12. Zur Gasdiffusion; von M. Toepler.

Wenn in einen mit Gas erfüllten Raum durch eine Wandöffnung ein zweites Gas unter Ausschluss aerostatischer Druckdifferenzen nur infolge der Diffusion einströmt, so erfährt das Gesamtgewicht des Gasinhaltes eine continuirliche Veränderung, welche, wenn sie in geeigneter Weise untersucht wird, zum Studium der Diffusionsgesetze etc. benutzt werden kann. Ein zu diesem Zwecke besonders geeignetes Hilfsmittel ist gegenwärtig durch die *Drucklibelle* geboten, welche sich schon in einer Reihe von physikalischen Anwendungen¹⁾ bewährt hat. Mit diesem Instrumente lässt sich in der That der zeitliche Verlauf von Diffusionsprocessen bequem und sicher verfolgen, wie an einigen hierüber angestellten Versuchen im Nachfolgenden gezeigt werden soll.

Der angewandte Apparat unterschied sich nur wenig von dem zur Gasdichtenbestimmung von mir benutzten, wie er l. c.²⁾ beschrieben ist (vgl. auch Fig. 1 daselbst). In Bezug auf Einzelheiten muss ich auf jene Notiz und vor allem auf die zuletzt citirten Abhandlungen meines Vaters zurückweisen. Um aber eine leichte Orientirung zu ermöglichen, füge ich auch hier eine schematische Figur (in schiefer Projection) bei.

Die Libelle (Xylolfaden in geknicktem Glasrohre) befand sich wieder auf dem früher³⁾ genau beschriebenen, in der beigegebenen Figur nur (im Durchschnitte) angedeuteten Libellenprober; die Elevationsschraube *s*⁴⁾ gab also nach früheren

1) A. Toepler u. R. Hennig, Berl. Akad. Ber. 15. März 1888 u. Wied. Ann. **34**. p. 790. 1888; R. Hennig, Wied. Ann. **50**. p. 485. 1893; A. Toepler, Wied. Ann. **56**. p. 609. 1895, **57**. p. 324. 1896; M. Toepler, Wied. Ann. **57**. p. 311 u. p. 472. 1896.

2) M. Toepler, Wied. Ann. **57**. p. 311. 1896.

3) A. Toepler, Wied. Ann. **56**. p. 611. 1895.

4) Die Einrichtung der Schraube *s*, welche in den citirten Abhandlungen nicht näher beschrieben ist, kann aus dem oben angegebenen Schema im Durchschnitte erschen werden. Das obere Kugelgelenk ist mittels eines Einschnittes in der Kugel, in welchen ein cylindrischer

Bestimmungen für einen Trommeltheil (gleich $\frac{1}{300}$ Umdrehung) eine Winkeldrehung der Libelle um φ gleich 0,000002526. An die Libelle schloss sich wieder das genau horizontale Capillarensystem an; der Umschalter u wurde hier nur zur bequemen Feststellung einiger nebensächlicher Werthe benutzt; während der Diffusionsbeobachtung war die Libelle stets direct (nicht über Kreuz) mit den Capillaren c_1 und c_2 verbunden. Durch h_1 wurde wieder das zu untersuchende trockene Gas von K_1 aus zugeführt zur Füllung des verticalen, cylindrischen Druckrohres R_1 ; (das entsprechende Rohr R_2 an der Capillaren c_2 , welches bei der Gasdichtenbestimmung mit Zimmerluft gefüllt war, war ganz fortgelassen; c_2 endigte frei bei f_2). Im Gegensatze zu der früheren Anordnung war hier das Rohr R_1

oben¹⁾ *horizontal eben abgeschnitten und offen*. Dieses „Diffusionsrohr“ stand ganz frei und unverhüllt; das horizontale Capillarensystem und die (wieder in einem Wasserbade befindliche) Libelle dagegen waren sorgfältig in Baumwolle gepackt. Bei den geringen Schwankungen der Zimmertemperatur (diese bewegte sich in den Beobachtungsstunden nur zwischen 18° und 19° C.) ist anzunehmen, dass der ganze Apparat eine hinreichend constante Temperatur besass.

Jede Diffusionsbeobachtung wurde folgendermaassen ausgeführt. Zunächst liess ich das getrocknete Gas in das verti-

Stift genau passend eingreift, an der Drehung um die Spindelaxe gehindert. Das untere Kugelgelenk ist mit der Schraubenmutter, welche zugleich die Ablesetrommel trägt, fest verbunden.

1) Bei Untersuchung von Gasen leichter als Luft war das Rohr R_1 selbstverständlich senkrecht nach unten gerichtet.

cale Diffusionsrohr R_1 langsam einströmen, während die Libelle ausgeschaltet war. Durch Drehung des Hahnes h_1 wurde (wie früher) die Gaszufuhr abgeschnitten und zugleich das Diffusionsrohr mit der Libelle verbunden. Dann wurde durch Rückdrehen des Hahnes h_1 von neuem Gas in das Diffusionsrohr gelassen, hierauf wieder die Libelle eingeschaltet, u. s. f. bis der Ausschlag der Libelle einen Grenzwert erreicht, welcher der *völligen Füllung* des Diffusionsrohres mit dem zu untersuchenden Gase entsprach. Nun wurde zum letzten Mal Gas eingeleitet und dann in einem abgelesenen Zeitmomente (Nullpunkt der Zeitählung) endgültig die Libelle mit dem Diffusionsrohre verbunden.

Bei fortschreitender Diffusion am freien Ende von R_1 wird jetzt der dem aerostatischen Drucke der Gassäule im Diffusionsrohre das Gleichgewicht haltende Libellenausschlag erst rasch dann immer langsamer kleiner werden wollen.¹⁾ Das hieraus folgende Bestreben der beiden Oberflächenmenisken der Libellenflüssigkeit (deren einer bei M mit Mikroskop und Fadenkreuz beobachtet wird) ihren Stand zu ändern, wurde aber beständig mittels der Elevationsschraube s compensirt; die beobachtete Xylolkuppe, d. h. die Stelle der grössten horizontalen Ausbauchung des Meniskenbildes, wurde andauernd in unmittelbarster Nähe der Visirlinie des Fadenkreuzes gehalten. Insbesondere wurde die Compensation so geleitet, dass nach Ablauf je einer Zeitminute die Xylolkuppe immer wieder *genau* vor dem Fadenkreuze stand; die in diesem Augenblicke vorhandene Stellung der compensirenden Elevationsschraube wurde abgelesen, dann weiter compensirt, so dass nach Ablauf der nächsten Minute eine neue Ablesung erfolgen konnte. Die Differenzen je zweier so einander folgenden Ablesungen will ich mit D bezeichnen.²⁾

1) Die gleichzeitige Diffusion in den *horizontalen* Capillarenstücken beiderseits h_1 , deren Länge in unserem Falle je mehr als 80 cm betrug, hat auf den Libellenstand keinen Einfluss; die Länge der Capillarenstücke ist natürlich so zu wählen, dass der fortschreitende Gasaustausch in ihnen erst nach beendigter Diffusionsbeobachtung das Rohr R_1 oder die Libellenschenkel erreicht.

2) Die Compensation in der beschriebenen Weise durchzuführen ist nicht schwer, wenn man, wie es bei den weiterbin mitgetheilten Be-

Beim Beginn jedes Diffusionsversuches, wo das Druckrohr noch vollkommen mit Gas gefüllt ist, gilt natürlich dieselbe Gleichgewichtsbedingung, wie sie früher für Gasdichtebestimmungen (vergl. l. c. Gleichung 3) angegeben ist.

Es ist also

$$\frac{H(s_g - s_e)b}{(1 + \alpha t)b_0} = F \cdot \lambda \cdot \sigma \cdot \varphi \cdot \frac{\Delta z}{2}.$$

Hierin bedeutet:

H die Höhe des Diffusionsrohres zwischen dem oberen freien Ende und dem horizontalen Capillarsystem unten,

s_g das spec. Gewicht (bei 0° und 76 cm Barometerdruck des untersuchten Gases im Diffusionsrohre,

s_e das spec. Gewicht der (feuchten) Zimmerluft,

t die beiden Gasen gemeinsame Temperatur nach Celsius,

α ist gleich $\frac{1}{272.5}$,

b bedeutet den mittleren (reduc.) Barometerstand während des Diffusionsversuches,

b_0 den Barometerstand von 76 cm Quecksilber,

F einen von eins nur wenig verschiedenen Correctionsfactor (wegen des Einflusses der Oberflächenspannung der Libelle),

λ den Horizontalabstand beider Kuppen der Libellenflüssigkeit,

σ das spec. Gewicht der letzteren bei der λ -Bestimmung,

$\Delta z/2$ die zur Compensation des einseitigen Libellenausschlages erforderliche Anzahl von Schraubentheilen.

φ ist der Factor, welcher die letzteren Ablesungen auf Bogenmaass reducirt (in unserem Falle $\varphi = 0,000002526$).

Zu bemerken ist wieder¹⁾, dass das Product $\lambda \cdot \sigma$ von der Temperatur des Libellenfadens unabhängig und für längere Zeiträume als constant anzusehen ist:

obachtungen stets geschah, nicht auf die Xylolkuppe selbst, sondern auf ihren ersten Beugungstreifen visirt. Ist der Querschnitt des Libellenrohres klein gegen den des Diffusionsrohres, so könnte man noch bequemer so verfahren, dass man die Elevationsschraube s je um gleiche (kleine) Winkel dreht und die Zeitintervalle beobachtet zwischen je zwei einander folgenden Durchgängen der Xylolkuppe durch die Visirlinie; die angegebenen Formeln wären mit nur unwesentlichen Aenderungen auch hier anzuwenden.

1) Wied. Ann. 56. p. 617. 1895.

Nennt man G das Gewicht (in Grammen) der ursprünglich (bei vollkommener Füllung) im Druckrohre vorhandenen Gasmenge, q den Querschnitt dieses Rohres in qcm, so kann man obige Gleichung auch schreiben

$$\frac{G}{q} \cdot \frac{s_g - s_e}{s_g} = F \cdot \lambda \cdot \sigma \cdot \varphi \cdot \frac{\Delta z}{2}$$

Nun diffundirt allmählich Gas in den freien Raum hinaus und Luft in das Diffusionsrohr hinein. Nach τ Sekunden sei in ihm noch Rg Gas vorhanden. Hat das Druckrohr überall gleichen Querschnitt (was bei den Versuchen hinreichend erfüllt war) so ist der von dem Gasreste auf die Libelle ausgeübte ärostatistische Druck *unabhängig* von der Vertheilung des Gases im Druckrohre, und die Gleichgewichtsbedingung lautet immer noch wie oben, nur dass R für G einzusetzen ist und der Werth des Ausschlages Δz kleiner geworden ist.

Für die um eine Minute spätere Zeit τ_1 gilt genau das Nämliche; der Gasrest möge R_1 Gramm wiegen, der Ausschlag sei Δz_1 .

Bezeichnet man die in der Zeit τ bis τ_1 aus dem Rohre hinausdiffundirte Gasmenge mit ΔS und erinnert sich, dass die Differenz zweier einander folgenden Libellenausschläge (d. h. $\Delta z / 2 - \Delta z_1 / 2$) schon oben mit D bezeichnet wurde¹⁾ so erhält man

$$(1) \quad \Delta S = R - R_1 = q \cdot \frac{s_g}{s_g - s_e} \cdot F \cdot \lambda \cdot \sigma \cdot \varphi \cdot D$$

D ist also (unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen) der in der Zeit τ bis τ_1 diffundirten Gasmenge proportional.

Unter Zugrundelegung der bekannten Differentialgleichung

$$\frac{du}{d\tau} = k \cdot \frac{d^2 u}{dx^2}$$

1) Die Relation Gleichung (1) gilt aber nur, wenn die Aenderung des Kuppenstandes infolge von Temperaturänderungen der (in einem Wasserbade befindlichen) Libelle hinreichend klein ist, während jeder einzelnen Beobachtungsreihe. Dieser störende Einfluss wächst mit der Fadenlänge und ist bei einer solchen von 10 cm, wie ich sie benutzte, schon recht bedeutend, lässt sich aber leicht in Rechnung ziehen (bei kürzeren Fäden würde dagegen die Inconstanz von F störend werden können). Bei den mitgetheilten Versuchen konnte die Libellentemperatur als hinreichend constant angesehen werden.

worin k die sogenannte Diffusionsconstante bedeutet, erhält man nach den Rechnungen von Stefan¹⁾ für die gesammte Gasmenge S , die aus einem offenen, unendlich langen, mit Gas anfangs ganz gefüllten, cylindrischen Rohre von Beginn der Diffusion bis zur Zeit τ hindusdiffundirte folgenden Ausdruck:

$$S = 2 c_0 q \sqrt{\frac{k \tau}{\pi}}$$

Hierin bedeutet

c_0 die Concentration des Gases zu Beginn der Diffusion, in unserem Falle das Gewicht eines ccm des Gases in Grammen, τ die Zeit in Secunden,

k die Diffusionsconstante, d. h. die bei der Concentrationsdifferenz 1 im Abstände eines Centimeters durch den Querschnitt ein qcm diffundirende Gasmenge in Grammen,

π die Ludolf'sche Zahl,

q wie oben den Querschnitt des Diffusionsrohres in qcm.

Ein ebensolcher Ausdruck gilt dann für die bis zur Zeit τ_1 diffundirte gesammte Gasmenge.

Bezeichnet ΔS wieder wie oben die in der Zeit τ bis τ_1 Sec. nach Beginn der Diffusion ins Freie diffundirende Gasmenge, so gilt also

$$(2) \quad \Delta S = 2 c_0 q \sqrt{\frac{k}{\pi}} \left\{ \sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau} \right\}$$

Combinirt man Gleichung (1) und (2) und berücksichtigt, dass c_0 gleich

$$\frac{s_g}{1 + a t} \frac{b}{b_0}$$

ist, so folgt unmittelbar die einfache Relation

$$(3) \quad \frac{2(s_g - s_e)}{F \cdot \lambda \cdot \sigma \cdot \varphi(1 + a t)} \cdot \frac{b}{b_0} \cdot \sqrt{\frac{k}{\pi}} = \frac{D}{\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau}}$$

t und b sind hierbei während einer Beobachtungsreihe als constant anzusehen. Nach den Untersuchungen von A. v. Obermayer²⁾ und K. Waitz³⁾ ist k nicht ganz unabhängig von

1) Stefan, Wiener Berichte. 79. p. 177. Vergl. auch Wüllner, Experimentalphysik. 1. p. 452. 1895.

2) A. v. Obermayer, Wien. Akad. Ber. 85. p. 147 u. 749. 1882. u. 87. p. 188. 1883.

3) K. Waitz, Wied. Ann. 17. p. 201. 1882.

der verfloßenen Diffusionszeit, jedoch sind die Unterschiede so klein, dass für kürzere Zeitintervalle $\sqrt{k}$ als constant anzusehen ist. F ist innerhalb recht weiter Grenzen constant¹⁾, also lässt sich für kürzere Beobachtungsdauer Gleichung (3) schreiben

$$(4) \quad \frac{D}{\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau}} = \text{const.}$$

Beobachtungen.

Obgleich nach Gleichung (3) die Diffusionsconstante berechnet werden kann, liessen es die sorgfältigen Arbeiten von J. Loschmidt und A. v. Obermayer²⁾ ausgeschlossen erscheinen, ohne umfangreiche Untersuchung über den Werth des Factors F für die Diffusionsconstante genauere *Absolutwerthe* zu erhalten, als sie von jenen Beobachtern gefunden wurden.

Sicher ist aber F unter den von mir benutzten Verhältnissen hinreichend constant, so dass einer Prüfung von Gleichung (4) nichts im Wege stand; hierfür genügt es dann, trockene Gase von dem Grade der Reinheit, wie sie die üblichen Darstellungsweisen ohne weiteres geben, zu benutzen.

Die wenn auch geringe Inconstanz von k fordert eine Beschränkung der Beobachtungen auf kürzere Zeiträume; es genügte daher, die Diffusionsrohre 60 bis 70 cm lang zu wählen; dann kann innerhalb der Versuchsfehlergrenzen das Rohr z. B. für Kohlensäurediffusion bis zu mehr als 10 Minuten Diffusionsdauer als unendlich lang, wie es die Theorie eigentlich fordert, angesehen werden.

Zunächst liess sich mit der angewandten Versuchsanordnung sehr leicht die Unabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Grösse des Rohrquerschnittes³⁾ zeigen durch successive Anwendung verschieden weiter Diffusionsrohre R_1 . Gleichung (4) werden die beobachteten Werthe von D (nach

1) Vgl. Wied. Ann. 57. p. 324. 1896.

2) J. Loschmidt, Wien. Akad. Ber. 61. p. 367; 62. p. 468. 1870; A. v. Obermayer, Wien. Akad. Ber. 81. p. 1102. 1880; 85. p. 147 u. 749; 1882; 87. p. 188. 1883. Betreffend weiter hier zu erwähnender Abhandlungen vgl. Winkelmann, Lehrb. d. Physik. 1. p. 667. 1891.

3) Innerhalb viel engerer Grenzen für die Rohrweite ist dies schon von Obermayer geschehen, vgl. Wien. Akad. Ber. 87. p. 190. 1883.

obiger Bemerkung) nur etwa für die ersten zehn Minuten erfüllen können (das diffundirende Gas war hier Kohlensäure); je nach gleichen Diffusionszeiten müssen die D -Werthe aller Rohre aber auch noch weiterhin untereinander gleich bleiben, wenn, wie bei meinen Versuchen, die Höhe der Diffusionsrohre nahe die gleiche ist; die Ablesungen konnten also zu vorliegendem speciellen Zwecke längere Zeit fortgesetzt werden.

Waren mit einem Diffusionsrohre mehrere Versuchsreihen gemacht worden, so steht in der nachfolgenden Tabelle einfach das arithmetische Mittel der Ablesungen; die Anzahl der Versuche ist in der ersten Zeile angegeben.

Anzahl der Versuche	2	1	2	3	1
Querschnitt d. Diff.-Rohre in qcm	6,998	0,419	0,159	0,0733	0,00876
mittlere Temperatur in Celsius	18,7	18,2	18,05	18,2	18,7
Werth von $\lambda \cdot \sigma$	8,68	8,85	8,86	8,85	8,51
Luftfeuchtigkeit	66%	73%	71%	73%	60%
red. Barometerstand	75,64	75,53	75,70	75,53	75,6
Zeit in Sec.	Ablesungsdifferenzen D				
60					
120	40,6	39,7	—	44,2	—
180	32,5	33,1	32,3	33,4	30,8
240	24,7	28,0	29,0	27,2	22,0
300	21,3	26,0	24,3	25,4	26,9
360	20,6	22,6	24,1	22,7	—
420	20,0	21,6	19,8	21,3	18,7
480	19,9	19,6	20,1	21,6	—
540	18,8	19,6	19,5	18,6	21,2
600	17,0	18,0	18,6	18,2	—
660	15,2	17,7	17,1	16,7	15,0
720	15,1	15,8	16,1	16,7	—
780	15,1	15,8	16,4	15,4	18,0
840	13,1	15,7	14,4	14,9	—
900	13,1	15,0	14,8	14,9	14,1
960	13,3	14,0	14,0	14,1	—
1020	12,8	13,9	13,8	14,1	—
1080	12,9	12,4	13,9	13,2	—
1140	12,0	13,1	13,6	12,2	—
1200	11,7	13,0	13,4	11,8	—

Die D -Werthe aller Columnen sind in der That trotz der *grossen* Verschiedenheit der Rohrquerschnitte untereinander fast gleich (wobei die Umrechnung auf gleiches $\lambda \cdot \sigma$ etc.

wenig Einfluss hat). Bedenkt man, dass ein Theilstrich in all' diesen Beobachtungen einer diffundirten Gassäule von nur etwa $\frac{1}{25}$ cm Höhe entspricht, und dass also z. B. bei dem engsten Rohre ein Theilstrich anzeigt, dass 0,0008 mg Kohlensäure ins Freie diffundirt sind, so wird man die auftretenden Abweichungen erklärlich finden, besonders da es an den Beobachtungstagen nicht absolut windstill war.¹⁾ Immerhin erhält man auch hier bei Berechnung der rechten Seite von Gleichung (4) recht constante Werthe als Controle.

An einem ganz windstillen Tage wurde weiter durch Diffusion von Ammoniak die Gleichung (4) geprüft.

Die Zimmertemperatur schwankte am Beobachtungstage nur zwischen $18,3^{\circ}$ und $18,7^{\circ}$, der Barometerstand betrug (unred.) 76,03 cm, die Luftfeuchtigkeit 72 Proc., $\lambda \cdot \sigma$ betrug 8,365 g/cm². Die Zahlen der folgenden Tabelle sind arithmetische Mittel aus den Ablesungen der ausgeführten fünf Beobachtungsreihen; der Querschnitt des für alle Beobachtungsätze benutzten Diffusionsrohres war 0,1590 qcm.

τ (Zeit in Sec.)	D beobachtet	$\frac{D}{\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau}}$	D berechnet
60			
120	40,76	12,70	43,51
180	32,46	13,19	33,38
240	27,26	13,13	28,14
300	24,74	13,53	24,80
360	22,34	13,51	22,42
420	21,04	13,84	20,61
480	19,18	13,56	19,18
540	18,36	13,82	18,02
600	17,44	13,87	17,04

Berechnet man $D/\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau}$, so erhält man die dritte Kolumne; diese zeigt in der That recht constante Werthe.

1) Bei der Asymmetrie der benutzten Versuchsanordnung waren schon kleine Luftdruckschwankungen *sehr* störend. Vgl. Wied. Ann. 57. p. 474. 1896. Auch hätte für exacte Messungen der Diffusion aus sehr engen Druckrohren das gesammte Volumen des unteren horizontalen Röhrensystemes (zwischen Druckrohr und Libellenflüssigkeit) *möglichst* klein gewählt werden müssen, da sonst die Volumänderung desselben bei kleinen Temperaturschwankungen durch Hin- und Herschieben des Gasfadens im Diffusionsrohre einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Ablesungen hat; dasselbe gilt für Barometerschwankungen.

Aus dem Mittel 13,56 dieser Werthe (gebildet mit Ausnahme des ersten, aus leicht ersichtlichen Gründen zu kleinen Werthes) ist dann *rückwärts* D berechnet; die vierte Columnne enthält die betreffenden Werthe. Die Uebereinstimmung zwischen erster und dritter Columnne ist in Anbetracht der Inconstanz von k völlig befriedigend zu nennen.¹⁾

Ebensogute Uebereinstimmung zeigten auch mit Wasserstoff ausgeführte Diffusionsversuche.

Die Versuche zeigen, dass die Drucklibelle ein geeignetes Hilfsmittel sein wird, die von A. v. Obermayer und Anderen angegebene Inconstanz der aus der oben angeführten Differentialgleichung definirten Grösse k zu untersuchen. Leider bin ich selbst in nächster Zeit an der Ausführung derartiger Versuche verhindert und muss mich daher einstweilen mit der Mittheilung der oben angegebenen, etwas rohen Beobachtungen begnügen.

Dresden, den 6. Mai 1896.

1) Dass die Zahlenwerthe von D für die Diffusion von Ammoniak einerseits, von Kohlensäure in Luft andererseits unter sonst gleichen Bedingungen in der That nahezu *gleich* sein müssen, was zunächst auffallen könnte, folgt aus Gleichung (3) in Verbindung mit der bekannten Loschmidt'schen Formel $k\sqrt{d \cdot d_1} = \text{const.}$ (wo d und d_1 die Dichten zweier beliebiger diffundirender Gase bedeuten).