ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXI. Bandes erstes Heft.

Ueber die Molecular-Beweglichkeit der Gase; von *Th. Graham* *).

Die Molecular-Beweglichkeit der Gase wird hier hauptsächlich in Beziehung auf den Durchgang von Gasen unter einem gewissen Druck durch eine dünne poröse Platte oder Scheidewand und auf die Scheidung gemischter Gase betrachtet werden, welche, wie gezeigt wird, durch solche Mittel bewirkt werden kann. Die Untersuchung ging aus einer aufs Neue aufgenommenen und sich etwas in die Länge ziehenden Untersuchung der (auf derselben Molecular-Beweglichkeit beruhenden) Gas-Diffusion hervor und hat einige neue Resultate ergeben, welche sowohl von dem theoretischen als von dem practischen Gesichtspunkt aus betrachtet Interesse bieten.

In dem zuerst construirten Diffusiometer war eine cylindrische Glasröhre von etwa 10 Zoll Länge und etwas weniger als 1 Zoll Durchmesser einfach am einen Ende mittelst einer porösen Gypsplatte von etwa $\frac{1}{3}$ Zoll Dicke geschlossen und auf diese Art zu einem Gasrecipienten umgewandelt **).

*) Vom Verfasser aus den Philosophical Transactions of the Royal Society of London for 1863 mitgetheilt.

**) „Ueber das Gesetz der Diffusion der Gase“, Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. XII, p. 222, oder Philos. Magazine 1834, Vol. II, p. 175, 269 u. 351.

Ein besseres Material, um daraus die poröse Platte bestehen zu lassen, ist seitdem in dem künstlich zusammengepressten Graphit des Hrn. Brockedon, von der Qualität wie derselbe zu Schreibstiften verwendet wird, aufgefunden worden. Dieses Material wird in London in kleinen cubischen Massen, von etwa 2 Zoll im Viereck, verkauft. Ein solcher Würfel läßt sich leicht mittelst einer Stahlfedersäge zu Scheiben von 1 bis 2 Millimeter Dicke schneiden. Indem man eine solche Scheibe, ohne sie zu benetzen, auf einem ebenen Sandstein reibt, kann man die Dicke derselben bis auf etwa $\frac{1}{2}$ Millimeter verringern. Eine runde Scheibe aus solchem Graphit, welche die Dicke einer Oblate hat aber beträchtliche Festigkeit besitzt, wird mittelst eines harzigen Kittes an das eine Ende der eben beschriebenen Glasröhre befestigt,

Fig. 1.

Fig. 2.

so daß die Röhre dadurch verschlossen und zu einem Diffusiometer wird (Fig. 1). Die Röhre wird über einer Quecksilberwanne mit Wasserstoffgas gefüllt, wobei man für die Zeit der Füllung der Porosität der Graphitplatte in der Art entgegenwirkt, daß man die Platte mit einem dünnen Blatt Gutta - Percha dicht überdeckt (Fig. 2). Entfernt man dann dieses Blatt, so tritt sofort Gasdiffusion durch die Poren des Graphits ein. Die ganze Menge Wasserstoffgas tritt aus der Glasröhre innerhalb 40 Minuten oder 1 Stunde aus, und wird durch eine weit geringere (etwa den vierten Theil betragende) Menge atmosphärischer Luft er-

setzt, wie es nach dem Gesetz der Diffusion von Gasen zu erwarten ist. Während des Vorgangs steigt das Quecksilber in der Glasröhre, wenn man dieß zuläßt, mehrere Zoll hoch, welche Thatsache in deutlichster Weise die Intensität der Kraft erkennen läßt, mit welcher das Ineinanderdringen der Gase vor sich geht. Natürlich vorkommender Graphit besitzt blätterige Structur, und scheint nur wenig oder keine Porosität zu besitzen; er läßt sich nicht an Stelle des künstlich zubereiteten Graphits als Scheidewand für Diffusionsversuche anwenden. Unglasirtes Irdenzeug kommt für diesen Zweck dem Graphit im Werth am Nächsten.

Die Poren des künstlich zubereiteten Graphits scheinen in der That so klein zu sein, daß ein Gas *in Masse* die Platte überhaupt nicht zu durchdringen vermag. Es scheint, daß nur Molecule hindurchdringen können, und es ist wohl anzunehmen, daß sie unbehindert durch Reibung hindurchgehen, denn die kleinsten Poren, welche als in dem Graphit existierend sich vorstellen lassen, müssen sich bezüglich der Gröfse wie Tunnels zu den letzten Atomen eines gasförmigen Körpers verhalten. Die einzige bewegende Kraft scheint jene innere Bewegung der Molecule zu sein, welche jetzt als eine wesentliche Eigenschaft des gasförmigen Zustandes der Materie allgemein anerkannt wird.

Nach der jetzt allgemein angenommenen physikalischen Hypothese*) denkt man sich ein Gas als bestehend aus festen und vollkommen elastischen sphärischen Partikeln oder Atomen, welche sich in allen Richtungen bewegen und in ver-

*) D. Bernoulli, J. Herapath, Joule, Krönig, Clausius, Clerk Maxwell und Cazin. Das Verdienst, diese Hypothese in neuerer Zeit wieder belebt und sie auf die, die Diffusion der Gase betreffenden Thatsachen angewendet zu haben, gebührt ganz Hrn. Herapath. Vgl. das in zwei Bänden erschienene Werk: *Mathematical Physics*, von John Herapath (1847).

schiedenen Gasen mit verschiedenen Geschwindigkeiten begabt sind. Ist das Gas in ein Gefäß eingeschlossen, so stoßen die sich bewegenden Partikeln fortwährend gegen die Wandungen des Gefäßes und gelegentlich auch an einander, und dieses Zusammenstoßen findet statt ohne irgend einen Verlust an Bewegung, in Folge der vollständigen Elasticität der Partikeln. Wenn das Gas umschließende Gefäß porös ist, wie ein Diffusiometer, so wird das Gas durch die eben beschriebene Bewegung der Atome durch die offenen Kanäle geschleudert, und entweicht. Zugleich tritt die äußere Luft in derselben Weise in das Gefäß ein und nimmt die Stelle des Gases ein, welches das Gefäß verläßt. Auf dieser Atom- oder Molecular-Bewegung beruht die elastische Kraft der Gase und ihr Vermögen, der Compression Widerstand entgegenzusetzen. Die Molecularbewegung wird beschleunigt durch Hitze und verzögert durch Kälte, sofern die Spannkraft des Gases durch die erstere vergrößert und durch die letztere verkleinert wird. Selbst wenn dasselbe Gas innerhalb und außerhalb des Gefäßes vorhanden oder mit den beiden Seiten unserer porösen Platte in Berührung ist, findet die Bewegung ohne Verminderung statt, indem fortwährend Molecule in gleicher Anzahl in das Gefäß hinein- und aus demselben herausgehen, obgleich nichts Derartiges durch eine Volumänderung oder in anderer Weise angezeigt wird. Wenn die in solcher Art communicirenden Gase fast genau dasselbe specifische Gewicht und dieselbe Molecular-Geschwindigkeit besitzen, wie dies z. B. für Stickstoff und Kohlenoxyd der Fall ist, findet auch ein Austausch der Molecule statt ohne irgend eine Aenderung des Volums. Stehen sich Gase gegenüber, für welche das specifische Gewicht und die Molecular-Geschwindigkeit ungleich groß sind, so kann natürlich nicht der Durchgang nach beiden Richtungen gleich sein.

Ich schicke diese Bemerkungen voraus für die Betrachtung des Durchgangs eines Gases durch eine poröse Graphitplatte in nur Einer Richtung, wenn das Gas unter einem gewissen Druck steht oder wenn es mit seiner eigenen elastischen Kraft wirkt. Wir haben uns vorzustellen, daß auf der einen Seite der porösen Scheidewand ein leerer Raum unterhalten werde, und mit der anderen Seite Luft oder irgend ein anderes Gas, unter constantem Druck, in Berührung stehe. Nun kann ein Gas in einen leeren Raum auf drei verschiedene Arten eintreten, oder auf zwei andere Arten als die, welche wir jetzt gerade vor uns haben.

1) Das Gas kann in den leeren Raum eintreten, indem es durch eine kleine Oeffnung in einer dünnen Platte, z. B. ein mit einer feinen Stahlspitze in Platinfolie gemachtes enges Loch geht. Die Durchgangsgeschwindigkeit für verschiedene Gase hängt dann ab von den specifischen Gewichten derselben, gemäß einem Gesetze, welches Prof. John Robinson aus Torricelli's bekanntem Satz für die Ausflusgeschwindigkeit von Flüssigkeiten abgeleitet hat. Ein Gas dringt in den leeren Raum ein mit der Geschwindigkeit, welche ein schwerer Körper erlangen würde, indem er von der Höhe einer aus dem fraglichen Gas bestehenden und als überall gleich dicht angenommenen Atmosphäre herabfiel. Die Höhe der gleichmäfsig dichten Atmosphäre würde dem specifischen Gewichte des Gases umgekehrt proportional sein, die aus Wasserstoff bestehende Atmosphäre z. B. 16 mal so hoch sein als die aus Sauerstoff bestehende. Aber da die von einem schweren Körper bei dem Fallen desselben angenommene Geschwindigkeit nicht direct der Höhe sondern der Quadratwurzel aus der Höhe proportional ist, so verhalten sich die Einflusgeschwindigkeiten verschiedener Gase in einen leeren Raum umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren respectiven Dichtigkeiten. Wenn die Geschwindigkeit des

Sauerstoffs = 1 gesetzt wird, so wird die des Wasserstoffgases durch 4, die Quadratwurzel von 16, ausgedrückt sein. Dieses Gesetz ist experimental bestätigt gefunden worden *). Die relativen Zeiten der Gas-Effusion, wie ich davon gesprochen habe, sind denen der Molecular-Diffusion ähnlich; aber es ist von Wichtigkeit zu beachten, daß die Erscheinungen der Effusion und der Diffusion verschiedene und ihrer Natur nach wesentlich andersartige sind. Die Effusionsbewegung wirkt auf Massen von Gas, die Diffusionsbewegung wirkt auf Molecule, und ein Gas wird auf die erstere Art meistens mit einer mehrere Tausendmal größeren Geschwindigkeit fortbewegt, als sich auf die letztere Art anschaulich machen läßt.

2) Befindet sich die Ausflußöffnung in einer Platte von beträchtlicherer Dicke und wird sie so zu einer Röhre, so zeigen sich die Ausflußverhältnisse gestört. Aber die Ausflußmengen verschiedener Gase kommen wieder unter einander in ein constantes Verhältniß, wenn die Capillarröhre hinreichend lang ist, nämlich wenn die Länge mindestens das 4000fache des Durchmessers beträgt. Diese neuen Ausflußverhältnisse sind die der „Capillar-Transspiration der Gase“ **). Diese Verhältnisse wurden gleich gefunden bei Anwendung einer kupfernen und einer gläsernen Capillarröhre, und scheinen also unabhängig zu sein von dem Material der Röhre. Eine dünne Schichte Gas adhärirt ohne Zweifel der inneren Fläche der Röhre, und die Friction findet in Wirklichkeit zwischen Gas und Gas statt und wird somit nicht beeinflusst durch die Substanz der Röhre. Die

*) „Ueber die Bewegung der Gase“; Philosophical Transactions f. 1846, p. 573.

**) Dasselbst, p. 591 und Philosophical Transactions f. 1849, p. 349 (vgl. diese Annalen LXXVI, 138).

Transpirations-Verhältnisse stehen nicht in Beziehung zum specifischen Gewicht, und sind in sonderbarer Weise verschieden von den Effusions-Verhältnissen.

Setzt man die Transpirations-Geschwindigkeit des Sauerstoffs = 1, so ist die des Chlors = 1,5, die des Wasserstoffs = 2,26, die des Aetherdampfs gleich oder fast gleich der des Wasserstoffs, die des Stickstoffs und des Kohlenoxyds halb so groß als die des Wasserstoffs, die des ölbildenden Gases, des Ammoniaks und des Cyans = 2 (doppelt so groß oder nahezu doppelt so groß als die des Sauerstoffes), die der Kohlensäure = 1,376 und die des Sumpfgases = 1,815. Für dasselbe Gas nimmt die Transpirations-Geschwindigkeit mit wachsender Dichtigkeit zu, mag dieses Wachsen durch Temperaturerniedrigung oder durch Druck bewirkt sein.

Die Transpirations-Verhältnisse der Gase scheinen zu keiner anderen bekannten Eigenschaft der Gase in directer Beziehung zu stehen, und sie bilden eine Klasse von Erscheinungen, die in merkwürdiger Weise abgesondert dasteht von Allem sonst jetzt für die Gase Bekannten.

Eine Eigenthümlichkeit der Transpiration ist unmittelbar von Bedeutung für den Durchgang von Gasen durch die Graphitplatte. Die Capillarröhre bietet dem Durchgang von Gas einen ähnlichen Widerstand wie der der Reibung, welcher proportional der Fläche ist und somit wächst, wenn die Röhre oder die Röhren der Zahl nach vermehrt und im Durchmesser vermindert werden, während der Querschnitt der Durchgangsöffnungen im Ganzen gleich groß erhalten wird. Was die Beziehungen zwischen dem Widerstand gegen den Durchgang von Flüssigkeit durch eine Capillarröhre und dem Durchmesser der Röhre betrifft, ergaben Poiseuille's Beobachtungen, daß die Ausflussmengen sich nahezu wie die vierten Potenzen der Röhrendurchmesser verhalten. Auch für Gase nimmt der Widerstand rasch zu, aber es ist noch

nicht durch Beobachtungen festgestellt, in welchem Verhältniss. Aber die Schlussfolgerung ist jedenfalls sicher, dafs, da der Durchmesser der Capillarwege sich unter jede angebare Grenze vermindern läfst, auch der Durchgang von Gasen bis ins Unendliche verzögert werden kann und zuletzt zu klein sein mufs, um noch wahrnehmbar zu sein. Man kann dann eine aus Capillarröhren bestehende Masse haben, für welche die Summe der Querschnitte ganz beträchtlich ist und welche doch einzeln genommen zu fein sind, um einen bemerkbaren Durchgang von Gas, welches unter Druck steht, zu gestatten. Ein poröser fester Körper kann dieselbe, in solcher Weise reducirte Permeabilität besitzen, wie das Aggregat von Capillarröhren. Dem eben beschriebenen Grad von Porosität scheinen in der That alle lose zusammenhängenden mineralischen Massen mehr oder weniger nahe zu kommen, wie Kalkmörtel, Gypsstuck, Kreide, getrockneter Thon, unkrystallinische erdige Pulver, wie Kalk- oder Magnesiahydrat, wenn sie durch Druck zu compacten Massen vereinigt sind, und vielleicht im höchsten Grad der künstlich zubereitete Graphit.

3) Eine Platte aus künstlich zubereitetem Graphit, obgleich sie für Gas nach den zwei vorher beschriebenen Durchgangsweisen practisch undurchdringlich zu sein scheint, wird unter der Wirkung der Molecular- oder Diffusions-Bewegung der Gase leicht durchdrungen. Diefs ergibt sich bei der Vergleichung, welche Zeiten erforderlich sind für den Durchgang gleicher Volume verschiedener Gase unter einem constanten Druck durch die Platte. Für die drei Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure, waren die für den Durchgang gleicher Volume durch eine gläserne Capillarröhre, unter ähnlichen Umständen in Beziehung auf Druck und Temperatur, erforderlichen Zeiten früher folgendermassen beobachtet worden :

	Zeit der Capillar-Transpiration für gleiche Volume
Sauerstoff	1
Wasserstoff	0,44
Kohlensäure	0,72.

Nun wurde beobachtet, daß dieselben Gase durch eine $\frac{1}{2}$ Millimeter dicke Graphitplatte unter einem constanten Druck von 100 Millimeter Quecksilberhöhe in folgenden Zeiten hindurchgehen :

	Zeit des Molecular-Durchgangs	Quadratwurzel der Dichtigkeit (Sauerstoff = 1)
Sauerstoff	1	1
Wasserstoff	0,2472	0,2502
Kohlensäure	1,1886	1,1760.

Es ergibt sich, daß die Zeiten für den Durchgang durch die Graphitplatte in keiner Beziehung stehen zu den im Vorhergehenden angeführten Zeiten für die Capillar-Transpiration derselben Gase. Die für den Durchgang durch die Graphitplatte beobachteten Zeiten stehen aber in naher Beziehung zu den Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten der respectiven Gase, wie aus der letzten Tabelle hervorgeht, und sie stimmen insofern überein mit den gewöhnlich denselben Gasen zugeschriebenen theoretischen *Diffusionszeiten*.

Diese Resultate wurden erhalten mittelst des bereits erwähnten Graphit-Diffusiometers, welches aus einer einfachen Glasröhre von etwa 22 Millimeter Durchmesser bestand, welche am einen Ende mit der Graphitplatte geschlossen war. Um Gas an die obere Fläche der Graphitplatte leiten zu können, wurde eine kleine Kammer oberhalb der Platte angebracht, in welche das Gas in einem mäßigen Strome mittelst der Zutritt-Röhre *e* (Fig. 3, siehe die folgende Seite) geleitet wurde, während das überschüssig zugeführte Gas fortwährend durch die offene Austritt-Röhre *i* in die Luft entwich. Die Kammer bestand aus einem etwa 2 Zoll langen Stück einer

Fig. 3.

Glasröhre, das über das obere Ende des Diffusiometers gekittet war; das obere Ende dieses Stückes Glasröhre war mittelst eines für die Zutritt- und für die Austritt-Röhre durchbohrten Korks geschlossen. Man wird bemerken, daß durch diese Vorrichtung über die obere Fläche der Graphitplatte ein Strom von Gas fortwährend hinstrich, welches unter keinem stärkeren Druck als dem der Atmosphäre stand, da es durch die

Austritt-Röhre frei entweichen konnte. Das Gas war auch stets getrocknet, bevor es in die Kammer gelangte. Das Diffusiometer stand über Quecksilber und wurde gehoben oder gesenkt mittelst der Vorrichtung, welche Bunsen in seinen sehr genauen Versuchen über Gas-Diffusion eingeführt hat *). Um den Druck von 100 Millimeter Quecksilberhöhe zu erhalten, wurde das Diffusiometer erst ganz mit Quecksilber gefüllt und dann in der Wanne in die Höhe gehoben. Gas trat allmähig ein, bis die Quecksilbersäule in der Röhre auf 100 Millimeter fiel. Das Quecksilber wurde dann auf dieser Höhe erhalten, indem die Röhre allmähig in dem Maße erhoben wurde, als Gas einzutreten und das Quecksilber zu sinken fortfuhr, so daß eine constante Differenz der Niveaus des Quecksilbers in der Röhre und in der Wanne von 100 Millimetern erhalten wurde, was sich an der auf die Röhre selbst aufgetragenen Theilung beobachten liefs. Der Versuch bestand darin, die Zeit nach Secunden zu beobachten, welche das Quecksilber brauchte, damit es für jedes Gas um 10 Millimeter-Theilstriche sank. Das constante Gasvolum, welches eintrat, betrug 2,2 Cubikcentimeter (0,1342 Cubikzoll). Zwei Versuche wurden mit jedem Gas angestellt. Die Eintrittszeit war für

Sauerstoff	898 u. 894, im Mittel	896 Secunden;
Wasserstoff	222 u. 221, im Mittel	221,5 Secunden;
Kohlensäure	1070 u. 1060, im Mittel	1065 Secunden.

Bei diesen Versuchen ist das Gas zu beiden Seiten der Scheidewand vorhanden und erfüllt es auch die Poren derselben. Aber die Molecular-Bewegung innerhalb der Poren ist in der Richtung abwärts nicht vollständig im Gleichgewicht gehalten durch die Molecular-Bewegung in der Richtung aufwärts, in Folge davon daß das Gas unterhalb der Scheide-

*) Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857.

wand und in der Röhre unter einem um 100 Millimeter geringeren Druck steht, als oberhalb der Scheidewand und aufserhalb der Röhre. Der Eintritt von Gas zeigt die Differenz der Molecular-Bewegung in den entgegengesetzten Richtungen an. Setzt man die ganze Spannkraft des Gases oberhalb der Scheidewand = 760 Millimeter, so ist die unterhalb derselben = 660 Millimeter, und die Bewegungen abwärts und aufwärts werden durch diese Zahlen ausgedrückt.

Um die Ungleichheit der Spannkraft zu vergrößern und den Durchgang des Gases durch die Graphitplatte zu befördern, wurde nun eine Diffusionsröhre in Anwendung gebracht, welche 48 Zoll lang war oder die Dimensionen einer Barometerröhre hatte, mittelst deren ein Toricelli'scher leerer Raum hervorgebracht werden konnte. Die pneumatische Wanne, in welcher diese Gasröhre aufgehängt wurde, bestand aus einem Rohr aus Gutta-Percha von gleicher Länge, das unten mittelst eines Korks geschlossen war und oben sich trichterförmig erweiterte. Bei einer Abänderung des Instruments erschien es als zweckmäfsig, eine gläserne Capillarröhre an die Wandung des Diffusiometers, etwa 15 Millimeter unterhalb des oberen Endes der Röhre, zu kitten. Es wurde auf diese Art an dem oberen Theil der Glasröhre eine Oeffnung erhalten, durch welche das in dem Diffusiometer enthaltene Gas entweichen konnte, wenn das erstere in die Quecksilberwanne herabgedrückt wurde. Eine biegsame Röhre mit Quetschhahn wurde an die erwähnte Capillarröhre befestigt, so dafs die letztere verschlossen werden konnte. Aus derselben Oeffnung konnte eine Probe des in dem Diffusiometer enthaltenen Gases genommen werden, wenn dies für die Untersuchung nöthig war.

In einer anderen und noch diensameren Abänderung dieses barometrischen Diffusiometers wurde ein grofser Raum oberhalb der Quecksilbersäule in der Art erhalten, dafs man

die lange, nicht mit einer Graphitplatte geschlossene Glasröhre oben in ein Glasgefäß von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Capacität ausgehen liefs. Richtiger gesagt war diefs Glasgefäß eine an der

Fig. 4.

Fig. 5.

Wölbung mit einer Oeffnung versehene Glocke (Fig. 4).

Es wurde in umgekehrter Stellung (wie diefs Fig. 5 zeigt) auf das offene Ende der langen Glasröhre *d* mittelst eines Korks und Kitt befestigt. Die weite obere Oeffnung wurde mittelst einer kreisrunden Platte aus Gutta-Percha (Fig. 5) von etwa 10 Millimeter oder nahezu $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke geschlossen.

Fig. 6.

Die Scheibe aus Gutta-Percha hatte zwei Durchbohrungen bei *f* und *g* (Fig. 6), in deren erstere eine weite Glasröhre eingesetzt war. Diese Röhre *f* wurde unten mittelst der Graphitplatte und oben mittelst eines Korks

geschlossen, in welchem eine Röhre *e*, um Gas eintreten, und eine Röhre *i*, um Gas austreten zu lassen, eingepaßt waren. In die andere Oeffnung in der Gutta-Percha-Scheibe war eine dünne Glasröhre *h* eingesetzt, welche nicht unterhalb der unteren Fläche der Scheibe hervorragte und eine Austritt-Röhre abgab. Ohne Schwierigkeit liefsen sich alle diese Verbindungen in der Art luftdicht machen, dafs man mittelst einer heifsen Messerklinge die Gutta-Percha in Berührung mit dem Glas zum Schmelzen brachte; Gutta-Percha ist in der

Fig. 7.

That für die Construction pneumatischer Apparate ein höchst schätzbares Material. Die Graphitplatte muß mindestens 1 Millimeter dick sein, um den Druck einer ganzen Atmosphäre aushalten zu können, welchem sie bei dem eben in Rede stehenden Apparat ausgesetzt wird. Dieses barometrische Diffusionsmeter wird von oben durch eine über eine Rolle gehende Schnur getragen und ist in gehöriger Weise durch ein Gegengewicht im Gleichgewicht gehalten.

Bei den Versuchen mit diesem Apparat kommt es zuerst darauf an, die Luft aus der Barometerröhre und der oberen Kammer auszutreiben. Das Instrument wird (vgl. Fig. 7) vollständig in die oben beschriebene Quecksilberwanne eingetaucht, bis es ganz gefüllt ist und Quecksilber in die Röhre *h* eintritt, durch welche die Luft entweicht. Die Caoutchouc-Verlängerung dieser Röhre wird dann mittelst einer Klemme geschlossen. Das

Diffusiometer wird nun um 30 bis 40 Zoll gehoben, wobei das Quecksilber in der Glasröhre sinkt, bis es sich auf der dem derzeitigen Barometerstand entsprechenden Höhe hält; in der oberen Kammer ist nun ein vollständiges Vacuum hergestellt. Das zu untersuchende Gas liefs man inzwischen über die obere Fläche der Graphitplatte strömen, gerade so wie bei den Versuchen mit dem früher besprochenen Diffusiometer. Das Gas dringt durch den Graphit, und das Quecksilber in der Diffusiometer-Röhre beginnt zu fallen, aber es fällt nun langsam, weil der beträchtlich grofse leere Raum zu füllen ist. Man läfst das Quecksilber etwa $\frac{1}{2}$ Zoll sinken, und die Zeit wird dann mittelst einer Uhr genau beobachtet, innerhalb deren das Quecksilber von einer gewissen Stelle der Theilung auf der Röhre bis zu einer anderen, um 1 oder 2 Zoll tiefer befindlichen fällt. Die Zeit, innerhalb deren ein gewisses Volum Gas durch die Graphitplatte geht, wird auf diese Art in Secunden ermittelt. Man führt die Versuche mit zwei oder mehr Gasen unmittelbar hinter einander aus, unter ähnlichen Umständen, was den Druck betrifft, und mit besonderer Beachtung, dafs die Temperatur während der ganzen Zeit eine gleichförmige sei.

In einer Reihe von vier Versuchen, die mit Wasserstoff angestellt wurden, fiel das Quecksilber von 758 auf 685 Millimeter (von 29,9 engl. Zoll auf 27 Zoll) in 252, 256, 254 und 256, im Mittel in 254,5 Secunden.

In drei Versuchen mit Sauerstoff fiel das Quecksilber um ebensoviel in 1019, 1025 und 1024, im Mittel in 1022,7 Secunden.

Es ist $\frac{1022,7}{254,5} = 4,018$. Die Zeiten für die genannten

Gase verhalten sich also wie 1 zu 4,018, während das Verhältnifs der Zeiten, danach berechnet dafs dieselben sich um-

gekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten der Gase verhalten, sich = 1 zu 4 berechnet.

An einem anderen Tage, bei anderem Barometerstand, liefs ich vier Gase nach einander durch die Graphitplatte gehen, wobei innerhalb etwas engerer Grenzen operirt wurde, nämlich für ein Sinken des Quecksilbers von 754 auf 685 Millimeter (29,7 auf 27 Zoll). Die Durchgangszeit war für :
 atmosphärische Luft 884 u. 885, im Mittel 884,5 Secunden;
 Kohlensäure 1100 u. 1106, im Mittel 1103 Secunden;
 Sauerstoff 936, 924 u. 930, im Mittel 930 Secunden;
 Wasserstoff 229, 235 u. 235, im Mittel 233 Secunden.

Diese Durchgangszeiten stehen in folgendem Verhältnifs :

	Zeiten des Durchgangs gleicher Volume Gas durch Graphit
Sauerstoff	1
Luft	0,9501
Kohlensäure	1,1860
Wasserstoff	0,2505.

Diese Zahlen verhalten sich so nahe wie die Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten, oder wie die der Theorie nach für die Diffusion derselben Gase zu erwartenden Zeiten — nämlich für Sauerstoff 1, Luft 0,9507, Kohlensäure 1,176 und Wasserstoff 0,2502 —, dafs man sie wohl als das Vorwalten eines gemeinsamen Gesetzes beweisend betrachten kann. Sie schliessen ganz und gar die Ansicht aus, als ob es sich hier um Capillar-Transpiration handeln könne, denn der letzteren entsprechen für dieselben Gase ganz verschiedene Zeitverhältnisse.

Der Durchgang der Gase durch die Graphitplatte scheint lediglich auf ihrer eigenen Molecular-Bewegung zu beruhen, ohne dafs Transpiration dabei mithilft. Er scheint die einfachst mögliche Sichtbarmachung der Molecular- oder Diffusions-Bewegung der Gase zu sein. Dafs das Resultat so rein

hervortritt, ist der wunderbar feinen Porosität des Graphits zuzuschreiben. Die Zwischenräume sind hinlänglich enge, daß Capillar-Transpiration gänzlich zum Verlöschen gebracht wird. Die Graphitplatte ist ein pneumatisches Sieb, welches aller gasartigen Materie in Masse den Durchgang abschließt und nur Molecule hindurchgehen läßt.

Es bietet Interesse zu beobachten, welche Resultate eine Platte von offenerer Structur, wie z. B. gegossener Gyps, im Vergleich zu dem Graphit giebt. An der Stelle der Graphitplatte wurde deshalb ein 12 Millimeter dicker Cylinder aus Gyps angebracht und Gas unter schwachem und unter starkem Druck, wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Graphit, hindurchgehen gelassen.

1) Unter einem constanten Druck von 100 Millimeter Quecksilberhöhe liefs man Gas, so daß die Menge desselben 100 Millimeter - Theilstrichen des Diffusiometers entsprach, eintreten.

Für Luft war die Zeit in zwei Versuchen 515 und abermals 515 Secunden.

Für Wasserstoff war sie 178 und abermals 178 Secunden.

$$\text{Es ist } \frac{515}{178} = 2,894.$$

2) Unter einem Druck, welcher mit 710 Millimeter (28 Zoll) Quecksilberhöhe begann und mit 660 Millimeter (26 Zoll) Quecksilberhöhe endete, war die Zeit für Luft 374 und 375, im Mittel 374,5 Secunden; für Wasserstoff war sie 129 und 130, im Mittel 129,5 Secunden.

$$\text{Es ist } \frac{374,5}{129,5} = 2,891.$$

Der bei diesen Versuchen benutzte Gypscylinder war über Schwefelsäure, ohne Anwendung von Wärme, getrocknet worden. Er wurde nun während 24 Stunden bei 60° C. getrocknet, damit entschieden werden könne, ob die Porosität

hierdurch geändert wird. Das Verhältniß der Durchgangszeiten für Wasserstoff und für Luft wurde nun für den schwächeren Druck wie 1 zu 2,788 und für den stärkeren Druck wie 1 zu 2,744 gefunden.

Es zeigt sich bei diesen Versuchen mit Gyps eine beträchtliche Abweichung von dem theoretischen Diffusions-Verhältniß für Wasserstoff und Luft, welches wie 1 zu 3,80 ist. Das gefundene Verhältniß scheint nach dem der Transpirations-Zeiten für diese Gase hinzuneigen, welches wie 1 zu 2,04 ist. Bei einem von Bunsen erwähnten Versuch war das Verhältniß der Durchgangszeiten für Wasserstoff und Sauerstoff, die unter schwachem Druck durch in der Hitze getrockneten Gyps gingen, sogar nur wie 1 zu 2,73; der Gyps war hier wohl weniger dicht als bei den von mir ausgeführten Versuchen.

Bei Platten aus gegossenem Gyps scheint der Durchgang der Gase *unter Druck* ein gemischtes Phänomen zu sein — bis zu einem gewissen Grade Molecular-Diffusion in einen leeren Raum, wie es bei der Graphitplatte der Fall ist, aber vorzugsweise Capillar-Transpiration von Gas in Masse.

Das Diffusiometer wurde nun mit einer 2,2 Millimeter dicken Platte von unglasirtem Porcellan (s. g. Biscuit) geschlossen. Bei Versuchen, wo der Druck constant 100 Millimeter Quecksilberhöhe betrug und das Volum des eintretenden Gases 40 Theilstrichen des Diffusiometers entsprach, wurde die Zeit für Luft = 1210, für Wasserstoff = 321 Secunden gefunden.

$$\text{Es ist } \frac{1210}{321} = 3,769.$$

Ferner wurde die Zeit, für einen im Anfang 736 und am Ende 685 Millimeter (29 bis 27 Zoll) Quecksilberhöhe betragenden Druck, für Luft = 685 und 684, im Mittel 684,5

Secunden gefunden, und für Wasserstoff 183, 183 und 184, im Mittel 183,3 Secunden.

$$\text{Es ist } \frac{684,5}{183,5} = 3,754.$$

Diese Masse aus unglasirtem Irdenzeug war offenbar von viel dichter Textur, als gegossener Gyps, und die mit ihr gefundenen Zahlen ergeben ein Verhältnifs, welches weniger durch Capillar-Transpiration beeinflusst ist. Dasselbe nähert sich in der That dem theoretischen Molecularverhältnifs, 1 zu 3,80, bis auf etwa 1 pC. Solches unglasirtes Irdenzeug steht somit dem Graphit für solche Versuche nur wenig nach, was deshalb von Wichtigkeit ist, weil der letztere nicht leicht zu erhalten und nicht so zu Röhren und anderen passenden Formen verarbeitet werden kann, wie der plastische Thon.

Es ergibt sich weiter, dafs der Betrag des durch die Graphitplatte gehenden Gases dem Druck sehr nahe proportional ist. Der Widerstand wurde dadurch vergrößert, dafs die Platte dicker, nämlich 2 Millimeter dick, genommen wurde; für Wasserstoff und für Luft wurden die Zeiten beobachtet, welche unter constant gehaltenem Druck von 50 und von 100 Millimeter Quecksilberhöhe dafür nöthig waren, dafs Gas in einer 10 Millimeter-Theilstrichen auf der Diffusiomerröhre entsprechenden Menge eintrat.

	Secunden	Verhältnifs
Luft unter 100 ^{mm} Druck	1925	1
Luft unter 50 ^{mm} Druck	3880	2,015
Wasserstoff unter 100 ^{mm} Druck	497	1
Wasserstoff unter 50 ^{mm} Druck	1022	2,056.

Für den auf die Hälfte verringerten Druck ergibt sich eine doppelt so große oder etwas größere Durchgangszeit. Liefse man den Druck größer sein, so würde sich wahr-

scheinlich das Durchgangsverhältniß noch genauer dem Druck entsprechend ergeben.

Das Verhältniß zwischen den für die beiden Gase in den letzten Versuchen gefundenen Durchgangszeiten mag auch hier bemerkt werden, da die Beobachtungen unter ähnlichen Umständen, was Druck und Temperatur betrifft, angestellt sind.

Bar. 760 ^{mm}	Bei 50 ^{mm} Druck
Temp. 12,9° C.	
Luft	3880
Wasserstoff	$\frac{1022}{3880} = 3,796.$
Bar. 760 ^{mm}	Bei 100 ^{mm} Druck
Temp. 12,9° C.	
Luft	1925
Wasserstoff	$\frac{497}{1925} = 3,878.$

Die Beobachtung wurde wiederholt für einen Druck von 100 Millimeter Quecksilberhöhe, bei einem Barometerstand von 754^{mm} und einem Thermometerstand von 10° C. :

Luft	1920
Wasserstoff	$\frac{498}{1920} = 3,855.$

Die Geschwindigkeit des Wasserstoffs ergibt sich hieraus, wie gewöhnlich, nahezu 3,8mal so groß als die der

Luft. Es ist $\frac{1}{\sqrt{0,06926}} = 3,7994.$

Zu derselben Zeit, wie die vorhergehende Versuchsreihe, wurde auch ein Versuch angestellt mit einer Mischung von 95 Wasserstoff und 5 Luft, welcher ein unvorhergesehenes, zu ausgedehnten weiteren Untersuchungen führendes Resultat ergab. Bekanntlich ist die Zeit, in welcher eine solche Mischung durch eine Oeffnung in dünner Platte ausströmt, der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewicht der Mischung proportional und somit nahezu dem arithmetischen Mittel für die zwei Gase, wenn sie einzeln ausströmen. Aber bei der Transpiration durch ein Capillarrohr braucht eine Mischung

von 95 Wasserstoff und 5 Luft eine beträchtlich längere Zeit als die Gase, wenn sie einzeln transpiriren. In der That verzögern 5 pC. Luft die Transpiration von Wasserstoff nahezu um eben so viel, als 20 pC. Luft die Effusion von Wasserstoff verzögern würden *). Nun aber geht die fragliche Mischung durch die Graphitplatte in 527,5 Secunden, während das berechnete Mittel der Zeiten für die beiden Gase 562,1 Secunden ist. Die Mischung ging somit weder in der Effusionszeit noch in einer längeren Zeit, wie es bei der Capillar-Transpiration der Fall sein würde, hindurch, sondern, was merkwürdig genug ist, in einer Zeit, welche beträchtlich kürzer ist als die beiden genannten Zeiten. Für das durchgegangene Gas ergab sich bei der Analyse, *dafs seine Zusammensetzung eine abgeänderte geworden war*. Es enthielt mehr Wasserstoff und weniger Luft als die ursprüngliche Mischung. Deshalb ging es mit vergrößerter Geschwindigkeit hindurch. Weitere Betrachtung ergab, *dafs eine solche Scheidung gemischter Gase sich als eine Folgerung daraus, dafs die Bewegung eine moleculare ist, ableitet*. Jedes Gas wird durch seine eigene Molecularkraft in Bewegung gesetzt, welche, wie wir gesehen haben, fähig ist, Wasserstoff etwa 3,8mal so rasch als Luft die Graphitplatte durchdringen zu lassen.

Jedes Gas mag durch eine Graphitplatte in einen leeren Raum mit derselben relativen Geschwindigkeit gehen, mit welcher es in ein anderes Gas diffundirt, aber es bleibt fraglich, ob diese Durchgangs- und Diffusions-Geschwindigkeiten absolut ebensowohl als relativ dieselben sind. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, liefs ich Wasserstoff und Luft zuerst durch eine Graphitplatte in einen leeren Raum gehen und dann durch dieselbe Graphitplatte gegenseitig in einander

*) Philosophical Transactions f. 1846, 628.

diffundiren; die Platte war eine kreisrunde Scheibe von 22 Millimeter Durchmesser und 1 Millimeter Dicke. Die Quecksilbersäule in dem barometrischen Diffusiometer fiel von 762 auf 685 Millimeter (30 engl. Zoll auf 27) bei dem Versuch mit Luft in 878 und bei dem Versuch mit Wasserstoff in 233 Sekunden :

$$\begin{array}{lcl} \text{Luft} & . & . & . & . & \frac{878}{233} = 3,768. \\ \text{Wasserstoff} & . & . & . & . & \end{array}$$

Das Gasvolum, welches diese Wirkung hervorbrachte, wurde durch die Calibrirung der Röhre = 8,85 Cubikcentimeter gefunden. Es traten also 1,22 Cubikcentimeter von dem Wasserstoff in das Diffusiometer in 60 Sekunden oder 1 Minute ein. Aber der Druck, unter welchem das Wasserstoffgas eintrat, war das Mittel zwischen 762 und 685 Millimeter, oder 723,5 Millimeter; während der Druck der ganzen Atmosphäre (die bei dem Versuch stattfindende Barometerhöhe) = 765 Millimeter war. Das Gasvolum ist somit im Verhältnifs von 723,5 zu 765 zu vergrößern, um die ganze Wirkung für den leeren Raum zu geben; es wird zu 1,289 Cubikcentimeter für 1 Minute.

Als das Diffusiometer mit Wasserstoffgas gefüllt wurde und man das Gas in Luft diffundiren liefs, zeigte sich ein ziemlich gleichförmiges Steigen des Quecksilbers während der ersten fünf Minuten; es betrug nämlich 15,5 Millimeter-Scalentheile in den ersten zwei Minuten, 7 in der dritten, 7,5 in der vierten und 7 in der fünften Minute, im Ganzen 37 Scalentheile in fünf Minuten. Aber da bei der Diffusion 1 Luft als eintretend in die Röhre für 3,8 Wasserstoff, welche austreten, anzunehmen ist, so betrug die Menge des diffundirenden Wasserstoffs mehr als 37 Scalentheile und zwar um $\frac{1}{3,8}$ dieser Menge, d. i. um nahezu 10 Scalentheile mehr. Also diffundirten 47 Scalentheile Wasserstoff in Luft inner-

halb 5 Minuten. Diese 47 Scalentheile betragen, nach der Calibrirung der Röhre, 6,215 Cubikcentimeter. Ein Fünftel dieser Menge, d. i. 1,243 Cubikcentimeter, diffundirte in 1 Minute. Das Gesamteresultat ist, dass in 1 Minute die durch die Graphitplatte gehende Wasserstoffmenge

1,289 Cubikcentimeter bei Durchgang nach dem Vacuum,

1,243 Cubikcentimeter bei der Diffusion in Luft

betrug. Diese Zahlen zeigen eine grofse Annäherung an die Gleichheit für die Durchgangsgeschwindigkeiten bei dem Eintreten in ein Vacuum und bei der Diffusion in ein anderes Gas für dieselbe poröse Scheidewand. Bei der Diffusion scheint die Geschwindigkeit um ein Geringes kleiner zu sein; aber diefs ist zu erwarten, da die Diffusions-Geschwindigkeit gewifs etwas zu klein bestimmt ist, denn die Anfangsdiffusion, oder selbst die Diffusion in der ersten Minute, mufs offenbar etwas gröfser sein als sie im Durchschnitt der ersten fünf Minuten ist, welche wir, um für sie den Ausdruck zu gewinnen, genommen haben, da der Wasserstoff nothwendig in abnehmender Progression diffundirt, oder langsamer in dem Mafse als Luft in das Diffusiometer getreten ist. Streng genommen ist es die anfängliche Diffusions-Geschwindigkeit (die der ersten Secunde, wenn man sie bestimmen könnte), welche mit der Geschwindigkeit des Durchgangs nach einem leeren Raum hin zu vergleichen wäre.

Letzlich kann wenig Zweifel darüber bleiben, dass der Durchgang durch die Graphitplatte in einen leeren Raum und die Diffusion durch dieselbe Platte in ein anderes Gas auf derselben dem Gasmolecul wesentlich zukommenden Beweglichkeit beruhen. Sie sind die Aeuferung dieser Bewegung unter verschiedenen Umständen. Bei der gegenseitigen Diffusion bewegen sich die beiden Gase gleichzeitig durch die Durchgangsöffnungen in entgegengesetzten Richtungen, jedes Gas unter dem Einfluss der ihm wesentlich zukommenden

Kraft; während, wenn Gas auf der einen Seite der Platte und ein leerer Raum auf der anderen ist, ein einzelnes Gas in nur Einer Richtung sich bewegt. Der letztere Fall läßt sich dem ersteren unter der Annahme an die Seite stellen, stellen, daß der leere Raum als ein unendlich leichtes Gas vorstellend gedacht wird. Es wird somit keine irrige Vorstellung einschließen, wenn von den beiden Bewegungen der Gas-Diffusion — der Diffusion von Gas in Gas (gegenseitiger Diffusion) in einen Falle und der Diffusion von Gas in einen leeren Raum (einseitiger Diffusion) im anderen Falle — gesprochen wird. Die wesentliche Molecular-Beweglichkeit mag auch richtig bezeichnet werden als die Diffusibilität oder die Diffusionskraft der Gase.

Die Diffusions-Beweglichkeit der Gas-Molecule ist eine wesentliche Grundeigenschaft der Materie, und der Ursprung mancher anderer. Man hat gesagt, daß das Diffusibilitäts-Verhältniß jedes Gases durch das specifische Gewicht desselben bedingt sei, da der Beobachtung zufolge die Diffusions-Geschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewicht des Gases umgekehrt proportional ist. Dieß ist richtig, aber nicht in dem Sinne, daß die Diffusibilität durch das specifische Gewicht bestimmt oder *verursacht* wird. Die physikalische Grundlage ist die Molecular-Beweglichkeit. Der Grad der Bewegung, welchen das Molecule besitzt, bestimmt das Volum, welches das Gas annimmt, und ist offenbar eine, wenn nicht die einzige, das eigenthümliche specifische Gewicht des Gases bedingende Ursache. Wäre es möglich, die Molecular-Bewegung eines Gases dauernd zu vergrößern, so würde sein specifisches Gewicht abgeändert und es selbst würde zu einem leichteren Gas. In Beziehung zu der Dichtigkeit steht auch das Aequivalentgewicht eines gasförmigen Elements, gemäß der Lehre von der Gleichheit der sich verbindenden Volume.

*Diffusion gemischter Gase in einen leeren Raum mit
partialer Scheidung — Atmolyse.*

Sauerstoff und Wasserstoff. — Ein Diffusiometer von derselben Construction, wie oben (vgl. S. 9 f. und Fig. 3) beschrieben wurde, mit einer Graphitplatte von 1 Millimeter Dicke, wurde nun angewendet. Die obere Fläche der Platte liefs ich durch einen Strom von gemischtem Gas, welcher von einem Gasometer ausging, bestreichen, wobei für das überschüssige Gas, wie gewöhnlich, durch eine offene Austrittsröhre das Entweichen in die Atmosphäre ermöglicht war. Der Durchgang des Gases durch die Graphitplatte wurde dadurch veranlaßt, dafs das eine Quecksilbersäule enthaltende Diffusiometer aus der Wanne, in der es stand, in die Höhe gehoben wurde, so dafs ein theilweise leerer Raum in dem oberen Theil der Röhre hervorgebracht wurde. Sorge wird dafür getragen, dafs alles Gas, was vor dem Beginn des Versuchs noch in dem oberen Theil der Diffusiometerröhre vorhanden ist, dieselbe Zusammensetzung wie das nachher zum Eintreten gebrachte Gas habe, so dafs im Anfang das Gas zu beiden Seiten der Graphitplatte gleiche Zusammensetzung besitze. Die Höhe der Quecksilbersäule, welche ein Mafs für die Kraft abgiebt mit welcher das Diffusiometer Gas einsaugt, wird in der Art constant erhalten, dafs die Röhre in der Quecksilberwanne in dem Verhältnifs, als Gas eintritt und das Quecksilber sinkt, höher gehoben wird. Das Diffusiometer hängt, wie bei früheren Versuchen, von der Decke des Zimmers an einer Schnur herab, welche über eine Rolle geht und in angemessener Weise mit Gegengewichten versehen ist.

Das für die jetzt zu besprechenden Diffusionsversuche angewendete Gasgemisch bestand aus nahezu gleichen Volumen Sauerstoff und Wasserstoff. Zunächst wurde beob-

achtet, wie verschiedene Druckkräfte auf den Betrag der hervorgebrachten Scheidung einwirken. Die folgende Zusammenstellung läßt ersehen, daß in dem Maße, wie der Druck oder die Saugkraft größer ist, der Betrag der Scheidung wächst. Bei diesen Versuchen war der Stand des Barometers 759 Millimeter, der des Thermometers 18,3⁰ C.

Diffusion in einen theilweise leeren Raum.

	O	H
Zusammensetzung der ursprüngl. Mischung in 100 Th.	49,3	50,7
Diffundirt unter 100 Millim. Druck	47,0	53,0
" " 400 " "	37,5	62,5
" " 673 " " *)	26,4	73,6
" " 747 " " **)	22,8	77,2.

*) Im Mittel von 635 bis 710 Millim. Druck. — **) Im Mittel von 736 bis 759 Millim. Druck.

Bei dem letzten Versuch, oder dem mit dem größten Druck, wurde der Sauerstoffgehalt des der Diffusion unterworfenen Gases auf 22,8 pC. verringert und der Wasserstoffgehalt auf 77,2 pC. gesteigert. Die in der Mischung befindlichen Gase scheinen ihren Weg durch die Graphitplatte unabhängig von einander zu nehmen und jedes dem ihm eigenthümlichen Diffusions-Verhältniß zu gehorchen.

Aber nur wenn die Gase nach einem vollständig leeren Raume gesaugt werden, erreicht die Scheidung ihr Maximum und wird der ganze Unterschied zwischen den beiden Gasen eigenthümlichen Diffusibilitäten zur Wirkung gebracht. Die Ursache ist, daß, so lange die ursprüngliche Mischung sich auf beiden Seiten der Platte und mit gleicher Spannkraft befindet, die Gase nicht in Ruhe sind, sondern Diffusion eben so thätig durch die Platte in entgegengesetzten Richtungen vor sich geht, wie wenn die Gase verschieden oder die Spannkräfte auf beiden Seiten der Platte ungleich wären. Diefs ist eine Bedingung der molecularen Beweglichkeit der Gase (vgl. S. 4). Nehmen wir nun an, die Spannkräfte

differiren nur um 100 Millimeter Quecksilberhöhe, wie wenn das Gas über der Platte eine Spannkraft von 759 Millimeter und das unter der Platte eine Spannkraft von 659 Millimeter hat (welche Umstände die des ersten Versuchs in der vorhergehenden Zusammenstellung sind), dann werden nur 100 Volume von 759 der Mischung der Scheidung unterworfen. Aber bei dem Durchgang dieser 100 Volume durch die Platte werden sie von 659 Volumen unveränderter Gasmischung begleitet. Die letzteren 659 Volume werden durch ein gleiches Volum unveränderter Gasmischung ersetzt, das von unten diffundirt, so daß die Volumverhältnisse durch diesen Theil des molecularen Austausches nicht gestört werden.

Der Betrag der Scheidung, welche in der Art zu erreichen ist, daß man eine Gasmischung durch Druck durch eine poröse Scheidewand gehen läßt, ist somit dem Druck, d. i. der Differenz der Spannkräfte auf beiden Seiten der Scheidewand, proportional.

Sauerstoff und Stickstoff. — Die Scheidung der in der Atmosphäre enthaltenen Gase, indem man sie durch die Graphitplatte gehen läßt, bietet ein besonderes Interesse.

Bei einem Versuche, welcher in ähnlicher Weise wie der zuletzt beschriebene angestellt wurde, liefs ich atmosphärische Luft über die obere Fläche einer Graphitplatte von 2 Millimeter Dicke streichen. Das in den leeren Raum eindringende Gas enthielt, wie sich erwarten liefs, das leichtere und diffusibelere Gas in gröfser gewordener Menge. Es enthielt, nach Liebig's Verfahren mittelst Pyrogallussäure und Kali untersucht, 20 pC. Sauerstoff und 80 pC. Stickstoff. Es hatte also eine Vergröfserung des Stickstoffgehaltes um 1 pC. stattgefunden, denn Luft, die um der Vergleichung willen zu derselben Zeit und in gleicher Weise analysirt wurde, ergab 21,03 pC. Sauerstoff und 78,97 pC. Stickstoff.

Es ließe sich mit Grund aus dem letzten Versuche schließen, daß, wenn man reines Wasserstoffgas in dem Diffusiometer durch eine poröse Platte, in die Atmosphäre diffundiren läßt, die in das Diffusiometer eintretende Luft eine Abänderung ihrer Zusammensetzung erleiden müsse. Eine Diffusion von Wasserstoff durch eine Graphitplatte wurde unterbrochen, bevor sie vollständig geworden war. Die eingetretene Luft ergab 19,77 pC. Sauerstoff und 80,23 pC. Stickstoff, also eine Zunahme des Stickstoffgehalts um 1,23 pC.

Während für die Luft, welche unter Druck durch die Graphitplatte geht, der Stickstoffgehalt vergrößert und der Sauerstoffgehalt verkleinert wird, muß die entgegengesetzte Wirkung stattfinden für die rückbleibende Luft. Aber das letztere Resultat der Atmolyse läßt sich nicht ohne eine Abänderung des Verfahrens zur Anschauung bringen.

In der Absicht, eine Vergrößerung des Sauerstoffgehaltes zu bewirken, wurde ein Luftvolum in einem über Quecksilber aufgehängten Gefäß abgesperrt; diese Luft liefs man durch eine 2 Millimeter dicke Graphitplatte mit einem leeren Raume communiciren, welcher mittelst einer Luftpumpe unterhalten wurde; während des ganzen Versuchs stand das Quecksilber in einer mit diesem leeren Raum verbundenen Röhre nur um 1 Zoll niedriger als in dem Barometer.

Das Gefäß, welches die zu atmolysirende Luft enthielt, bestand aus einem an beiden Enden offenen und etwa 400 Millimeter (15,75 engl. Zoll) hohen Cylinder. Das obere Ende war durch eine aufgekittete dicke Platte von Gutta-Percha verschlossen. Durch diese Platte ging ein weites Glasrohr, welches etwa noch 1 Zoll in das Gefäß hineinragte. An die letztere Röhre war die Graphitscheibe befestigt, welche 27 Millimeter (1,04 Zoll engl.) im Durchmesser hatte und groß genug war, das untere Ende des Glasrohres, an

welches sie angekittet war, zu verschließen. Das andere oder obere Ende desselben Rohres wurde mit einem Kork und einer engeren Glasröhre versehen und in Verbindung mit einer grossen Glasglocke gesetzt, die auf dem Teller der Luftpumpe stand.

Der Durchgang des Gases hatte nur langsam statt, in Folge der ungewöhnlichen Dicke der Graphitplatte; es dauerte 3 Stunden, bis die Hälfte des ursprünglich in dem Gefäß enthaltenen Luftvolums weggesaugt war. Die in dem Gefäß rückbleibende Luft wurde in einer Reihe von Versuchen untersucht, bei welchen das ursprüngliche Volum auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ verringert war.

Die bei Verringerung des Luftvolums auf die Hälfte rückbleibende Luft ergab in 2 Versuchen 21,4 und 21,57 pC. Sauerstoff, während die atmosphärische Luft bei der Untersuchung nach demselben Verfahren 21 pC. ergab.

Als das ursprüngliche Luftvolum auf ein Viertel verringert war, ergab die rückbleibende Luft in zwei Versuchen 21,95 und 22,01 pC. Sauerstoff.

Als das ursprüngliche Luftvolum auf ein Achtel verringert war, ergab die rückbleibende Luft 22,54 pC. Sauerstoff; und als das ursprüngliche Luftvolum auf ein Sechszehntel verringert war, ergab die rückbleibende Luft 23,02 pC. Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt hatte sich in dem letzten Versuche, wo die Wirkung am Beträchtlichsten war, etwa um ein Zehntel vergrößert.

Vergleicht man die bei diesen Versuchen gefundenen Zahlen, so ergibt sich, daß bei einer Verringerung des ursprünglichen Luftvolums auf die Hälfte der Sauerstoffgehalt der rückbleibenden Luft etwa um $\frac{1}{2}$ pC. vergrößert ist; daß bei der Verringerung des noch rückbleibenden Luftvolums wiederum auf die Hälfte der Zuwachs des Sauerstoffgehalts wiederum $\frac{1}{2}$ pC. beträgt, und so fort; daß also der Zuwachs

im Sauerstoffgehalt nach einer arithmetischen Reihe vorschreitet, während das Luftvolum nach einer geometrischen Reihe, oder im Verhältniß der Potenzen der Zahl 2 abnimmt.

Verringerung von 1 Vol. Luft		Sauerstoff- gehalt	Zuwachs im Sauerstoffgehalt
auf 1	Vol.	21 pC.	0 pC.
" 0,5	"	21,48 "	0,48 "
" 0,25	"	21,98 "	0,98 "
" 0,125	"	22,54 "	1,54 "
" 0,0625	"	23,02 "	2,02 "

Die Dichtigkeiten des Sauerstoffs und des Stickstoffs kommen sich allzu nahe, als dafs erwartet werden könnte, es lasse sich nach diesem Verfahren eine beträchtliche Scheidung bewirken. Wird die Dichtigkeit des Sauerstoffs = 1 gesetzt, so ist die des Stickstoffs = 0,8785. Die Quadratwurzeln aus diesen Zahlen sind 1 und 0,9373, und sie verhalten sich umgekehrt wie die Diffusions-Geschwindigkeiten der beiden Gase; die Diffusionsgeschwindigkeit ist also, die für Sauerstoff = 1 gesetzt, für Stickstoff = 1,0669. Die Diffusions-Geschwindigkeit des Stickstoffs ist um etwa 6,7 pC. gröfser als die des Sauerstoffs. Also könnte durch einfache Diffusion eines ganzen Volums Luft der Theorie nach der Sauerstoffgehalt nur um 6,7 pC. vergrößert werden. Bei solchen Versuchen, wie die vorhergehenden, diffundirt nur etwa die Hälfte des Luftvolums, und somit ist möglicher Weise nur die Hälfte des angegebenen Betrags der Concentration des Sauerstoffs hervorzubringen. Etwa drei Viertel von dem theoretisch möglichen Betrag der Scheidung sind wirklich erreicht, obgleich der Apparat offenbar in der Beziehung unter ungünstigen Umständen functionirt, dafs die Luft innerhalb des Gefäßes in Ruhe ist.

Das Verfahren, durch Diffusion gemischte Gase zu scheiden, erinnert an die ursprüngliche Beobachtung von Döbereiner, dafs Wasserstoffgas aus einem über Wassers stehenden

Gefäß, welches einen Sprung hatte, austrat — eine Beobachtung, welche für immer in der Geschichte der Wissenschaft ihre Stelle als Ausgangspunkt für die experimentale Untersuchung der Diffusion der Gase einnehmen wird. Diese Beobachtung erwies sich als ein Beispiel von gegenseitiger Diffusion, insofern Luft in das Gefäß durch den Sprung zu derselben Zeit eintrat, in welcher Wasserstoff austrat, obgleich, wie Döbereiner die Erscheinung auffasste, sie mehr der einseitigen Diffusion oder dem Uebergang von Gas in nur Einer Richtung entspräche.

Die atmolytische Wirkung anderer, zu Versuchen über die Diffusion von Gasen geeigneter Platten, als der aus künstlich zubereitetem Graphit, wurde nun untersucht.

Das oben beschriebene barometrische Diffusiometer wurde mittelst einer 4 Millimeter dicken Platte von rothem unglasirtem Irdenzeug geschlossen, welche an das Glas mittelst eines Harzkitts befestigt wurde. Wie bei den Versuchen mit der Graphitplatte liefs man trockene Luft über die obere Fläche streichen. Die Luft, welche eintrat, während die Quecksilbersäule von 340 Millimeter auf 200 Millimeter fiel, ergab 79,45 pC. Stickstoff an der Stelle von 79. Als in der Röhre eine Quecksilbersäule von 508 Millimeter constant erhalten wurde, enthielt die eingetretene Luft 79,72 pC. Stickstoff, und als die Quecksilbersäule von 761 Millimeter, der ganzen Barometerhöhe, innerhalb 7 Minuten auf 679 Millimeter fiel, enthielt die eingetretene Luft 80,21 pC. Stickstoff. Diefs ist ein erheblicher Betrag von Scheidung, der 1 pC. übersteigt, während die Zeit beträchtlich viel kürzer war als bei den Versuchen mit Graphit. Der Thermometerstand war 19,5° C.

Auch bei Anwendung einer Platte von Gyps (Stuck), von 10 Millimeter Dicke, wurde der Stickstoffgehalt vergrößert, wenn auch nicht so beträchtlich wie mit unglasirtem Irden-

zeug. Während der Normalgehalt der atmosphärischen Luft an Stickstoff zu 78,99 pC. beobachtet wurde, enthielt die in das Diffusiometer gesaugte Luft, bei einer Höhe der Quecksilbersäule

von 330 bis 200 Millimeter	79,26 pC. Stickstoff.
„ 508 Millimeter	79,32 „ „
„ 761 bis 685 Millimeter	79,53 „ „
„ 761 bis 685 Millimeter	79,69 „ „

Dafs eine Scheidung stattfand, tritt in hinlänglich bestimmter Weise hervor, und ist, wenn man die vergleichungsweise lockere Textur der Gypsplatte berücksichtigt, gewifs merkwürdig. Das Gas trat bei den zwei letzten Versuchen in etwa 1 Minute ein, was — wenn man den Vorgang mit dem bei dem unmittelbar vorhergehenden Versuch stattgefundenen vergleicht, wo der Druck geringer und der Durchgang des Gases entsprechend langsamer war — als ein zu rascher Durchgang, bei welchem sich keine vergrößerte Scheidung erwarten liefse, erscheinen möchte. Bei allen solchen sehr porösen Platten ist zu besorgen, dafs eine grofse Menge der Gasmischung in der Art der Capillar-Transpiration hindurchgehe, bei welcher keine Scheidung statt hat.

Es läfst sich schliesen, dafs alle porösen Massen, wie locker auch ihre Textur sei, einige Wirkung bezüglich der Scheidung gemischter Gase, welche sich durch sie unter Druck bewegen, ausüben. Die in einen Raum durch eine Wand von Backsteinen oder durch einen Mörtelbewurf hindurchdringende Luft wird also um einen gewissen kleinen Betrag reicher an Stickstoff sein, als die äufsere Atmosphäre.

Der Röhren-Atmolysator.

Bei der Anwendung der Diffusion durch eine poröse Scheidewand zur Trennung gemischter Gase ist es für ein practisches analytisches Verfahren wünschenswerth, dafs der

Durchgang rascher erfolge, als dies bei der Anwendung von Graphitplatten und anderen Diffusionsplatten von kleineren Dimensionen möglich ist, und ferner, daß man den Proceß

einen stetig sich fortsetzenden sein lassen könne. Beide Zwecke werden in beträchtlichem Grade erreicht durch Benutzung eines Rohrs von porösem Irdenzeug. Nichts hat sich gefunden, was besser entsprochen hätte, als die Anwendung des langen Rohrs einer holländischen Tabakspfeife als poröser Röhre. Ein Rohr von dieser Art, etwa 2 Fuß lang und von 2,5 Millimeter innerem Durchmesser, wird mittelst durchbohrter Korke innerhalb einer Glas- oder Metallröhre, die um einige Zoll kürzer ist und etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser hat (*e* in Fig. 8) wie bei der Construction eines Liebig'schen Kühlapparates befestigt. Eine zweite dünne Röhre (*v*) wird in den einen dieser Korke eingesetzt und gestattet, den ringförmigen Raum mit dem Vacuum einer Luftpumpe communiciren zu lassen. Die äußere Fläche der Korke und diejenigen Theile des

Fig. 8.

Pfeifenrohrs, welche aus der umgebenden Röhre herausragen, sind mit einem harzartigen Firnis zu bekleiden, um sie für Luft undurchdringlich zu machen. Wenn nun ein gutes Vacuum auf der anderen Seite der Röhre *v* mittelst einer Luftpumpe hervorgebracht ist und unterhalten wird, läßt man die Gasmischung durch die Thonröhre hindurch gehen. Mehr oder weniger Gas dringt durch die porösen Wandungen der Röhre, während ein Theil vorwärts strömt und aus dem anderen Ende der Thonröhre entweicht, wo er aufgefangen werden kann. Der Gasstrom vermindert sich in dem Maße als er vorwärts schreitet, wie ein Fluß der in einem Wasser durchlassenden Bette fließt. Der specifisch leichtere und diffusibelere Bestandtheil der Gasmischung wird vorwaltend in den leeren Raum gesaugt, wobei der specifisch schwerere Bestandtheil in angereicherter Menge zurückbleibt und durch die Ausgangsöffnung der Thonröhre entweicht. Je langsamer die Gasmischung durch diese Röhre bewegt wird, um so größer ist der relative Betrag des in den leeren Raum eintretenden leichteren Gases und um so beträchtlicher ist die Concentration des schwereren Gases. Die Strömungs-Geschwindigkeit der Gasmischung kann man nach Belieben größer oder kleiner sein lassen, entweder indem man das Gas unter regulirtem Druck aus einem Gasometer ausfließen, oder indem man es unter solchem Druck in einen Gasrecipienten einsaugen läßt.

Um die Wirkung eines mehr oder weniger raschen Durchgangs durch den Röhren-Atmolytator zu beobachten, wurde der den Anstoß gebende Druck in der Art abgeändert, daß dasselbe Volum, $\frac{1}{2}$ Liter, atmosphärischer Luft in verschiedenen Zeiten durch den Apparat geleitet und aufgesammelt wurde. Das speciell für diese Versuche angewendete Thonrohr war keine Pfeifenröhre, sondern ein weites unglasirtes Rohr, etwa 431 Millimeter (17 Zoll engl.) lang und

von 19 Millimeter (0,75 Zoll) innerem Durchmesser. Es war erforderlich, ein so weites Rohr in eine vertikale Stellung zu bringen, die Luft oben eintreten zu lassen und am unteren Ende des Rohres abzusaugen. Der Sauerstoffgehalt in dem aufgesammelten $\frac{1}{2}$ Liter Luft war, wenn dasselbe aufgesammelt wurde :

		Versuch 1	Versuch 2	Im Mittel
in	1 Minute	21,00		
"	13 "	22,88	22,25	22,29
"	76 "	22,77	23,02	22,89
"	120 "	23,25	23,22	23,23
"	304 "	23,54	23,51	23,53.

Es zeigt sich, daß der Sauerstoffgehalt der durch das Rohr gegangenen Luft mit der Langsamkeit des Durchgangs durch das Rohr zunimmt. Die Menge Luft, welche in das mittelst der Luftpumpe hervorgebrachte Vacuum gesaugt wird, muß bei verlängerter Zeit sehr beträchtlich sein, aber die Steigerung des Sauerstoffgehalts ergibt sich nur gering.

Da die vorstehenden Versuche unter Anwendung eines porösen Rohres angestellt waren, welches sich als weit und von beträchtlicher Capacität im Verhältniß zu seiner inneren Fläche betrachten läßt, so wurde der Versuch dahin abgeändert, daß an der Stelle jenes Rohres ein etwa achtmal so langes, sehr enges und deshalb nur geringe innere Capacität besitzendes Rohr angewendet wurde. Dieser zweite Atmolyrator war zusammengesetzt aus 12 gewöhnlichen Tabakspfeifen-Röhren, deren jede etwa 10 Zoll lang war und 1,9 Millimeter inneren Durchmesser besaß; die Röhren waren mittelst aus vulkanisiertem Caoutchouc bestehender Verbindungsstücke zu einem einzigen Rohre vereinigt. Die Beweglichkeit an den Verbindungsstücken gestattete, daß das Rohr zusammengefaltet und in einen Glaszylinder gebracht werden konnte, aus welchem sich die Luft auspumpen ließ. Man ließ dann Luft unter dem Druck von einigen Zoll Wasser

durch diesen Atmolysator gehen. Der Apparat schien dann den besten Erfolg zu geben, wenn die am Ausgangsende austretende Luft etwa $\frac{1}{4}$ Liter in der Stunde betrug. In einem Volum von 268 Cubikcentimetern, welches innerhalb einer Stunde hindurchgegangen war, wurden 24,37 pC. Sauerstoff gefunden. Der Strom wurde dann noch mehr verlangsamt, so daß nur 108 Cubikcentimeter Gas in der Stunde hindurchgingen und aufgesammelt wurden, aber mit nur wenig weiterer Steigerung des Sauerstoffgehalts. Das Resultat bietet indessen insofern Interesse, als es die beträchtlichste Vergrößerung des Sauerstoffgehaltes, welche bis jetzt mittelst eines derartigen Apparates erhalten wurde, ausweist. Die aufgesammelte Luft enthielt 24,52 pC. Sauerstoff und 75,48 pC. Stickstoff; der Zuwachs im Sauerstoffgehalt ist 3,5 pC., oder 16,7 Th. Sauerstoff auf 100 Th. Sauerstoff, die in der Luft ursprünglich enthalten waren.

Mit der zuerst beschriebenen 24 Zoll langen einzelnen Pfeifenröhre wurde der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft, wenn 1 Liter in einer Stunde durch den Apparat ging, um etwa 2 pC. vergrößert. Für 450 Cubikcentimeter, welche in dieser Zeit aufgesammelt wurden, ergab sich die Zusammensetzung zu 23,12 pC. Sauerstoff und 76,88 pC. Stickstoff. Etwa 9 Liter wurden während dieser Zeit in das Vacuum gesaugt.

Die Scheidung der in der Atmosphäre enthaltenen Gase ist für das, was der Atmolysator zu leisten vermag, eine schwere Probe, da die specifischen Gewichte dieser Gase unter einander nur wenig verschieden sind. Aber für Gase, deren specifische Gewichte in höherem Grade verschieden sind, kann der Betrag der Scheidung sehr bedeutend werden.

Mehrere Versuche wurden ausgeführt mit einer Mischung gleicher Volume Sauerstoff und Wasserstoff, welche durch das einzelne, 24 Zoll lange Atmolysator-Rohr geleitet wurde.

1. Von dieser Mischung traten bei einem Versuche 7,5 Liter in das Rohr ein und 0,45 Liter wurden aufgesammelt. Das Gas, welches vor dem Eintreten in das Rohr 50 pC. Sauerstoff und 50 pC. Wasserstoff enthalten hatte, enthielt nach dem Austreten 92,78 pC. Sauerstoff und 7,22 pC. Wasserstoff.

2. Bei einem andern ähnlichen Versuche traten in der Zeit von zwei Stunden 14 Liter der Gasmischung in das Rohr ein und 0,45 Liter wurden ausgegeben. Das Gas, welches vor dem Eintreten in das Rohr 50 pC. Sauerstoff und 50 pC. Wasserstoff enthielt, ergab nach dem Austreten 95 pC. Sauerstoff und 5 pC. Wasserstoff; der Wasserstoffgehalt war von 50 auf 5 pC. verringert.

3. Bei einem Versuch mit Knallgas, aus 1 Vol. Sauerstoff auf 2 Vol. Wasserstoff bestehend, wurden bei einem Versuche in einer Stunde 9 Liter in den Apparat eintreten gelassen und 0,45 Liter aufgesammelt. Die Gasmischung, welche also vor dem Eintreten in den Atmolysator 33,33 pC. Sauerstoff und 66,66 Wasserstoff enthielt, ergab nach dem Austreten aus demselben 90,7 pC. Sauerstoff und 9,3 pC. Wasserstoff.

Das Resultat solcher Versuche ist in die Augen fallend, sofern das Gas nach dem Durchgang durch das poröse Rohr nicht mehr explodirbar ist und eine Kerze in ihm wie in reinem Sauerstoff brennt. Eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff explodirt nicht, so lange der Wasserstoffgehalt unterhalb 11 pC. ist.

Um die Analogie der Diffusion in einen leeren Raum mit der Diffusion in Luft zu zeigen, wurde nun die äußere Glasröhre des Diffusionsapparates hinweggenommen und die poröse Röhre desselben direct der atmosphärischen Luft dargeboten. Eine Mischung aus gleichen Volumen Sauerstoff und Wasserstoff wurde nun mit derselben Geschwindigkeit,

wie in Versuch 1, hindurchtreten gelassen. Das der Atmolyse unterworfen gewesene und aufgesammelte Gas ergab die folgende Zusammensetzung :

Sauerstoff	51,75
Wasserstoff	5,47
Stickstoff	42,78
	<hr/>
	100,00,

welche sich auch in folgender Weise geben läßt :

Sauerstoff	40,38
Wasserstoff	5,47
Atmosphärische Luft	54,15
	<hr/>
	100,00.

Hier ist eine ähnliche Anreicherung des Sauerstoffgehaltes der Gasmischung zu beobachten, wie sie im Versuch 1 sich ergab; aber das aufgesammelte Gas ist nun durch atmosphärische Luft, welche durch Diffusion eintrat, verdünnt. Bei dem letztbeschriebenen Experiment übt offenbar die äußere Luft dieselbe Wirkung aus, welche das durch die Luftpumpe hervorgebrachte Vacuum bei den vorher beschriebenen Versuchen ausübte.

Zwischendiffusion von Gasen. — Gegenseitige Diffusion.

Die Construction des Diffusiometers ist durch Bunsen wesentlich verbessert worden, durch die Anbringung einer Vorrichtung um das Rohr in dem Quecksilbertroge zu heben und zu senken; aber die Gypsmaße, welche in seinem Apparat die poröse Platte bildete, war allzu voluminös und sie löst sich, wenn unter Anwendung von Hitze getrocknet, leicht von den Wandungen der Glasröhre ab. Der genannte ausgezeichnete Forscher beharrt jedoch nicht länger auf der für Wasserstoff erhaltenen Zahl 3,4, welche so stark von der theoretisch sich berechnenden abweicht. Es ist in der That merkwürdig, daß meine vor langer Zeit angestellten Ver-

suche für Wasserstoff im Allgemeinen eher über als unter der theoretisch sich für dieses Gas berechnenden Zahl,

$$\frac{1}{\sqrt{0,06926}} = 3,7994, \text{ liegenden Zahlen ergaben. Lässt man}$$

die poröse Scheidewand aus Gyps bestehen, so betragen die darin befindlichen Hohlräume etwa $\frac{1}{4}$ des ganzen Volums und üben einen merklichen Einfluss auf das in Frage stehende Verhältniss aus, je nachdem man ihre Räumlichkeit der des Instrumentes zurechnet oder nicht. Versuche, deren Anfang dahin gesetzt wurde, wenn diese Hohlräume, ebenso wie das Diffusiometerrohr, mit Wasserstoff gefüllt waren, ergaben unter Anwendung einer aus Gypsstück bestehenden, 12 Millimeter dicken und ohne Anwendung von Wärme getrockneten Platte jetzt die Zahlen 3,783; 3,8 und 3,739, wenn das Volum der Hohlräume des Gypsstücks sowohl dem Luft- als dem Wasserstoffvolum, welche diffundirten, zugerechnet wurde; und 3,931; 3,949 und 3,883, wenn jenes Volum den letzteren nicht zugerechnet wurde. Da andererseits die Graphitplatte sehr dünn und das Volum der Poren allzu unbedeutend ist um in Betracht gezogen zu werden, so sind die mit derselben erhaltenen Resultate nicht mit der gleichen Unsicherheit behaftet. Bei Anwendung einer 2 Millimeter dicken Graphitplatte ergab sich für die Diffusion von Wasserstoff in Luft die Zahl 3,876, während die theoretische 3,8 ist, und für die Diffusion von Wasserstoff in Sauerstoff die Zahl 4,124, während die theoretische 4 ist. Bei Anwendung einer Graphitplatte von 1 Millimeter Dicke ergab sich für die Diffusion von Wasserstoff in Luft die Zahl 3,993; und bei Anwendung einer Graphitplatte von 0,5 Millimeter Dicke erhob sich die für die Diffusion von Wasserstoff in Luft gefundene Zahl auf 3,984; 4,068 und 4,067. Eine eben so beträchtliche Abweichung von der theoretisch sich berechnenden Zahl wurde beobachtet, wenn Wasserstoff in Sauerstoff oder in Kohlensäure, statt in atmo-

sphärische Luft, diffundirte. Alle diese Versuche wurden mit trockenen Gasen und über Quecksilber ausgeführt. Es ergibt sich, daß die Zahlen dann mit der Theorie am Annäherndsten übereinstimmen, wenn die Graphitplatte dick ist und die Diffusion somit nur langsam vor sich geht. Wenn die Diffusion sehr rasch ist, wie dies bei Anwendung dünner Platten eintritt, so kann sich etwas wie eine Strömung innerhalb der Kanäle des Graphits bilden, welche in der Richtung des Wasserstoffgases vor sich geht und in Massen etwas Luft oder von dem schwereren Gas, welches es auch sei, zurücktreibt. Ich kann nur in dieser Weise das schwache Uebergewicht erklären, welches das leichtere und raschere Gas nach meinen Versuchen stets bei der Diffusion durch eine poröse Scheidewand erlangt.

Zwischendiffusion von Gasen ohne Anwesenheit einer porösen Scheidewand.

Die relative Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Gase diffundiren, wird durch das Diffusiometer angegeben, aber die absolute Geschwindigkeit der Molecular-Bewegung kann nicht mittelst desselben Instrumentes festgestellt werden. Für diesen Zweck erscheint es als erforderlich, daß man ein Gas in Luft durch eine weite Oeffnung diffundiren läßt.

In neueren Versuchen, die ich angestellt habe, liefs ich ein schweres Gas, Kohlensäure, durch Diffusion in eine cylindrische Luftsäule emporsteigen, ähnlich wie ich in meinen früheren Versuchen über die Diffusion von Flüssigkeiten eine Salzlösung in eine überstehende Wassersäule emporsteigen liefs. Diese Methode, die Gasdiffusion zu untersuchen, scheint beträchtliche Genauigkeit zuzulassen und verdient weiter verfolgt zu werden. Ein Glaseylinder von 0,57 Meter (22,44 Zoll engl.) Höhe enthielt in einer Reihe von Versuchen (die

Temperatur war 16° C.) bei dem Anfang eines jeden in dem unteren Zehntel seines Volums Kohlensäure und in den oberen neun Zehnteln Luft. Nach Verlauf einer gewissen Anzahl Minuten wurde das oberste Zehntel des Volums aus dem Ende des Cylinders abgezogen und auf Kohlensäure untersucht. Bevor die Kohlensäure oben auftrat, war sie eine Strecke von 0,513 Meter, also von etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Meter, aufgestiegen oder durch diese Distanz diffundirt. Die nach Verlauf von 5 Minuten in dieser Art gefundene Kohlensäure betrug in zwei Versuchen 0,4 und 0,32 pC.; die nach Verlauf von 7 Minuten gefundene 1,02 und 0,90, im Mittel 0,96 pC. Die Wirkung der Diffusion ist nun deutlich erkennbar und man kann sagen, daß 1 pC. Kohlensäure sich durch eine Distanz von $\frac{1}{2}$ Meter in 7 Minuten durch Diffusion verbreitet hat.

Ein Theil der Kohlensäure ist somit durch Diffusion mit einer mittleren Geschwindigkeit von 73 Millimeter in der Minute gewandert. Es mag hinzugefügt werden, daß für Wasserstoff die Geschwindigkeit, mit welcher er in Luft, die in demselben cylindrischen Gefäße enthalten war, abwärts diffundirte, zu 350 Millimeter für die Minute gefunden wurde, oder etwa fünfmal so groß als die, mit welcher Kohlensäure aufwärts diffundirte. Bei diesen Versuchen war der Glas-cylinder lose mit Baumwolle angefüllt, um die Wirkung von Strömungen in der Luftsäule zu vermeiden; aber diese Vorsichtsmaßregel wurde als unnöthig befunden, da ähnliche Resultate später, ohne daß Baumwolle angewendet wurde, sich ergaben. Zur Darlegung, wie regelmäßige Resultate erhalten wurden, will ich diese Angaben vervollständigen durch die Mittheilung der Kohlensäuremengen, die nach Verlauf verschiedener Zeiten in der bereits besprochenen obersten Schichte gefunden wurden; diese Kohlensäuremenge betrug

42 Graham, über die Molecular-Beweglichkeit der Gase.

		Versuch 1	Versuch 2	Im Mittel
nach	5 Minuten	0,4	0,32	0,36
"	7 "	1,02	0,90	0,96
"	10 "	1,47	1,56	1,51
"	15 "	1,70	1,68	1,69
"	20 "	2,41	2,69	2,55
"	40 "	5,60	5,15	5,37
"	80 "	8,68	8,82	8,75.

In 80 Minuten war die Kohlensäuremenge auf 8,75 pC. gestiegen, während 10 pC. die Menge sind, welche der vollständig eingetretenen Wirkung der Diffusion entsprechen würde.

Dieselbe innere Bewegung muß stets die Oberhand haben in der atmosphärischen Luft, und mit selbst noch größerer Geschwindigkeit, im Verhältniß von 1 zu 1,176, den relativen Diffusionszahlen für Kohlensäure und Luft. Es ist gewiß merkwürdig, daß in vollkommen ruhiger Luft die Molecule derselben von selbst ihre Stelle wechseln und nach jeder Richtung hin sich innerhalb 5 oder 6 Minuten auf eine Strecke von $\frac{1}{2}$ Meter bewegen müssen. Die Molecule des Wasserstoffgases verbreiten sich auf einen Abstand von 1 Meter in je 1 Minute. Eine solche Molecular-Bewegung mag ein Wirkungsmittel von beträchtlicher Kraft abgeben für die Verbreitung von Wärme durch ein Gasvolum. Auf ihr scheint die rasche Verbreitung der Wärme in Wasserstoff, dem diffusibelsten aller Gase, zu beruhen.