1) Loschmidt, Wien. Ber. **61**. p. 367. 1870; **62**. p. 468. 1870.

2) Wretschko, Wien. Ber. **62**. p. 575. 1870.

3) Benigar, Wien. Ber. **62**. p. 687. 1870.

4) v. Obermayer, Wien. Ber. **81**. p. 1102. 1880.

Stellen des Gefäßes zu bestimmen, da solche Versuche ein weiteres Kriterium für die Anwendbarkeit der Maxwell'schen Hypothese abgeben konnten, nach der die Gasmolekeln einander mit einer Kraft abstossen sollen, welche umgekehrt proportional der fünften Potenz ihrer Entfernung wirkt. Boltzmann¹⁾ hat nämlich hervorgehoben, dass nach dieser Hypothese der Diffusionscoefficient constant sein muss, während andere Wirkungsgesetze für die Kräfte, welche die Gasmolekeln aufeinander ausüben, dies nicht immer verlangen; so ist z. B. nach der von O. E. Meyer²⁾ gegebenen Formel der Diffusionscoefficient von dem augenblicklichen Mischungsverhältniss der zwei Gase abhängig und ändert sich also mit dem Ort im Diffusionsgefäß. Schon Maxwell³⁾ selbst hat übrigens bei der Berechnung von Graham's Beobachtungen bemerkt, dass Diffusionsversuche, die zehn Stunden dauerten, alle kleinere Werthe des Diffusionscoefficienten lieferten, als solche, die nur vier Stunden währten. Die nachstehenden Beobachtungen werden in der That eine Abnahme des Coefficienten mit der Zeit bis zu einem Grenzwert zeigen, und es wird sich ferner ergeben, dass der Coefficient auch verschiedene Werthe erhält, wenn man zu seiner Berechnung Beobachtungen verwendet, die an verschiedenen Stellen des Diffusionsgefäßes angestellt sind.

Methode.

Wollte man die Diffusion der Gase in dem Gefäß nicht stören und doch in einem bestimmten Querschnitt desselben die Aenderung des Mischungsverhältnisses verfolgen, so lag es nahe, zu dieser Bestimmung optische Hilfsmittel zu verwenden, wie das bei der Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten schon öfters geschehen ist. Gegen die Anwendung von optischen Methoden bei der Untersuchung der Diffusion der Flüssigkeiten sind aber in neuerer Zeit von Stefan⁴⁾ be-

1) Boltzmann, Wien. Ber. **66**. p. 325. 1872.

2) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 173 und 331. Breslau 1877.

3) Maxwell, Phil. Mag. (4) **35**. p. 199. 1868.

4) Stefan, Wien. Ber. **78**. p. 957. 1878.

gründete Einwendungen erhoben worden, die auf der von früheren Beobachtern übersehenen Thatsache beruhen, dass ein horizontaler Lichtstrahl, der auf eine von einer verticalen Wand begrenzte Flüssigkeit fällt, sich in dieser nicht mehr in horizontaler Richtung fortpflanzt, wenn die Flüssigkeit im Zustand der Diffusion, also im Zustand einer von unten nach oben continuirlich abnehmenden Dichte sich befindet. Die Ablenkung, welche ein solcher Lichtstrahl im Diffusionsgefäß von seiner ursprünglichen Richtung erleidet, hat Stefan direct durch Versuche für tropfbare Flüssigkeiten nachgewiesen und zugleich beobachtet, dass Gegenstände, die er mit einem Fernrohr durch die diffundirenden Flüssigkeiten hindurch betrachtete, im Verlauf der Diffusion undeutlich wurden, und es nöthig war, das Fernrohr weiter heraus- oder hineinzuschieben, um die Objecte wieder scharf zu sehen. Bei ähnlichen Versuchen nun, wie sie Stefan angestellt hat, war jene Ablenkung für die so sehr viel schwächer als tropfbare Flüssigkeiten brechenden Gase gar nicht, und das Undeutlichwerden nur dann zu beobachten, wenn die Mischung der zwei Gase durch einen kleinen Ueberdruck auf der Seite des einen begünstigt, in stürmischer Weise stattfand, nicht aber, wenn wie bei den folgenden Versuchen die Diffusion vergleichsweise langsam und ruhig geschah. Deshalb darf wohl das nachstehende Beobachtungsverfahren als frei von den Bedenken angesehen werden, die von Stefan gegenüber anderen optischen Methoden und für tropfbare Flüssigkeiten erhoben worden sind.

Es wurden zu unserer Untersuchung die Interferenzerscheinungen an dicken Glasplatten benutzt, die Jamín in seinem Interferenzialrefractor verwendet, und deren wesentliche Eigenschaften Ketteler¹⁾ entwickelt hat.

Fällt von der Lichtquelle *L* (Fig 1) ein Strahl *Lb* auf die erste der zwei Glasplatten, so wird er, wenn wir stets nur die Theile berücksichtigen, deren Intensität am grössten ist, in die zwei Strahlen *bc* und *bd* zerlegt. Der eine von diesen durchläuft den Weg *bcef*, der andere den im allge-

1) Ketteler, Beobachtungen über die Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

meinen verschieden langen Weg $bdgf$; beide Strahlen kommen zur Interferenz und geben mit anderen ähnlichen ein System von Interferenzstreifen, das leicht zu beobachten ist. Die Phasendifferenz der zwei genannten Strahlen hängt von der Dicke, der Neigung, dem Brechungsexponenten der Platten und von dem Einfallswinkel des Strahles Lb ab. Ebenso aber wie durch Aenderung der bezeichneten Grössen kann die Phasendifferenz für die zwei Strahlen dadurch verändert werden, dass man zwischen bd ein anderes Medium bringt als zwischen ef . Lässt man z. B. den einen der zwei Strahlen durch das Gefäss gehen, in dem die Diffusion der Gase stattfinden soll, während der andere durch eine Röhre tritt, in der Gas von unveränderter Zusammensetzung sich befindet, so wird bei stattfindender Mischung der Gase in dem Diffusionsgefäss die Phasendifferenz der interferirenden Strahlen continuirlich geändert, die Interferenzstreifen werden sich in Bewegung zu setzen beginnen, und die Zahl derselben, welche man in bestimmter Zeit durch das Gesichtsfeld gehen sieht, kann ein Maass für die Aenderung in der Zusammensetzung des Gasgemisches abgeben. Wird vor Beginn des Versuchs das Diffusionsgefäss, von der Länge L_1 , und die Vergleichsröhre, von der Länge L_2 , mit demselben Gase gefüllt, dessen Brechungsexponent für die angewandte Lichtart n_1 sei, so werden die zwei Strahlenbündel beim Durchlaufen der Wege L_1 und L_2 einen Gangunterschied δ_1 erhalten:

$$\delta_1 = L_2 n_1 - L_1 n_1.$$

Aendert sich dann allmählich das Brechungsverhältniss im Diffusionsgefäss auf n , so wird der Gangunterschied der zwei Strahlenbündel nun sein:

$$\delta = L_2 n_1 - L_1 n,$$

folglich:

$$\delta - \delta_1 = L_1 (n_1 - n),$$

und ist λ die Wellenlänge unserer Lichtart für den leeren Raum, A die Anzahl der durch das Gesichtsfeld gegangenen Interferenzstreifen, so wird:

$$\delta - \delta_1 = A\lambda, \quad \text{folglich:}$$

$$(1) \quad \frac{A\lambda}{L_1} = n_1 - n,$$

und analog bei Aenderung von n_1 auf n_0 und A auf A_0 :

$$(2) \quad \frac{A_0 \lambda}{L_1} = n_1 - n_0.$$

Diese Gleichungen behalten auch noch Gültigkeit, wenn man in die Vergleichsröhre ein anderes Gas von constant bleibender Zusammensetzung bringt als in das Diffusionsgefäß. Dann erhalten δ_1 und δ andere Werthe, aber ihre Differenz bleibt dieselbe. Zur Controle wurde bei den folgenden Versuchen manchmal das Vergleichsrohr mit anderen Gasen als das Hauptgefäß gefüllt, es änderte sich dann in der That das Resultat nicht.

Für ein Gemenge von Gasen, die chemisch nicht aufeinander wirken, gilt nun bei constantem Druck und Temperatur der Satz:

$$\frac{(n-1)g}{\delta} = \frac{(n_0-1)g_0}{\delta_0} + \frac{(n_1-1)g_1}{\delta_1} + \dots$$

wo n , g , δ Brechungsexponent, Gewicht und Dichtigkeit der Mischung, und dieselben Buchstaben mit Indices die gleichnamigen Grössen für die einzelnen Bestandtheile bezeichnen. Betrachten wir speciell die Mischung von zwei Gasen, die unter constantem Druck und bei constanter Temperatur vor sich geht, und deren eines (dem der Index 1 zugehört) anfänglich allein in dem Mischungsgefäß vorhanden war, und beziehen wir die letzte Gleichung auf den Querschnitt unseres Diffusionsgefäßes, durch den das eine der zwei interferirenden Strahlenbündel tritt, so erhalten wir:

$$(n-1)Z = (n_0-1)Z_0 + (n_1-1)Z_1,$$

wo Z die Anzahl aller in dem Querschnitt befindlichen Gas-theilchen, Z_1 und Z_0 die Zahl der Theilchen erster und zweiter Art bezeichnet. Setzen wir x statt Z_1 , so ist:

$$Z_0 = Z - x,$$

$$\text{folglich:} \quad n-1 = (n_0-1)\frac{Z-x}{Z} + (n_1-1)\frac{x}{Z},$$

$$\text{oder:} \quad \frac{x}{Z} = \frac{n-n_0}{n_1-n_0},$$

und führen wir hier die Werthe von n und $n_1 - n_0$ aus (1) und (2) ein, folglich:

$$(3) \quad \frac{x}{Z} = \frac{A_0 - A}{A_0},$$

d. h. die Zahl der in dem betrachteten Querschnitt noch enthaltenen Theilchen erster Art ist, als Bruchtheil der Gesamtzahl aller in dem Querschnitt befindlichen Theilchen, durch Gleichung (3) gegeben.

A_0 bezeichnet hier die Anzahl der Interferenzstreifen, die durch das Gesichtsfeld passiren, wenn das erste Gas allmählich durch das zweite ersetzt wird. Da während der Versuche der Gesamtdruck in dem Diffusionsgefäß sich nicht änderte, kann man in 3) statt x/Z auch p/p_0 setzen, wo p_0 der in dem Gefäß herrschende Gesamtdruck und p der Partialdruck des anfänglich allein in dem Gefäß vorhandenen Gases zu der Zeit ist, zu welcher A Interferenzstreifen durch das Gesichtsfeld gegangen sind. Es ist somit:

$$(4) \quad \frac{p}{p_0} = \frac{A_0 - A}{A_0}.$$

Apparat und Einstellung.

Um die auseinandergesetzte Methode anwenden zu können, mussten dem Gefäß, in dem sich die Gase mischen sollten, erhebliche Dimensionen gegeben werden. Denn nach Gleichung (2) ist die Anzahl der Interferenzstreifen, die überhaupt während des ganzen Diffusionsvorganges durch das Gesichtsfeld passiren, der Länge des Gefäßes proportional, und unter gleichen Umständen wird die Empfindlichkeit des Verfahrens und die Genauigkeit der Beobachtungen mit A_0 zunehmen. Allzuweit getriebene Vergrößerung des Diffusionsgefäßes aber würde die Versuche zu sehr dem Einfluss der kaum ganz zu vermeidenden Strömungen in der Gasmasse ausgesetzt haben. Ebenso wie demnach die eine Horizontaldimension sollte auch die Verticaldimension des Gefäßes beträchtlich sein, denn es lag im Plane der Untersuchung, in verschiedenen Querschnitten die Zusammensetzung des Gasgemisches während der Diffusion zu beobachten. Weil es bei der so gebotenen Ausdehnung von etwa $1\frac{1}{2}$ m in den zwei angegebenen Richtungen sehr schwer gewesen wäre, ein Gefäß herzustellen, dessen zwei Hälften durch einen gasdichten Schieber

oder dergl. voneinander abgesperrt und nach Wegziehen des Schiebers in Verbindung gesetzt werden konnten, ohne dass in der Wand des Gefässes eine für Gase durchlässige Oeffnung bliebe, so musste die ursprüngliche Absicht, gleiche Volumina zweier Gase ineinander diffundiren zu lassen, ganz aufgegeben werden. Man beschränkte sich deshalb darauf, die Diffusion eines von Luft verschiedenen Gases gegen diese zu untersuchen, indem man ein mit dem Gase gefülltes Gefäss öffnete und seinen Inhalt sich mit der umgebenden Luft mischen liess. Einen erheblichen Vorthail bot diese Anordnung dar, bei ihr fand natürlich die Diffusion sehr viel schneller statt als bei Anwendung kleiner fest begrenzter Gasvolumina, und die Versuche, die man jetzt nach längstens $1\frac{1}{2}$ Stunde abbrechen konnte, waren dadurch sehr viel unabhängiger von allmählichen Temperaturänderungen des Beobachtungslocals, als es bei langsamerer Gasmischung der Fall gewesen wäre.

Das Diffusionsgefäss bestand hiernach aus einem rechteckigen oben offenen Kasten (Fig. 2) von ca. 0,6 mm starkem Eisenblech, der im Mittel eine Tiefe von 50,3 cm, eine Länge von 50,3 cm und eine Breite von 7,1 cm hatte. Auf die eine breite Aussenseite des Kastens waren drei rechteckige, vorn und hinten offene Röhren (1, 2, 3 in der Fig.) von Eisenblech aufgelöthet, die möglichst gleiche Länge mit dem Kasten hatten. Neben den Oeffnungen dieser Röhren waren auf den schmalen verticalen Seiten in die Kastenwand Fenster eingeschnitten, die nebst den Mündungen der drei Röhren durch planparallele Glasplatten luftdicht verschlossen wurden. Die Höhe, resp. Breite der Fenster und ebenso des rechteckigen Querschnittes der drei Röhren betrug etwa 2 cm, resp. 3 cm, und der Abstand der Mitten der drei Fensterpaare von der oberen Mündung des Kastens war ungefähr 10 cm, 20 cm und 35 cm. Auf jede der Röhren waren zwei gut schliessende Messinghähne aufgesetzt, durch die man Gas aus- und eintreten lassen konnte; auch am Boden des Kastens war ein solcher Hahn angebracht. Um die obere Mündung des Kastens lief eine Gallerie von etwa 2 cm Breite und Tiefe, die theilweise mit Quecksilber gefüllt war; in das

Quecksilber tauchten die umgebogenen, an den Kanten fest zusammengeklebten Ränder eines starken kupfernen Deckels (wie es Fig. 3 im Querschnitt darstellt), der, an den Rändern amalgamirt, bei nicht zu grossem Ueberdruck (und ein solcher fand überhaupt bei den Versuchen nicht statt) den Kasten luftdicht nach oben abschloss und in seiner Mitte einen aufgelötheten Messinghahn trug. Der ganze Kasten ruhte auf zwei starken, etwa 1 m langen Holzleisten, die (in der Figur weggelassen) unter den langen Seiten der Galerie, mit ihr festverbunden, herliefen, und deren Enden angeschraubt waren an die Wände eines starken, weiten, den Eisenblechkasten ganz umgebenden, oben offenen Holzkastens, welcher letzterer wieder, von zwei Holzleisten getragen auf festen Tischen lag. Dieser Holzkasten sollte ursprünglich Wasser aufnehmen, um in dem Diffusionsgefäss die Temperatur constant zu erhalten; da aber die Temperatur des Wassers nie ganz dieselbe war wie die der äusseren in das Gefäss diffundirenden Luft, so musste dies Vorhaben aufgegeben werden. Trotzdem wurde der Holzkasten beibehalten, da sich in ihm verhältnissmässig bequem das Diffusionsgefäss feststellen und verschieben liess. Natürlich hatte diese Holzumhüllung, z. B. den Fenstern des Eisenblechkastens gegenüber, die für die Beobachtungen nöthigen Ausschnitte.

Die Interferenzplatten waren aus der Werkstätte von Steinheil in München, 3 cm dick, 6 cm lang, 4 cm hoch und von vorzüglicher Güte. Jede von ihnen war in ein kleines Stativ eingesetzt, das auf drei Fusschrauben ruhte und sich um eine verticale Axe drehen liess, sodass den Platten jede beliebige Stellung gegeben werden konnte. An dem einen Stativ befand sich noch eine Mikrometerschraube, die ganz kleine Drehungen um die verticale Axe auszuführen erlaubte. Die Interferenzstreifen wurden durch ein kleines, etwa achtmal vergrösserndes Fernrohr beobachtet, das mit einem Fadenkreuz versehen war. Bei vielen Versuchen wurde zwischen die zweite Glasplatte und das Fernrohr eine die Erscheinung vergrössernde Linse eingeschaltet.

Als Lichtquelle diente ein Bunsenbrenner, in dessen Flamme kleine Platintrichter mit geschmolzenem Kochsalz

geschoben wurden, sodass während zweier Stunden ein ruhiges, intensives Natriumlicht hergestellt war, an dem nichts geändert zu werden brauchte. Gegen die Strahlen der Flamme wurden alle Apparate mit Holz und Pappschirmen geschützt, nur zwischen die erste Glasplatte und die Flamme war ein Wasserschirm von etwa 5 cm Dicke gesetzt. Der Abstand des Brenners von den Glasplatten und dem Diffusionsgefäß betrug $1\frac{1}{2}$ bis 2 m. Die zwei Interferenzplatten waren ungefähr $1\frac{1}{2}$ m voneinander entfernt, und der Beobachter am Fernrohr sass in 3 m Abstand von dem Kasten. Um den Deckel des Kastens abheben zu können, während der Beobachter durch das Fernrohr sah, diente eine eiserne Gabel, die an einer starken hölzernen über 3 m langen Stange befestigt war. Diese Stange bildete einen Hebel, dessen horizontale Drehaxe an einem verticalen, hölzernen, auf drei Füßen fest im Erdboden ruhenden Gestell sich befand. Die eiserne Gabel des Hebels griff in zwei am Deckel des Kastens angebrachte eiserne Hacken ein, an denen der Deckel in die Höhe gehoben werden konnte. Der Hebelarm, an dessen Ende der Beobachter sass, wurde durch passende Gewichte stets so belastet, dass dieselben der Adhäsion des Quecksilbers (in der Galerie) an dem kupfernen Deckel fast das Gleichgewicht hielten, und es nur eines kleinen Druckes mit der Hand bedurfte, um den Hebel ohne jede Erschütterung des Kastens aufzuheben. Dann glitt der niedergedrückte Hebelarm an einer Führung völlig herab und wurde am Erdboden durch einen Hacken so festgehalten, dass der Deckel während des ganzen Versuchs etwa $\frac{3}{4}$ m über dem Kasten in einer Stellung schwebte, aus der etwa an dem Kupfer haftende Quecksilbertropfen nicht mehr in den Kasten fallen konnten. Um eine momentane Verdünnung des eingeschlossenen Gases während der Abnahme des Deckels zu vermeiden, die dadurch hätte entstehen können, dass der schon ein wenig aufgehobene Deckel noch in Quecksilber tauchte, wurde kurz vor Beginn jedes Versuchs, während das Gas noch durch den Apparat strich, soviel Quecksilber aus der Galerie abgelassen, dass das zurückbleibende gerade noch an dem Kupfer adhärirte, der Deckel aber nicht mehr

tiefer eintauchte. Es gelang so das beim Abheben des Deckels nie ganz zu vermeidende Hin- und Herschwanken der Interferenzstreifen sehr gering und kurz dauernd zu machen.

Die Beobachtungen wurden in einem geräumigen Keller angestellt, dessen Temperatur sich nur sehr langsam änderte, sie erstreckten sich bloß auf die Diffusion von Kohlensäure gegen Luft. Man stellte die Kohlensäure aus Marmor und verdünnter Salzsäure dar, indem man die Säure aus einer höher stehenden in der Nähe ihres Bodens tubulirten Klärflasche durch einen Kautschukschlauch und den unteren Tubulus einer zweiten Klärflasche zu dem Marmor gelangen liess, der die letztere halb füllte. Die Kohlensäure ging durch eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, über Chlorcalcium, über mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und durch mehrere mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flaschen und trat durch den unteren Hahn in das Diffusionsgefäß ein. Von dem im Deckel befindlichen Hahn aus gelangte sie dann ins Freie. Die Klärflaschen waren so gross, dass fast 24 Stunden hindurch die Kohlensäure in lebhaftem, ununterbrochenem Strome durch den Apparat geleitet werden konnte. Die Füllung des Kastens wurde erst als beendet angesehen, wenn das aus ihm austretende Gas fast völlig von Kalilauge absorhirt wurde, sodass von ungefähr 100 grossen Gasblasen nur etwa ein Bläschen von der Grösse eines Stecknadelknopfes unverschluckt blieb.

Ehe man die Versuche begann, wurde das Diffusionsgefäß mit Hilfe eines Senkels und des Quecksilbers in der Galerie vertical gestellt und die Glasplatten so gerichtet, dass die Interferenzstreifen deutlich sichtbar wurden und eines der zwei interferirenden Strahlenbündel durch den Kasten, das andere durch die anliegende Vergleichungsröhre trat. Um dann zu erreichen, dass das durch den Kasten gehende Strahlenbündel horizontal durch ihn hindurchtrat, d. h. dass es in gleichem Abstand von der Mündung in den Kasten ein- und aus ihm austrat, wurde das zur Beobachtung benutzte Fensterpaar bis auf einen von der Mündung in gemessenem Abstände befindlichen, horizontalen Spalt von 2 bis 3 mm Breite mit Papierstreifen zugeklebt. Dann waren

bei passender Stellung der Flamme und der Glasplatten trotz der kleinen Oeffnung noch eine geringe Zahl von Interferenzstreifen deutlich sichtbar. Vor die zwei einander gegenüberliegenden Spalte wurden in genau gemessenem gleichen Abstand von der Mündung des Kastens zwei horizontale Fäden aufgespannt, die als schwarze Striche vor den Interferenzstreifen sichtbar waren, und das Fernrohr schliesslich so gehoben oder gesenkt, dass die zwei Fäden einander deckten, und der Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf sie fiel. Man übersah mit dem Fernrohr nur kleine Theile von etwa sechs bis sieben hellen und dunkeln Interferenzstreifen und stellte von vornherein die Glasplatten so, dass diese kurzen Stücke der Streifen horizontal liefen, dann bedurfte es nach der erwähnten Einstellung auf die Fäden höchstens einer ganz kleinen Drehung an einer der Stellschrauben der zweiten Glasplatte, um den Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf die scharfe Grenze zwischen einem hellen und dunkeln Streifen einzustellen. Zur Controle endlich, ob das Strahlenbündel nicht schräg, sondern parallel der breiten Seitenwand durch den Kasten hindurchtrat, wurde ein Lineal vertical an dieser Seitenwand hinab in den Kasten geschoben, dessen Breite etwa das halbe Fenster und dadurch auch einen Theil der Interferenzerscheinung verdeckte. Mit der Grenze des noch sichtbaren und des zugedeckten Theils der Streifen musste nun der Fadenkreuzschnittpunkt des um eine verticale Axe drehbaren Fernrohres zusammenfallen, mochte das Lineal sich unmittelbar vor dem Fenster befinden, durch das die Strahlen ein-, oder durch welches sie austraten. Durch kleine Verschiebungen des Kastens wurde dieses bald erreicht. Der Abstand der den Kasten passirenden Strahlen von der Seitenwand betrug etwa 1 cm. Waren alle diese Einstellungen gemacht, so wurden die Papierstreifen und Fäden vor den Fenstern entfernt, und die Apparate blieben unverrückt stehen, bis eine Reihe von Beobachtungen angestellt war. Darauf wurden wieder dieselben Controlen über die Stellung der Apparate zu einander ausgeführt und nur die Beobachtungen berücksichtigt, bei denen sich alles als während der Versuche unverändert geblieben erwies.

Beobachtungen.

Nach Füllung des Kastens mit Kohlensäure und Absperrung der Hähne wartete man, um das Gas zur Ruhe kommen zu lassen, stets 10 bis 15 Minuten, ehe man den Deckel abhob. Unterdessen wurden der Barometerstand und der Stand zweier Thermometer abgelesen, die in Fünftelgrade getheilt waren, und von denen eines sich neben der Mündung, das andere sich neben dem Boden des Diffusionsgefäßes befand. Die zwei Thermometer zeigten meistens eine nicht zu vermeidende Differenz von einigen Zehntelgraden, und auch während des Versuchs stieg die Temperatur in dem Keller, aber für beide Thermometer fast ganz gleichmässig, um höchstens $\frac{1}{2}^{\circ}$ C.

Die Beobachtungen wurden nun in der Weise angestellt, dass man die Zeiten notirte, zu denen entsprechende Punkte der Interferenzerscheinung an dem Fadenkreuzschnittpunkt des Fernrohrs vorübergingen, oder, wie wir sagen wollen, zu denen sich der 1., 2., n . Interferenzstreifen verschoben hatte. Unter einem Interferenzstreifen verstehen wir hier die Summe eines hellen und dunkeln Streifens. Die Zeit wurde an einem Chronometer abgelesen, der neben dem Beobachter stand, und dessen halbe Secundenschläge von ihm gehört werden konnten. Bei Anfang jedes Versuchs war, wie erwähnt, der Fadenkreuzschnittpunkt auf die Grenze eines hellen und dunkeln Streifens eingestellt. Gelangte dann bei allmählicher Verschiebung der Streifen jener Schnittpunkt wieder in die Nähe einer solchen Grenze, so begann man die Schläge der Uhr zu zählen bis zu dem gesuchten Moment, in dem Fadenkreuzschnittpunkt und Streifengrenze wieder zusammenfielen. Um den Abstand des Querschnittes, in dem der Diffusionsvorgang beobachtet wurde, von der Mündung des Kastens zu bestimmen, schob man einmal ein Lineal an der schmalen Vorderwand und nachher auch an der Hinterwand senkrecht in den Kasten hinab, bis dasselbe die gerade benutzten Fenster so weit verdeckte, dass die untere Kante des Lineals mit dem Schnittpunkt des Fadenkreuzes im Fernrohre zusammenfiel. Dann markirte man die Länge des

in den Kasten geschobenen Linealstücks und mass sie möglichst genau. War die Einstellung des Apparates vorher gut gemacht, so stimmten die zwei beim Hinabschieben an der Vorder- und Hinterwand des Kastens auf dem Lineal aufgetragenen Längen bis auf Bruchtheile eines Millimeters überein.

Die Beobachtungen wurden meistens, nachdem 60 Streifen am Fadenkreuz des Fernrohrs vorbeigewandert waren, abgebrochen, da, wenigstens für das unterste Fensterpaar, dann die Verschiebung der Streifen so langsam vor sich ging, dass die Zeit, zu der die Grenze zwischen einem dunkeln und hellen Streifen mit dem Schnittpunkt des Fadenkreuzes zusammenfiel, nicht mehr scharf beobachtet werden konnte. Auch musste man bei längerer Versuchsdauer fürchten, dass das langsame Steigen der Kellertemperatur die Versuchsergebnisse fälschte. Die Beobachtungen durch das unterste Gläserpaar ergaben die Zeit des Vorübergangs des 60. Streifens auf etwa zehn Secunden genau, während bei den mittleren resp. obersten Fenstern der Fehler in der Zeitbestimmung für 60 Streifen höchstens sieben resp. drei Secunden betragen wird.

Den Verlauf der Diffusion und die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche zeigen folgende möglichst schnell nacheinander angestellte Beobachtungsreihen, die allerdings insofern nicht ganz untereinander vergleichbar sind, als im Lauf der Zeit die Temperatur im Keller um über 2° C. stieg, und auch der Druck bei den einzelnen Versuchen nicht ganz derselbe war.

In den Tabellen bezeichnet p_0 den auf 0° C. reducirten Barometerstand und ϑ die mittlere Temperatur des Gases vor dem Versuche, die gestrichenen Buchstaben beziehen sich auf die entsprechenden Grössen nach der Beobachtung. A ist die Anzahl der verschobenen Interferenzstreifen, t die vom Beginn des Versuchs an gerechnete Zeit, welche die Verschiebung vom A Streifen erforderte, x ist der Abstand des Querschnitts, in dem der Diffusionsvorgang beobachtet wurde, von der Mündung des Kastens.

Tabelle I.

 $x = 10,0 \text{ cm.}$

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
	29. Juni 1881 11 h 7 min 0 sec $p_0 = 754,8 \text{ mm}$ $p_0' = 755,0 \text{ mm}$ $\phi = 16,8^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,1^\circ \text{ C.}$	29. Juni 2 h 55 min 0 sec $p_0 = 755,4 \text{ mm}$ $p_0' = 755,5 \text{ mm}$ $\phi = 16,8^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,0^\circ \text{ C.}$	30. Juni 11 h 46 min 0 s $p_0 = 760,2 \text{ mm}$ $p_0' = 760,0 \text{ mm}$ $\phi = 16,5^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 16,9^\circ \text{ C.}$	30. Juni 6 h 20 min 0 sec $p_0 = 758,4 \text{ mm}$ $p_0' = 758,4 \text{ mm}$ $\phi = 16,6^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 16,9^\circ \text{ C.}$	1. Juli 8 h 42 min 0 sec $p_0 = 756,5 \text{ mm}$ $p_0' = 756,1 \text{ mm}$ $\phi = 16,4^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 16,8^\circ \text{ C.}$	1. Juli 11 h 56 min 0 s. $p_0 = 754,9 \text{ mm}$ $p_0' = 754,5 \text{ mm}$ $\phi = 16,6^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 16,9^\circ \text{ C.}$	$p_0 = 756,6 \text{ mm}$ $\phi = 16,8^\circ \text{ C.}$
A	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec
1.	— 37	— 33	— 29	— 28	— 33	— 32	— 32,0
2.	— 48	— 43	— 40	— 40	— 44	— 43	— 43,0
3.	— 57	— 51,5	— 50	— 50	— 53	— 51	— 52,1
4.	1 5	1 0	— 57	— 58	1 1	— 59	1 0,0
5.	— 12	— 6	1 4	1 4	— 7,5	1 6	— 6,5
6.	— 19	— 12	— 10,5	— 11	— 14	— 12	— 13,1
7.	— 25,5	— 19	— 17	— 18	— 20,5	— 18	— 19,7
8.	— 32	— 25	— 23	— 25	— 27	— 25	— 26,2
9.	— 38	— 31	— 29,5	— 31	— 33	— 31	— 32,2
10.	— 44	— 37	— 35,5	— 37	— 39	— 37	— 38,2
11.	— 50	— 43	— 42	— 43	— 45	— 43	— 44,3
12.	— 56	— 49	— 48	— 49	— 51	— 49	— 50,3
13.	2 2	— 55,5	— 54	— 55	— 58	— 55	— 56,6
14.	— 8,5	2 1	2 0	2 1	2 4	2 1	2 2,6
15.	— 15	— 8	— 6,5	— 7	— 10	— 7,5	— 9,0
16.	— 21	— 14	— 13	— 12,5	— 16	— 13,5	— 15,0
17.	— 27	— 21	— 19,5	— 20	— 22,5	— 20	— 21,7
18.	— 34	— 27	— 26	— 26,5	— 29	— 27	— 28,2
19.	— 40	— 33	— 32,5	— 33	— 36	— 33	— 34,7
20.	— 47	— 40	— 39,5	— 39,5	— 42,5	— 40	— 41,4
21.	— 54	— 47	— 46	— 47	— 49	— 47	— 48,5
22.	3 1,5	— 54	— 53	— 54	— 56	— 54	— 55,4
23.	— 8	3 1	3 0	3 1	3 8,5	3 1,5	3 2,5
24.	— 16	— 8,5	— 7,5	— 9	— 11	— 9*	— 10,2
25.	— 23,5	— 16	— 15	— 16,5	— 18,5	— 17	— 17,7
26.	— 31	— 24	— 22,5	— 24,5	— 26	— 24	— 25,3
27.	— 38,5	— 31	— 31	— 32	— 34	— 32	— 33,1
28.	— 46,5	— 40	— 39	— 40,5	— 42	— 40	— 41,3
29.	— 55	— 47,5	— 48	— 48,5	— 51	— 49	— 49,8
30.	4 4	— 56	— 56,5	— 57	4 0	— 57,5	— 58,5
31.	— 12,5	4 5	4 5	4 5,5	— 8	4 6	4 7,0

(Fortsetzung von Tabelle I.)

	I.		II.		III.		IV.		V.		VI.		Mittel	
Δ	t		t		t		t		t		t		t	
	min	sec	min	sec	min	sec	min	sec	min	sec	min	sec	min	sec
32.	—	22	—	14	—	14	—	15	—	17,5	—	14,5	—	16,2
33.	—	31	—	23,5	—	23,5	—	25	—	27	—	24	—	25,7
34.	—	41	—	33	—	33	—	34	—	37	—	34	—	35,3
35.	—	51	—	44	—	43	—	48	—	46,5	—	44	—	45,2
36.	.5	1	—	54	—	53,5	—	54	—	56	—	54	—	55,4
37.	—	11	5	5	5	4	5	4,5	5	7,5	5	4,5	5	6,1
38.	—	22	—	15	—	15	—	15	—	18	—	15	—	16,7
39.	—	33	—	26	—	26,5	—	26,5	—	29	—	26,5	—	27,9
40.	—	45	—	38	—	38	—	38	—	40,5	—	39	—	39,7
41.	—	57	—	50	—	49,5	—	49,5	—	54	—	50	—	51,7
42.	6	10	6	2,5	6	1	6	2	6	6	6	3,5	6	4,2
43.	—	23	—	15	—	14	—	15	—	19	—	16	—	17,0
44.	—	36	—	29	—	27,5	—	29	—	32	—	29,5	—	30,5
45.	—	50	—	43	—	41,5	—	43	—	46	—	43	—	44,4
46.	7	4,5	—	57	—	56	—	57	7	0,5	—	57	—	58,7
47.	—	18	7	12	7	10,5	7	12	—	15	7	11,5	7	13,2
48.	—	33	—	27	—	26	—	27,5	—	31	—	27	—	28,6
49.	—	50	—	43	—	42	—	43	—	46,5	—	43	—	44,6
50.	8	7	8	0	—	58	—	59	8	2,5	—	59	8	0,9
51.	—	24	—	17	8	15,5	8	16	—	21	8	16	—	18,2
52.	—	41,5	—	35	—	34	—	35	—	39	—	33	—	36,2
53.	9	0	—	54	—	52	—	54	—	58	—	52	—	55,0
54.	—	19	9	13	9	12	9	13	9	18	9	11	9	14,3
55.	—	39	—	33	—	32	—	33	—	38	—	32	—	34,5
56.	10	0	—	53	—	53	—	54	—	59	—	53	—	55,3
57.	—	22	10	17	10	15	10	16	10	19	10	15	10	17,3
58.	—	46	—	40	—	37	—	40	—	44	—	38	—	40,8
59.	11	10,5	11	5	11	1	11	3	11	8	11	3	11	5,1
60.	—	36	—	30	—	27	—	28	—	33	—	29	—	30,5
61.	—	—	—	56	—	52	—	53	—	59	—	55	—	55,0
62.	—	—	12	23	12	20	12	23	12	26	12	24	12	23,2
63.	—	—	—	52	—	49	—	52	—	56	—	54	—	52,6
64.	—	—	13	24	13	20	13	22	13	26	13	25	13	23,4
65.	—	—	—	55	—	51	—	54	—	58	—	59	—	55,4
66.	—	—	14	29	14	24	14	27	14	32	14	33	14	29,0
67.	—	—	15	3	—	58	15	4	15	7	15	9	15	4,2
68.	—	—	—	42	15	38	—	43	—	45	—	44	—	42,4
69.	—	—	16	21	16	19	16	22	16	27	16	25	16	22,8
70.	—	—	17	2	17	0	17	3	17	8	17	7	17	4,0

Tabelle II.

 $x = 20,1 \text{ cm.}$

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
	7. Juli 9 h 49 min 0 sec $p_0 = 753,9 \text{ mm}$ $p_0' = 754,0 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,6^\circ \text{ C.}$	9. Juli 9 h 33 min 0 sec $p_0 = 751,2 \text{ mm}$ $p_0' = 751,4 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,6^\circ \text{ C.}$	9. Juli 2 h 36 min 0 sec $p_0 = 752,7 \text{ mm}$ $p_0' = 752,6 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,6^\circ \text{ C.}$	9. Juli 7 h 10 min 0 sec $p_0 = 753,4 \text{ mm}$ $p_0' = 753,7 \text{ mm}$ $\phi = 17,4^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,8^\circ \text{ C.}$	10. Juli 9 h 20 min 0 sec $p_0 = 753,5 \text{ mm}$ $p_0' = 753,4 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,6^\circ \text{ C.}$	10. Juli 2 h 30 min 0 sec $p_0 = 754,3 \text{ mm}$ $p_0' = 754,0 \text{ mm}$ $\phi = 17,3^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 17,7^\circ \text{ C.}$	$p_0 = 753,2 \text{ mm}$ $\phi = 17,5^\circ \text{ C.}$
A	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec
1.	2 47	2 47	2 52	2 57	2 48	2 55	2 51
2.	3 32	3 31	3 37	3 40	3 33	3 41	3 42
3.	4 4	4 4	4 12	4 14	4 9	4 15	4 10
4.	— 35	— 34	— 41	— 42	— 39	— 44	— 39
5.	5 1	5 1	5 9	5 10	5 5	5 9	5 6
6.	— 27	— 27	— 33	— 35	— 30	— 36	— 31
7.	— 52	— 52	— 58	6 0	— 56	6 2	— 57
8.	6 17	6 16	6 23	— 23	6 17	— 25	6 20
9.	— 41	— 40	— 45	— 47	— 43	— 50	— 44
10.	7 4	7 4	7 9	7 11	7 7	7 12	7 8
11.	— 28	— 28	— 34	— 36	— 30	— 35	— 32
12.	— 50	— 52	— 58	8 0	— 55	8 0	— 56
13.	8 14	8 17	8 22	— 22	8 18	— 24	8 19
14.	— 39	— 40	— 47	— 47	— 43	— 48	— 44
15.	9 3	9 4	9 10	9 12	9 7	9 13	9 8
16.	— 28	— 30	— 35	— 37	— 31	— 38	— 33
17.	— 53	— 56	10 1	10 2	— 56	10 2	— 58
18.	10 19	10 20	— 27	— 26	10 21	— 27	10 23
19.	— 46	— 46	— 52	— 52	— 46	— 54	— 49
20.	11 12	11 14	11 19	11 20	11 14	11 22	11 17
21.	— 38	— 40	— 45	— 45	— 42	— 48	— 43
22.	12 6	12 7	12 13	12 15	12 8	12 16	12 11
23.	— 34	— 36	— 41	— 41	— 37	— 44	— 39
24.	13 3	13 5	13 10	13 11	13 6	13 12	13 8
25.	— 33	— 34	— 41	— 40	— 37	— 39	— 37
26.	14 3	14 5	14 11	14 10	14 7	14 11	14 8
27.	— 34	— 36	— 43	— 41	— 38	— 42	— 39
28.	15 7	15 8	15 14	15 13	15 9	15 14	15 11
29.	15 38	15 41	15 45	15 47	15 42	15 46	15 43
30.	16 13	16 15	16 19	16 20	16 15	16 18	16 17
31.	— 47	— 49	— 54	— 53	— 51	— 55	— 51

(Fortsetzung von Tabelle II.)

	I.		II.		III.		IV.		V.		VI.		Mittel
<i>A</i>	<i>t</i>		<i>t</i>		<i>t</i>		<i>t</i>		<i>t</i>		<i>t</i>		<i>t</i>
	min	sec	min	sec	min	sec	min	sec	min	sec	min	sec	min sec
32.	17	22	17	26	17	30	17	27	17	27	17	31	17 27
33.	18	1	18	4	18	7	18	5	18	0	18	7	18 4
34.	—	36	—	42	—	45	—	45	—	41	—	43	— 42
35.	19	16	19	19	19	21	19	24	19	19	19	23	19 20
36.			20	2	20	4	20	5	—	58	20	3	20 2
37.	20	37	—	42	—	45	—	46	20	43	—	43	— 43
38.	21	21	21	26	21	28	21	28	21	26	21	26	21 26
39.	22	5	22	10	22	12	22	12	22	10	22	10	22 10
40.	—	48	—	55	—	56	—	59	—	55	23	1	— 57
41.	23	36	23	43	23	43	23	46	23	41	—	42	23 42
42.	24	27	24	31	24	32	24	35	24	30	24	31	24 31
43.	25	16	25	22	25	22	25	25	25	22	25	22	25 21
44.	26	9	26	15	26	14	26	16	26	11	26	15	26 13
45.	27	2	27	10	27	11	27	11	27	7	27	9	27 8
46.	28	0	28	6	28	4	28	7	28	4	28	6	28 4
47.	—	58	29	3	29	1	29	4	29	0	29	3	29 1
48.	29	56	30	3	30	2	30	4	30	1	30	2	30 1
49.	30	57	31	4	31	5	31	6	31	4	31	0	31 3
50.	32	0	32	8	32	10	32	10	32	7	32	6	32 7
51.	33	6	33	20	33	16	33	16	33	14	33	9	33 15
52.	34	13	34	27	34	27	34	23	34	23	34	18	34 22
53.	35	24	35	36	35	37	35	33			35	30	35 32
54.	36	38	36	50	36	49	36	46	36	47	36	42	36 45
55.	37	54	38	5	38	4	38	1	38	3	37	55	38 0
56.	39	13	39	24	39	20	39	19	39	21	39	13	39 18
57.	40	34	40	46	40	41	40	38	40	42	40	33	40 39
58.	41	56	42	11	42	2	42	0	42	2	41	56	42 1
59.	43	20	43	37	43	28	43	25	43	28	43	21	43 28
60.	44	46	45	5	44	57	44	53	44	55	44	45	44 53

Tabelle III.

$$x = 35,2 \text{ cm.}$$

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Me
	17. Juli 10 h 32 min 0 s. $p_0 = 753,4 \text{ mm}$ $p'_0 = 753,3 \text{ mm}$ $\phi = 18,7^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 19,0^\circ \text{ C.}$	17. Juli 5 h 30 min 0 sec $p_0 = 753,1 \text{ mm}$ $p'_0 = 753,4 \text{ mm}$ $\phi = 18,7^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 19,0^\circ \text{ C.}$	18. Juli 6 h 23 min 0 sec $p_0 = 751,9 \text{ mm}$ $p'_0 = 751,9 \text{ mm}$ $\phi = 18,5^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 19,0^\circ \text{ C.}$	20. Juli 10 h 36 min 0 s. $p_0 = 747,0 \text{ mm}$ $p'_0 = 746,9 \text{ mm}$ $\phi = 18,8^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 19,2^\circ \text{ C.}$	21. Juli 6 h 9 min 0 sec $p_0 = 748,6 \text{ mm}$ $p'_0 = 749,1 \text{ mm}$ $\phi = 19,1^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 19,5^\circ \text{ C.}$	23. Juli 9 h 21 min 0 sec $p_0 = 754,0 \text{ mm}$ $p'_0 = 753,8 \text{ mm}$ $\phi = 18,9^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 19,1^\circ \text{ C.}$	23. Juli 3 h 20 min 0 sec $p_0 = 753,3 \text{ mm}$ $p'_0 = 753,2 \text{ mm}$ $\phi = 18,9^\circ \text{ C.}$ $\phi' = 19,1^\circ \text{ C.}$	
A	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min sec	t min
1.	8 50	8 30	8 40	8 54	9 0	8 51	8 55	8 4
2.	10 57	10 42	10 52	11 0	11 8	10 56	11 0	10 5
3.	12 30	12 22	12 37	12 42	12 52	12 35	12 44	12 9
4.	13 56	13 54	14 3	14 10	14 14	13 58	14 9	14
5.	15 20	15 12	15 25	15 28	15 33	15 17	15 24	15 2
6.	16 34	16 28	16 43	16 45	16 46	16 32	16 40	16 9
7.	17 45	17 45	17 55	17 57	17 59	17 45	17 51	17 5
8.	18 59	18 54	19 6	19 5	19 11	18 54	19 3	19
9.	20 7	20 2	20 15	20 20	20 21	20 3	20 11	20 1
10.	21 16	21 13	21 23	21 28	21 30	21 11	21 19	21 2
11.	22 23	22 20	22 31	22 36	22 38	22 16	22 26	22 2
12.	23 34	23 27	23 39	23 41	23 45	23 34	23 33	23 3
13.	24 40	24 33	24 45	24 50	24 51	24 31		24 4
14.	25 48	25 39	25 52	25 56	25 59	25 36	25 45	25 4
15.	26 56	26 46	26 58	27 3	27 6	26 42	26 52	26 5
16.	28 2	27 55	28 5	28 10	28 12	27 50	27 58	28
17.	29 7	29 0	29 11	29 15	29 18	28 55	29 2	29
18.	30 13	30 7	30 17	30 21	30 25	30 2	30 9	30 1
19.	31 20	31 15	31 25	31 30	31 32	31 8	31 17	31 2
20.	32 27	32 21	32 31	32 38	32 37	32 15	32 22	32 2
21.	33 37	33 30	33 29	33 44	33 47	33 21	33 30	33 3
22.	34 43	34 37	34 47	34 51	34 49	34 29	34 36	34 4
23.	35 53	35 44	35 55	36 0	35 56	35 38	35 45	35 5
24.	37 2	36 54	37 5	37 8	37 4	36 48	36 55	36 5
25.	38 11	38 3	38 14	38 17	38 13	37 57	38 4	38
26.	39 21	39 12	39 23	39 27	39 21	39 6	39 14	39 1
27.	40 33	40 22	40 33	40 37	40 36	40 16	40 24	40 2
28.	41 41	41 33	41 45	41 47	41 56	41 26	41 34	41 4
29.	42 53	42 44	42 55	42 58	42 57	42 36	42 45	42 5
30.	44 5	43 56	44 5	44 11	44 10	43 49	43 56	44
31.	45 18	45 8	45 18	45 24	45 24	44 59	45 6	45 1
32.	46 30	46 21	46 29	46 38	46 37	46 14	46 19	46 2

(Fortsetzung von Tabelle III.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
t	t	t	t	t	t	t	t	t
h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec
3. — 47 47	— 47 32	— 47 50	— 47 52	— 47 52	— 47 29	— 47 33	— 47 42	— 47 42
4. — 49 4	— 48 47	— 49 3	— 49 8	— 49 7	— 48 43	— 48 49	— 48 57	— 48 57
5. — 50 20	— 50 2	— 50 18	— 50 22	— 50 20	— 49 59	— 50 5	— 50 12	— 50 12
6. — 51 36	— 51 20	— 51 35	— 51 40	— 51 40	— 51 14	— 51 22	— 51 30	— 51 30
7. — 52 54	— 52 34	— 52 50	— 52 56	— 52 56	— 52 31	— 52 37	— 52 45	— 52 45
8. — 54 10	— 53 52	— 54 7	— 54 14	— 54 20	— 53 47	— 53 57	— 54 4	— 54 4
9. — 55 27	— 55 19	— 55 25	— 55 31	— 55 39	— 55 6	— 55 16	— 55 23	— 55 23
0. — 56 47	— 56 36	— 56 45	— 56 51	— 56 58	— 56 24	— 56 34	— 56 42	— 56 42
1. — 58 8	— 57 57	— 58 5	— 58 13	— 58 20	— 57 44	— 57 53	— 58 3	— 58 3
2. — 59 29	— 59 19	— 59 26	— 59 32	— 59 45	— 59 6	— 59 15	— 59 25	— 59 25
3. 1 0 50	1 0 44	1 0 47	1 0 53	1 1 7	1 0 28	1 0 38	1 0 47	1 0 47
4. — 2 13	— 2 9	— 2 9	— 2 19	— 2 30	— 1 51	— 2 1	— 2 10	— 2 10
5. — 3 38	— 3 31	— 3 32	— 3 44	— 3 55	— 3 18	— 3 24	— 3 35	— 3 35
6. — 5 5	— 4 53	— 4 57	— 5 10	— 5 17	— 4 44	— 4 49	— 4 58	— 4 58
7. — 6 31	— 6 20	— 6 22	— 6 34	— 6 45	— 6 11	— 6 18	— 6 26	— 6 26
8. — 7 59	— 7 45	— 7 50	— 8 3	— 8 14	— 7 37	— 7 43	— 7 55	— 7 55
9. — 9 28	— 9 19	— 9 16	— 9 30	— 9 43	— 9 7	— 9 11	— 9 22	— 9 22
0. — 10 57	— 10 46	— 10 46	— 11 0	— 11 14	— 10 37	— 10 41	— 10 52	— 10 52
1. — 12 26	— 12 16	— 12 16	— 12 31	— 12 44	— 12 7	— 12 14	— 12 25	— 12 25
2. — 13 57	— 13 46	— 13 48	— 14 1	— 14 15	— 13 38	— 13 47	— 13 58	— 13 58
3. — 15 31	— 15 19	— 15 19	— 15 34	— 15 48	— 15 12	— 15 20	— 15 26	— 15 26
4. — 17 1	— 16 51	— 16 54	— 17 9	— 17 25	— 16 48	— 16 54	— 17 0	— 17 0
5. — 18 39	— 18 30	— 18 32	— 18 45	— 19 2	— 18 26	— 18 33	— 18 38	— 18 38
6. — 20 14	— 20 10	— 20 8	— 20 23	— 20 34	— 20 4	— 20 10	— 20 15	— 20 15
7. — 22 0	— 21 45	— 21 46	— 22 2	— 22 14	— 21 42	— 21 47	— 21 54	— 21 54
8. — 23 40	— 23 22	— 23 26	— 23 42	— 23 53	— 23 22	— 23 27	— 23 38	— 23 38
9. — 25 19	— 25 4	— 25 7	— 25 25	— 25 34	— 25 2	— 25 9	— 25 14	— 25 14
0. — 27 0	— 26 48	— 26 51	— 27 8	— 27 15	— 26 47	— 26 53	— 26 57	— 26 57

Ausser den angeführten Beobachtungen sind noch sehr viele ähnliche gemacht worden. Wir werden diese aber bei der späteren Berechnung nicht berücksichtigen, da die Barometer- und Thermometerstände bei den einzelnen von ihnen noch mehr untereinander abweichen als in den obenstehenden Versuchen, und doch die Temperaturdifferenz, von höchstens 7° C., wieder nicht gross genug war, um die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur scharf aus ihnen bestimmen zu können. Dass die Diffusion bei höherer Temperatur

schneller vor sich geht, ergaben aber alle Beobachtungen sehr deutlich.

Die obigen Tabellen zeigen bei den einzelnen Versuchen in den Angaben über die Zeiten, welche zur Verschiebung der ersten Interferenzstreifen nöthig sind, grössere Abweichungen untereinander als für die späteren Streifen. Es konnte eben das Abheben des Deckels nicht immer ganz mit der wünschenswerthen Gleichartigkeit geschehen. Trotz dieser Fehlerquelle stellen die einzelnen Beobachtungsreihen, bei denen auch Druck und Temperatur nie ganz dieselben waren, den Verlauf der Diffusion mit grosser Uebereinstimmung dar. So sind z. B. die grössten Abweichungen, welche die einzelnen Versuche bei der Bestimmung der zur Verschiebung von 60 Streifen nöthigen Zeit voneinander zeigen, für das unterste Gläserpaar $\frac{1}{2}$ Proc., für das mittlere etwa 0,7 Proc. und für das oberste 1,3 Proc. der Versuchsdauer.

In Fig. 4 ist die Aenderung des Partialdruckes der Kohlensäure im Kasten mit der Zeit graphisch dargestellt. Als Einheit der Abscissen ist die Zeit gewählt, die zur Verschiebung von 60 Streifen erforderlich war; die Ordinaten bezeichnen die Anzahl der verschobenen Interferenzstreifen, deren Zunahme proportional ist der Abnahme des Partialdruckes der Kohlensäure. Die Curven I, II, III beziehen sich auf die Beobachtungen mit dem obersten, mittleren und untersten Fensterpaar und gelten für den Druck und die Temperatur, die in den drei Tabellen als „mittlere“ angegeben sind, sie zeigen, dass wenigstens in den tieferen Schichten des Gefässes die Aenderung des Partialdruckes fast proportional mit der Zeit erfolgt.

Berechnung des Diffusionscoëfficienten und Discussion der Resultate.

Die angeführten Versuche sollen nun dazu dienen, um aus ihnen den sogenannten Diffusionscoëfficienten für verschiedene Zeitpunkte und an verschiedenen Orten des Diffusionsgefässes zu berechnen. Dieser Coëfficient, der die Stärke des Diffusionstromes, d. h. die Geschwindigkeit, mit der die Gase sich mischen, bestimmt, ist definirt als das auf die

Druckeinheit bezogene Gasvolumen, das in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit tritt, wenn für jedes der zwei diffundirenden Gase der Druck sich um die Einheit in der Einheit der Entfernung ändert. Wie die Differentialgleichung:

$$(5) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = k \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

zeigt, welche die in der x -Richtung erfolgende, ruhige Diffusion zweier Gase ineinander, auf die keine äusseren Kräfte wirken, darstellt, sind die Dimensionen des Diffusionscoefficienten $k = \frac{\text{Quadrat d. Längeneinheit}}{\text{Zeiteinheit}}$; wir wollen das Centimeter zur Längeneinheit, die Secunde als Zeiteinheit wählen. Es bezeichnet in unserem Falle p den Partialdruck der Kohlensäure im Kasten, die x sollen von der oberen Oeffnung des Kastens vertical abwärts als positiv gerechnet werden, und h sei die Tiefe des Kastens, und zwar ist $h = 50,3$ cm. Bedenken wir dann, dass die Kohlensäure in die freie Atmosphäre diffundirt und infolge ihrer Schwere aussen an den Wänden des Gefässes herabsinken wird, so erhalten wir bei unserer Versuchsanordnung als Grenzbedingungen:

$$\left. \begin{array}{l} p = 0 \text{ für } x = 0 \\ \partial p / \partial x = 0 \text{ für } x = h \end{array} \right\} \text{ für alle } t$$

und als Anfangsbedingungen:

$$p = p_0 \text{ für } 0 < x < h \text{ und für } t = 0,$$

wo p_0 den Druck der Kohlensäure im Diffusionsgefäss vor Beginn des Versuchs d. h. den beobachteten Barometerstand bezeichnet. Ein particuläres Integral von (5) ist:

$$p = (C \sin \alpha x + C_1 \cos \alpha x) e^{-\alpha^2 k t},$$

und hier sind die drei Constanten C , C_1 , α aus den angeführten Bedingungen zu bestimmen. Damit der ersten Grenzbedingung genügt werde, muss $C_1 = 0$ sein, dann ergibt die zweite Grenzbedingung:

$$\alpha C \cos \alpha x e^{-\alpha^2 k t} = 0 \text{ für } x = h,$$

und diese Gleichung wird erfüllt, wenn wir setzen:

$$\alpha h = (2n + 1) \frac{\pi}{2}, \quad \text{d. h.: } \alpha = \frac{(2n + 1) \pi}{2h},$$

wo n die Zahlen 0, 1, 2 etc. bedeutet. Das allgemeine Integral von (5) wäre somit:

$$p = \sum_0^{\infty} C_n \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4h^2} kt}.$$

Nach der Anfangsbedingung muss aber sein:

$$p_0 = \sum_0^{\infty} C_n \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x, \quad \text{von } x=0 \text{ bis } x=h.$$

Nach Fourier's Reihenentwicklung lässt sich p_0 in der Form darstellen:

$$p_0 = \sum_0^{\infty} a_m \sin \frac{m\pi x}{2h}, \quad \text{wo: } a_m = \frac{1}{h} \int_0^{2h} p_0 \sin \frac{m\pi x}{2h} dx.$$

Durch Vergleichung dieser zwei Ausdrücke für p_0 bestimmen sich die C , und man findet als allgemeines Integral von (5):

$$(6) \quad p = \frac{4p_0}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4h^2} kt}.$$

oder nach Gleichung (4):

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} A_0 - A &= \frac{4A_0}{\pi} \left\{ \sin \frac{\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{\pi^2}{4h^2} kt} + \frac{1}{3} \sin \frac{3\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{9\pi^2}{4h^2} kt} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{5} \sin \frac{5\pi}{2h} x \cdot e^{-\frac{25\pi^2}{4h^2} kt} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hier ist nach Gleichung (2):

$$A_0 = (n_1 - n_0) \frac{L_1}{h},$$

wo n_1 und n_0 die Brechungsexponenten der Kohlensäure und Luft für Natriumlicht bei dem Barometerstand und der Temperatur des Versuches sind. In dem Kellerraum war die Luft stets feucht und jedenfalls, trotz oft bewirkten Durchzugs, bei der fast ununterbrochenen Kohlensäureentwicklung auch etwas kohlensäurehaltig, für solche Luft ist nach Ketteler¹⁾ bei 760 mm Druck und 0° C.:

$$n_0 = 1,000\,294\,70 \text{ und für Kohlensäure: } n_1 = 1\,000\,449\,22.$$

Ferner ist $\lambda = 0\,000\,588\,8$ mm, und es wurde gemessen:

$$L_1 = 502,7 \text{ mm.}$$

Demnach wäre bei dem Barometerstand p_0 und der Temperatur ϑ :

1) l. e.

$$A_0 = \frac{p_0}{760} \cdot \frac{0,000\,154\,52}{1 + \gamma \vartheta} \cdot \frac{502,7}{0,000\,5888}$$

wo γ den Ausdehnungscoëfficienten der Gase bezeichnet. Setzen wir für p_0 und ϑ die Barometer- und Thermometerstände ein, die in den Tabellen I, II, III unter der Ueberschrift „Mittel“ angeführt sind, so ergibt sich für die Beobachtungen durch das oberste, mittlere und unterste Fensterpaar A_0 als:

$$A_0 = 123,72 \text{ für } x = 10,0 \text{ cm,}$$

$$A_0 = 122,86 \text{ für } x = 20,1 \text{ cm,}$$

$$A_0 = 121,96 \text{ für } x = 35,2 \text{ cm.}$$

Die annähernde Richtigkeit dieser Zahlen wurde geprüft, indem man die Kohlensäure aus dem Kasten mit einer kleinen Handpumpe langsam und vorsichtig herauspumpte und Luft eintreten liess, bis in dem Kasten durch Kalkwasser keine Spur von Kohlensäure mehr nachzuweisen war. Die Zahl der Interferenzstreifen, die bei diesem Verfahren am Fadenkreuz des Fernrohrs vorbeiwanderten, betrug in der That stets 122 bis 124.

Da die Anzahl A und die Zeit t der verschobenen Interferenzstreifen direct durch die Versuche ermittelt wurde und ebenso der Abstand x des Querschnittes des Diffusionsgefässes, durch den beobachtet wurde, gemessen war, so liess sich k aus der Gleichung (7) berechnen.

Für alle angestellten Versuche war die Zeit t ziemlich klein, und es mussten deshalb stets mehrere Glieder der Reihe berücksichtigt werden. k wurde dann in der Weise bestimmt, dass man von vornherein t einen willkürlichen Werth gab, indem man setzte:

$$(8) \quad t = \frac{4k^2}{\pi^2 k z},$$

wo z eine passend gewählte Zahl bedeutet, und mit diesem t die einzelnen Glieder der Reihe (7) bildete, bis deren absolute Grösse kleiner als $\frac{1}{50000}$ wurde. Die rechte Seite von (7) ergab so im allgemeinen einen unechten Bruch für $A_0 - A$ und auch für die Zahl A der verschobenen Interferenzstreifen, z. B. $A = 47,93$; dann musste durch Interpolation zwischen den Zeiten, die für das Passiren des 47.

und 48. Streifens notirt waren, der Zeitpunkt t bestimmt werden, zu dem gerade 47,93 Streifen am Fadenkreuz vorbeigewandert waren, und es lieferte schliesslich Gleichung (8) das gesuchte k . So wurden für verschiedene Zeiten aus den Beobachtungen mit dem untersten Gläserpaar die Werthe von k berechnet; man brauchte dabei nie mehr als vier Glieder der Reihe zu berücksichtigen. Würde man aber auf diese Art auch aus den Versuchen für das oberste und mittlere Fensterpaar die Werthe von k abgeleitet haben, so hätte man, da t hier theilweise recht klein ist, viele Glieder der Reihe benutzen müssen und wäre so zu langwierigen Rechnungen gezwungen gewesen. Deshalb wurde folgendes Verfahren angewandt, das schon Stefan¹⁾ bei Berechnung der Diffusionscoefficienten von tropfbaren Flüssigkeiten eingeschlagen hat. So lange der Einfluss der unteren Begrenzung des Diffusionsgefässes auf die Beobachtungen nicht bemerklich wird, kann man den Kasten als nach unten unendlich ausgedehnt annehmen, dann ist man im Stande, statt der Reihe ein Integral als Lösung der Differentialgleichung (5) anzugeben. Man hat nämlich in diesem Falle als Grenzbedingung: $p = 0$ für $x = 0$, als Anfangsbedingung: $p = p_0$ für $0 < x < \infty$. Geht man hier von der Lösung:

$$p = \int_{u_1}^{u_2} \varphi(u) e^{-a^2 k t} \sin ax \, du$$

aus, die der Grenzbedingung genügt, und bei der u_1 und u_2 unbestimmte Grenzen bezeichnen, vergleicht den Werth von p für $t = 0$ mit dem aus dem Fourier'schen Satze folgenden:

$$p_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \sin ax \, dx \int_0^\infty p_0 \sin a\lambda \, d\lambda,$$

so findet man als Lösung der Differentialgleichung (5):

$$p = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty p_0 e^{-a^2 k t} \sin ax \sin a\lambda \, d\lambda \, da$$

1) l. c.

$$\text{oder: } p = \frac{p_0}{\pi} \int_0^{\alpha} d\lambda \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 k t} [\cos(x - \lambda)\alpha - \cos(x + \lambda)\alpha] d\alpha.$$

Es ist aber bekanntlich:

$$\int_0^{\infty} e^{-b\alpha^2} \cos r\alpha d\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4b}}$$

$$\text{also: } p = \frac{p_0}{2\sqrt{\pi k t}} \left[\int_0^{\infty} e^{-\frac{(x-\lambda)^2}{4kt}} d\lambda - \int_0^{\infty} e^{-\frac{(x+\lambda)^2}{4kt}} d\lambda \right].$$

Setzen wir hier:

$$\frac{x - \lambda}{2\sqrt{k t}} = -\gamma \quad \text{und} \quad \frac{x + \lambda}{2\sqrt{k t}} = \eta$$

in den einzelnen Integralen, so wird:

$$p = \frac{p_0}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_{-\frac{x}{2\sqrt{k t}}}^{\infty} e^{-\gamma^2} d\gamma - \int_{\frac{x}{2\sqrt{k t}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta \right\}$$

$$\text{also: } p = \frac{p_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2\sqrt{k t}}}^{\frac{x}{2\sqrt{k t}}} e^{-r^2} d\gamma = \frac{2p_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{k t}}} e^{-r^2} d\gamma \quad \text{oder:}$$

$$(9) \quad \frac{p}{p_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{k t}}} e^{-r^2} d\gamma.$$

Für die rechte Seite dieser Gleichung finden sich Tafeln z. B. bei Enke¹⁾, wenn ihr Werth nicht grösser als 0,995 ist, und die obere Grenze $x/2\sqrt{k t}$ zwischen 0,00 und 2,00 variirt. In unserem Falle ist p/p_0 stets ein echter Bruch, und sein Werth durch die Beobachtung gegeben, wir können deshalb aus den Tafeln den zugehörigen Werth G der oberen Grenze entnehmen und aus ihm für einen beliebigen Zeitpunkt t nach der Gleichung:

$$\frac{x}{2\sqrt{k t}} = G$$

den Werth von k berechnen. Auf diese Weise wurde k aus allen Beobachtungen mit dem obersten Fensterpaar berechnet.

1) Enke, Astronom. Jahrb. f. 1834. Berlin 1832.

Für die mittleren Fenster aber durfte dies Verfahren nur so lange befolgt werden, als sich nicht mehr wie etwa 43 Interferenzstreifen verschoben hatten, d. h. nur während der ersten 25 Minuten des Versuchs, für spätere Zeiten musste k wieder durch Summirung der Glieder der Reihe (7) bestimmt werden. Ja während der ersten 15 Minuten des Versuches hat die untere Begrenzung des Kastens selbst auf den Diffusionsvorgang in dem Querschnitt, der nur 15 cm über dem Boden sich befindet, keinen merklichen Einfluss, und man könnte während dieser Zeit also den Diffusionscoëfficienten auch für das unterste Gläserpaar durch das Integral berechnen. In der folgenden kleinen Uebersicht sind für die drei benutzten Querschnitte für verschiedene Zeiten die Diffusionscoëfficienten angegeben, die einmal durch Summirung der Glieder der Reihe (man musste theilweise die ersten sechs Glieder benutzen) und dann mit Hülfe der Integraltafel gewonnen wurden. Die Uebereinstimmung, resp. Verschiedenheit der zwei für gleiche Verhältnisse bestimmten Werthe von k zeigt die Richtigkeit der obigen Behauptungen.

Für $x = 10,0$ cm.

t		k	
min	sec	Durch die Reihe ber.	Durch das Integral ber.
5	40	0,15089	0,15084
16	58	0,14813	0,14811

Für $x = 20,1$ cm.

t		k	
min	sec	Durch die Reihe ber.	Durch das Integral ber.
14	0	0,15259	0,15262
22	31	0,15180	0,15183
28	9	0,15178	0,15201
33	6	0,15186	0,15260

Für $x = 35,2$ cm.

t		k	
min	sec	Durch die Reihe ber.	Durch das Integral ber.
15	11	0,16080	0,16087
17	53	0,15972	0,16015
20	40	0,15903	0,16008

Schon hieraus geht hervor, dass der Diffusionscoëfficient nicht durchaus constant ist, denn wäre dies der Fall, so dürften die für spätere Zeiten aus der Reihe berechneten Werthe nicht erheblich von den für frühere Momente aus dem Integrale abgeleiteten Werthen des Coëfficienten ab-

weichen. Deutlicher zeigt die nachstehende Tabelle, wie sich der Diffusionscoefficient bei unseren Versuchen mit der Zeit und mit dem Orte im Diffusionsgefäße änderte. p_0 und ϑ sind wieder der Barometerstand und die Temperatur, und p ist der Partialdruck der Kohlensäure (in Bruchtheilen des Gesamtdrucks p_0), der in dem Zeitpunkt und an der Stelle des Diffusionsgefäßes herrschte, für die der neben p stehende Diffusionscoefficient berechnet ist.

Tabelle IV.

 k

t h min sec	$x = 10,0$ cm $p_0 = 756,6$ mm $\vartheta = 16,8$ °C.	$x = 20,1$ cm $p_0 = 753,2$ mm $\vartheta = 17,5$ °C.	$x = 35,2$ cm $p_0 = 751,6$ mm $\vartheta = 19,0$ °C.	p
— 1 6,5	0,17900	—	—	0,95958
— 1 38,3	0,16685	—	—	0,91918
— 2 9	0,16140	—	—	0,87876
— 2 41,4	0,15817	—	—	0,83834
— 3 17,7	0,15539	—	—	0,79794
— 3 36	—	0,16201	—	0,98372
— 3 58,5	0,15345	—	—	0,75751
— 4 10	—	0,15961	—	0,97555
— 4 45	0,15199	—	—	0,71710
— 5 40	0,15034	—	—	0,67669
— 5 44	—	0,15689	—	0,94689
— 6 44	0,14985	—	—	0,63628
— 7 8	—	0,15543	—	0,91861
— 8 1	0,14939	—	—	0,59587
— 9 8	—	0,15421	—	0,87791
— 9 34	0,14890	—	—	0,55544
— 10 56 {	0,14855	—	—	0,52620
	—	0,15351	—	0,84330
	—	—	0,16399	0,98360
— 11 17	—	0,15314	—	0,83722
— 11 30	0,14848	—	—	0,51504
— 13 55 {	0,14838	—	—	0,47462
	—	0,15278	—	0,79176
	—	—	0,16143	0,96800
— 14 0	—	0,15262	—	0,79056
— 15 11 {	0,14842	—	—	0,45700
	—	0,15252	—	0,77208
	—	—	0,16080	0,96020
— 16 17	—	0,15245	—	0,75582
— 16 23	0,14796	—	—	0,44230
— 17 3	0,14816	—	—	0,43421
— 17 47	0,14813	—	—	0,42613
— 17 53	—	—	0,15972	0,94276
— 19 20	—	0,15226	—	0,71512
— 20 40	—	—	0,15903	0,92276

(Fortsetzung von Tabelle IV.)

t h min sec	$x = 10,0$ cm $p_0 = 756,6$ mm $\vartheta = 16,8$ °C.	$x = 20,1$ cm $p_0 = 753,2$ mm $\vartheta = 17,5$ °C.	$x = 35,2$ cm $p_0 = 751,6$ mm $\vartheta = 19,0$ °C.	p
— 22 31	—	0,15180	—	0,67889
— 27 2	—	—	0,15805	0,87620
— 28 9	—	0,15178	—	0,62493
— 31 50	—	—	0,15790	0,84060
— 33 6	—	0,15186	—	0,58570
— 36 6	—	—	0,15780	0,80953
— 37 27	—	0,15212	—	0,55590
— 43 22	—	—	0,15763	0,75862
— 45 1	—	0,15186	—	0,51097
— 47 7	—	—	0,15770	0,73319
— 51 40	—	—	0,15751	0,70376
— 57 5	—	—	0,15757	0,66965
1 7 48	—	—	0,15754	0,60700
— 14 44	—	—	0,15771	0,56912
— 18 32	—	—	0,15769	0,54952
— 25 15	—	—	0,15785	0,51616

Da die Beobachtungen für die drei Querschnitte nicht ganz unter denselben Verhältnissen erfolgten, so muss man die Werthe von k , um sie untereinander vergleichbar zu machen, noch auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reduciren. Bekanntlich sind nun die Diffusionscoëfficienten umgekehrt proportional dem Gesamtdruck p_0 im Diffusionsgefäss und annähernd direct proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur, oder genauer, nach neuen Versuchen von von Obermayer¹⁾, proportional der Potenz 1,968 der absoluten Temperatur. Reduciren wir also die k für den obersten und mittleren Querschnitt auf den Druck und die Temperatur, die bei den Beobachtungen für den untersten Querschnitt herrschten, nach der Formel:

$$k = k' \frac{b'}{b} \left(\frac{\theta}{\theta'} \right)^{1,968},$$

wo b den Druck, θ die absolute Temperatur bedeutet, und nehmen als Nullpunkt von θ die Temperatur -273° C. an, so erhalten wir folgende Tabelle:

1) l. c.

Tabelle V.

$$p_0 = 751,6 \text{ mm}; \quad \vartheta = 19,0^\circ \text{ C.}$$

			$x = 10,0 \text{ cm}$		$x = 20,1 \text{ cm}$		$x = 35,2 \text{ cm}$	
h	min	sec	k	p	k	p	k	p
—	1	38,3	0,17047	0,919	—	—	—	—
—	3	17,7	0,15876	0,780	—	—	—	—
—	3	36	—	—	0,16401	0,984	—	—
—	5	40	0,15411	0,677	—	—	—	—
—	7	8	—	—	0,15734	0,919	—	—
—	9	34	0,15213	0,555	—	—	—	—
—	10	56	—	—	—	—	0,16399	0,984
—	14	0	—	—	0,15450	0,791	—	—
—	17	3	0,15137	0,434	—	—	—	—
—	20	40	—	—	—	—	0,15903	0,923
—	22	31	—	—	0,15367	0,679	—	—
—	36	6	—	—	—	—	0,15780	0,810
—	37	27	—	—	0,15399	0,556	—	—
—	57	5	—	—	—	—	0,15757	0,670
1	18	32	—	—	—	—	0,15769	0,550

Genauer zeigt Figur 5, wie sich der Diffusionscoëfficient mit dem Partialdruck der Kohlensäure bei 751,6 mm Druck und $19,0^\circ \text{ C.}$ ändert. Die Curven I, II, III beziehen sich wieder auf den obersten, mittleren und untersten der drei beobachteten Querschnitte.

Aus den letzten Tabellen ist zu ersehen, dass sich die k für jeden Querschnitt mit wachsender Zeit einem bestimmten Grenzwerthe nähern, der um so grösser ist, je weiter die Schicht, der er angehört von der Mündung des Kastens entfernt liegt. Nimmt man für den obersten Querschnitt das Mittel aus den drei letzten berechneten Werthen von k in Tabelle IV, für den mittleren, resp. unteren Querschnitt aber das Mittel aus den sechs, resp. neun letzten für k angegebenen Zahlen, so erhält man, wieder auf 751,6 mm und $19,0^\circ \text{ C.}$ bezogen:

für $x_1 = 10,0 \text{ cm}$ ist $k_1 = 0,15129$,

für $x_2 = 20,1 \text{ cm}$ ist $k_2 = 0,15382$,

für $x_3 = 35,2 \text{ cm}$ ist $k_3 = 0,15767$.

Diese Werthe von k lassen sich als lineare Functionen von x darstellen, indem wir setzen:

$$(10) \quad k = k_0 + ax,$$

wo k_0 und a zwei Constante sind. Denn berechnet man aus den zwei Gleichungen:

$$k_1 = k_0 + ax_1, \quad \text{und:} \quad k_3 = k_0 + ax_3$$

die Werthe von k_0 und a , so erhält man:

$$k_0 = 0,14876 \quad \text{und} \quad a = 0,000\,253.$$

Setzt man diese Grössen in:

$$k_2 = k_0 + ax_2$$

ein, wo $x_2 = 20,1$ cm ist, so ergibt sich $k_2 = 0,15384$ statt des beobachteten $k_2 = 0,15382$. k_0 wäre der Werth, dem sich k mit der Zeit an der Mündung des Kastens näherte.

Kurz nachdem die einzelnen Gasschichten begonnen haben, an der Diffusion Theil zu nehmen, und der Druck der Kohlensäure in ihnen noch nicht um zwei Hundertstel abgenommen hat, stimmen nach Tabelle V die Diffusionscoefficienten für Tiefen von 20 cm und 35 cm völlig überein, dagegen hat k für 10 cm Tiefe in den ersten zwei Minuten einen beträchtlich grösseren Werth. Nun sind diese k nach der Formel $k = x^2/4G^2t$ berechnet, wo G , wie angeführt, der aus den Tafeln entnommene Werth der oberen Grenze des Integrals (9) ist. t ist kleiner als zwei Minuten, und es werden also geringe Fehler in der Zeitbestimmung schon erhebliche Aenderungen von k bewirken; deshalb sind die ersten Zahlen für k bei dem obersten Querschnitt nur annähernd richtig. Ferner aber wird die Abnahme des Deckels von dem Kasten immer etwas Unruhe in den oberen Gasschichten bewirken und dadurch eine schnellere Mischung mit der äusseren Luft, also eine Vergrösserung von k hervorrufen. Deshalb ist vielleicht die Annahme erlaubt, dass der Diffusionscoefficient bei Beginn des Versuchs für alle Schichten des Gefässes denselben Werth K hat. Dann würde die gesammte Aenderung des Coefficienten mit der Zeit sich für einen Querschnitt x als nur abhängig von x , und zwar als:

$$-\int_0^T \frac{dk}{dt} dt = K - k_0 - ax$$

ergeben, wenn T die Dauer des Versuchs bedeutet, die so gross angenommen wird, dass die Diffusionscoefficienten aller Schichten schon ihren constanten Grenzwert erreicht haben.

Kennte man den Werth von K und die Zeit, welche verfliesst, bis k in den einzelnen Querschnitten seinen Grenzwert erreicht, so würde man im Stande sein, für eine beliebige Versuchsdauer den mittleren Werth des Diffusionscoefficienten zu berechnen.

Als einen solchen mittleren Werth von k hat Loschmidt, auf 760 mm Druck und 0° C. reducirt, gefunden:

$$k = 0,05123 \frac{\text{Meter}^2}{\text{Stunde}}$$

und nach von Obermayer's Versuchen ist bei demselben Druck und derselben Temperatur:

$$k = 0,04857 \frac{\text{Meter}^2}{\text{Stunde}}.$$

Rechnen wir diese Werthe in unsere Dimensionen um, so wird nach:

$$\text{Loschmidt: } k = 0,14226 \frac{\text{cm}^2}{\text{Secunde}},$$

$$\text{nach v. Obermayer: } k = 0,13491 \frac{\text{cm}^2}{\text{Secunde}},$$

während unsere Beobachtungen für denselben Normalzustand liefern:

$$k_0 = 0,12887; \quad k_1 = 0,13107; \quad k_2 = 0,13326; \quad k_3 = 0,13660.$$

Wie man sieht, ist der von Loschmidt gefundene Werth grösser als irgend einer der von uns erhaltenen, er würde nach Gleichung (10) berechnet einer Tiefe von $56\frac{1}{2}$ cm entsprechen. Dagegen fällt die von v. Obermayer gegebene Zahl zwischen unsere Werthe k_2 und k_3 und würde zu dem Querschnitt 27,5 cm unter der Mündung gehören. Ueberhaupt sind die für verschiedene Gase von Loschmidt gefundenen Werthe der Diffusionscoefficienten sämmtlich grösser als die von v. Obermayer erhaltenen. Beide haben ganz ähnliche Apparate benutzt und nach derselben von Stefan gegebenen Formel ihre Beobachtungen berechnet. Während aber das Diffusionsrohr von Loschmidt 2,6 cm Durchmesser und 97,5 cm Länge hatte, betrugen bei v. Obermayer diese Dimensionen nur 1,3 cm und 86,6 cm. Wir sahen nun, dass die Grösse des Diffusionscoefficienten mit der Tiefe des Gefässes zunimmt, deshalb können wir wohl zum Theil die grösseren Werthe Loschmidt's daraus er-

klären, dass bei seinen Versuchen auch Gasschichten zur Diffusion beitrugen, die tiefer unter der Mündung der unteren Rohrhälfte lagen als bei v. Obermayer, und diese Schichten eben grössere Diffusionscoëfficienten hatten als die höher gelegenen. Dadurch musste dann der von beiden Beobachtern bestimmte mittlere Werth des Coëfficienten bei Loschmidt grösser ausfallen als bei v. Obermayer. Die Diffusionszeit bei beiden Experimentatoren betrug meistens eine Stunde; würde man nun annehmen, dass in dieser Zeit die Diffusionscoëfficienten für die einzelnen Schichten schon lange ihre constanten, durch (10) bestimmten, Grenzwerte erreicht hätten, dann dürften die gefundenen mittleren Werthe nur wenig grösser sein als die aus (10) für die gegebene Tiefe der Gefässe berechneten Mittelwerthe. Wie die Zahlen für k_1, k_2, k_3 bei 760 mm und 0° C. ergeben, ist unter diesen Verhältnissen $a = 0,000\ 220$. Berechnet man hiermit und mit der oben für k_0 gegebenen Zahl den Mittelwerth von k bei einer Tiefe des Gefässes von 43,3 cm, resp. 48,8 cm, wie sie von Obermayer, resp. Loschmidt anwandten, so erhält man:

$$k_m = 0,13363, \text{ resp. } k_m = 0,13424.$$

Die erste Zahl ist in der That nicht viel kleiner als v. Obermayer's $k = 0,13492$, während das zweite k_m weit hinter dem von Loschmidt gegebenen $k = 0,14226$ zurückbleibt. Daraus geht hervor, dass die oben versuchte Erklärung der Verschiedenheit zwischen Loschmidt's und v. Obermayer's Resultaten allein nicht ausreicht.

Wenn wir noch unsere Beobachtungen mit den theoretischen Formeln vergleichen, die für den Diffusionscoëfficienten aufgestellt worden sind, so ist aus dem Obigen klar, dass eine Gleichung, die den Coëfficienten als eine constante Grösse definirt, den Versuchen nicht entspricht. Deshalb brauchen wir nicht näher auf die von Maxwell¹⁾ unter der Annahme, dass die Gasmolekeln einander mit Kräften abstossen, die umgekehrt proportional der fünften Potenz ihrer Entfernung wirken, für den Diffusionscoëfficienten k aufge-

1) l. c.

stellte Formel einzugehen. Denn diese Gleichung, welche lautet:

$$k = \frac{p_1 p_2}{\varrho_1 \varrho_2 k A_1} \cdot \frac{1}{p},$$

wo p der Gesamtdruck, p_1, p_2 , resp. ϱ_1, ϱ_2 die Partialdrucke; resp. Dichtigkeiten der zwei diffundirenden Gase, k und A_1 aber constante Factoren sind, liefert einen constanten Werth für k .

Eine von Stefan¹⁾ für diesen Coëfficienten gefundene Formel stimmt, wie Boltzmann²⁾ gezeigt hat, bis auf einen unbedeutenden Unterschied in dem numerischen Factor mit der Maxwell'schen überein; es bleibt also nur noch die von O. E. Meyer³⁾ gegebene Formel zur Vergleichung übrig. Diese Formel lautet (nach Verbesserung eines Druckfehlers):

$$(11) \quad k = \frac{\pi}{8N} \left(\frac{N_1 \Omega_1^2}{C_1} + \frac{N_2 \Omega_2^2}{C_2} \right).$$

Hier bedeutet N die während des Versuchs constante Zahl aller in dem Querschnitt des Diffusionsgefässes vorhandenen Molekeln, N_1 und N_2 bezeichnen die in demselben Querschnitt zur Zeit t befindliche Anzahl von Molekeln der ersten und der zweiten Gasart, sodass während des Versuchs:

$$N_1 + N_2 = N.$$

Ω_1 und Ω_2 sind die nach dem Maxwell'schen Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung unter Gasmolekeln berechneten arithmetischen Mittelwerthe der Geschwindigkeiten für die zwei diffundirenden Gase bei dem Druck und der Temperatur des Versuchs, und C_1 und C_2 sind definirt durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} C_1 &= N_1 \pi s_1^2 \Omega_1 \sqrt{2} + N_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}, \\ C_2 &= N_2 \pi s_2^2 \Omega_2 \sqrt{2} + N_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}, \end{aligned}$$

in denen s_1 die mittlere Entfernung der Schwerpunkte zweier Molekeln der ersten Art bei einem Zusammenstoss, s_2 dieselbe Grösse für Molekeln der zweiten Art und σ diese mittlere Entfernung bei einem Zusammenstoss einer Mole-

1) Stefan, Wien. Ber. 65. p. 323. 1872.

2) Boltzmann, Wien. Ber. 81. p. 117. 1880.

3) O. E. Meyer, l. c. p. 173.

kel der ersten Art mit einer Molekel der zweiten Art bezeichnet. Macht man nun die Annahme, dass:

$$\sigma = \frac{1}{2}(s_1 + s_2),$$

so ist¹⁾, wenn L_1 und L_2 die mittleren Weglängen der Molekeln der zwei Gasarten bedeuten:

$$N\pi s_1^2 \sqrt{2} = \frac{1}{L_1} \quad \text{und} \quad N\pi s_2^2 \sqrt{2} = \frac{1}{L_2} \quad \text{und:}$$

$$N \cdot \pi \cdot \sigma^2 = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2.$$

Die Grössen Ω und L sind durch Reibungsversuche bekannt, und wir könnten also, wenn wir N_1/N und N_2/N aus unseren Beobachtungen entnehmen, für einen bestimmten Augenblick und Querschnitt nach (11) den Diffusionscoefficienten berechnen. Ehe wir das thun, wollen wir (11) umformen, sodass der Coefficient k als eine Function des Partialdrucks der Kohlensäure dargestellt ist. Die Grössen mit dem Index 1 mögen sich auf Kohlensäure, die mit dem Index 2 auf Luft beziehen, und wir wollen $N - N_1$ statt N_2 in (11) einführen. Dann wird bei Benutzung der Werthe L_1 und L_2 :

$$C_1 = \frac{N_1}{N} \left\{ \frac{\Omega_1}{L_1} - \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2} \left(\frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2 \right\} \\ + \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2} \left(\frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2,$$

$$C_2 = \frac{N_1}{N} \left\{ \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2} \left(\frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2 - \frac{\Omega_2}{L_2} \right\} + \frac{\Omega_2}{L_2},$$

$$\text{d. h.} \quad C_1 = b_1 + c_1 \frac{N_1}{N}, \quad C_2 = b_2 + c_2 \frac{N_1}{N},$$

wo wir den Werth der Constanten b_1 , c_1 , b_2 , c_2 aus folgenden Versuchsdaten gewinnen. Nach O. E. Meyer ist:

$$L_1 = 0,000\,006\,8 \text{ cm}; \quad L_2 = 0,000\,009\,5 \text{ cm},$$

ferner für 0° C.:

$$\Omega_1 = 36100 \text{ cm}; \quad \Omega_2 = 44700 \text{ cm}.$$

Rechnen wir die zwei letzten Grössen nach der Formel:

$$\Omega_\vartheta = \Omega_0 (1 + \gamma \vartheta)$$

1) Vgl. O. E. Meyer l. c. p. 177.

auf 19° C. um, so werden:

$$\Omega_1 = 38617 \text{ cm}; \quad \Omega_2 = 47817 \text{ cm},$$

folglich:

$$C_1 = 54453 \cdot 10^5 + 2337 \cdot 10^5 \frac{N_1}{N}, \quad C_2 = 50333 \cdot 10^5 + 4120 \cdot 10^5 \frac{N_1}{N},$$

$$\text{und also: } k = \frac{\pi}{8} \left\{ \frac{\left(1 - \frac{N_1}{N}\right) 14913}{54453 + 2337 \frac{N_1}{N}} + \frac{\frac{N_1}{N} 22864}{50333 + 4120 \frac{N_1}{N}} \right\}.$$

Entwickeln wir hier die Nenner nach steigenden Potenzen von N_1/N und schreiben p statt N_1/N , wo p den Partialdruck der Kohlensäure bezeichnet, so ist:

$$(12) \quad k = 0,10755 + 0,06623 p - 0,00979 p^2 + 0,00091 p^3 \dots$$

Die Form dieses Ausdrucks für k zeigt, dass auch er nicht mit unseren Beobachtungen übereinstimmt, denn man sieht, dass nach (12) der Diffusionscoefficient an einer Stelle des Gefässes mit abnehmendem Partialdruck stetig abnimmt, während die Versuche ergaben, dass der Coefficient sich ziemlich rasch für jeden Querschnitt einer bestimmten Grenze nähert. Ueberhaupt ist die Formel (11) von O. E. Meyer unter der Annahme abgeleitet, dass die Abnahme des Partialdruckes auf der Länge des Diffusionsgefässes constant geworden, d. h. dass:

$$p_1 = \beta + px,$$

sei. Das ist aber bei unseren Versuchen nicht der Fall und wird auch bei der Diffusion begrenzter Gasvolumina ineinander nie auf längere Zeit eintreten können. Wenn allerdings diese Voraussetzung erfüllt wäre, und die Diffusion bereits so lange gedauert hätte, dass Glieder mit p^2 vernachlässigt werden könnten, dann würde (12) die Form:

$$k = C + C_1 x$$

annehmen, d. h. die Formel von O. E. Meyer würde, in Uebereinstimmung mit unseren Versuchen, k als lineare Function von x ergeben. In welcher Weise die nach (11) berechneten Werthe von k von den experimentell gefundenen abweichen, zeigt die folgende kleine Uebersicht, in der wieder alle aus den Beobachtungen abgeleiteten k auf 751,6 mm Druck und 19,0° C. bezogen sind:

<i>p</i>	<i>k</i>			
	<i>x</i> = 10,0 cm	<i>x</i> = 20,1 cm	<i>x</i> = 35,2 cm	Nach (11) ber.
0,94276	0,17778	0,15859	0,15972	0,16205
0,80953	0,15964	0,15469	0,15780	0,15524
0,66965	0,15400	0,15364	0,15757	0,14778
0,51616	0,15180	0,15371	0,15785	0,13925

Das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung würde sich etwa dahin zusammenfassen lassen: Der Diffusionscoëfficient für die freie Diffusion zweier Gase ineinander ist keine constante Grösse; er nimmt nach Beginn der Diffusion in einem bestimmten Querschnitt des Gefässes mit der Zeit ab und erreicht bald einen für jeden Querschnitt constanten Grenzwert. Die Aenderung dieser Grenzwerte von einem Querschnitt zum anderen erfolgt proportional dem Abstände der Querschnitte von der freien Oberfläche des Diffusionsgefässes.

Schliesslich sei es mir gestattet, Hrn. Hofrath Sohncke in Carlsruhe meinen aufrichtigen Dank zu sagen für die Freundlichkeit, mit der er mir die Mittel zu dieser Arbeit gewährt hat, die in den Räumen seines Institutes ausgeführt worden ist.

IV. *Experimentelle Beiträge zur Kenntniss vom electrischen Leitungsvermögen der Flammengase; von W. Giese.*

(Fortsetzung von p. 41.)

IV. Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz. Die Stromintensität findet sich für grössere electromotorische Kräfte zu klein.

31. Nachdem im letzten Abschnitte die Erscheinungen, welche der benutzte Apparat darbietet, im allgemeinen untersucht worden sind, und mit besonderer Ausführlichkeit der Einfluss, welchen die Aenderungen der hydrodynamischen Strömung dabei haben, und nachdem sich bisher gezeigt hat, dass die Gleichungen der ersten Abtheilung mit den That-

Fig. 3.

Fig. 6.

Fig. 4.

A Anzahl der verschobenen Interferenzstreifen.

T Zeit, die zur Verschiebung von 60 Streifen erforderlich ist.

Curven I, II, III beziehen sich auf die Querschnitte 10.0, 20.1, 35.2.

k Diffusionsefficient von Kohlensäure Luft bei 751.6 Druck u. 19.0 °C.

p Partialdruck der Kohlensäure in Bruchtheilen des Gesamtdruckes.

Curven I, II, III beziehen sich auf die Querschnitte 10.0, 20.1, 35.2.