X. Ueber Thermodiffusion von Gasen; von W. Feddersen in Leipzig.

Theoretische Betrachtungen hatten Carl Neumann¹⁾ gelegentlich darauf geführt, daß, wenn eine endliche Portion eines in einer unendlich langen (oder in sich selbst zurückkehrenden) Röhre eingeschlossenen Gases sich in einem anderen Dichtigkeitszustande befindet als das übrige Gas, eine an den beiden Enden dieser Portion künstlich erzeugte Temperaturdifferenz eine continuirliche Bewegung in dem ganzen unendlichen Gascylinder nach einer bestimmten Richtung hervorbringen muß und zwar im Sinne von der kalten zur warmen Endfläche durch das betrachtete endliche Stück, wenn sich das Gas in diesem in dem Zustande der Verdichtung befindet.

Den Anforderungen der Theorie habe ich in dem Experimente auf einfache Weise entsprochen. Schon im Anfange d. J. (1872) habe ich gefunden, daß der Versuch jene Theorie bestätigt, indem sich ausnahmslos der erwartete Sinn der Bewegung erkennen liefs. Die Versuche gestatteten jedoch nicht, theils weil sie im Wesentlichen nur qualitativ angestellt waren, um im Allgemeinen die Thatsache zu constatiren, theils wegen, wie es scheint, mannigfacher störender, indess nicht weiter ermittelter Einwirkungen, bestimmte Gesetze aufzustellen. Ich glaubte daher eine Veröffentlichung verschieben zu müssen, bis es mir zu gelegener Zeit gelingen würde, exactere Data zu liefern. Die im Septemberhefte 1872 der *Archives de Genève* p. 10 u. 11 veröffentlichten Resultate einer Untersuchung von Hrn. Louis Dufour veranlassen mich indess schon jetzt, obgleich ich nur wenige und eigentlich nur qualitative Resultate liefern kann, dasjenige zu publiciren, was ich bisher gefunden habe, weil meine Beobachtungen das

1) Berichte der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften Sitzung vom 15. Februar 1872.

Umgekehrte von dem sind, was Dufour beobachtet hat, und mit den seinigen im Einklange stehen.

Meine Versuche sind in der Weise angestellt, daß eine pulverförmige Substanz in eine Glasröhre fest hineingestopft wurde, so daß sie darin einen unbeweglichen Pfropf bildete. Diese Röhre wurde horizontal aufgestellt und die Enden derselben, welche über den Pfropf hinausragten an jeder Seite luftdicht durch Kautschuk mit einem anderen horizontalen Glasrohr verbunden, welches durch einen Flüssigkeitstropfen an irgend einer Stelle in seinem Innern abgesperrt war. Auf diese Weise mußte jede Verschiebung der in dem mittleren Röhrenstück enthaltenen Luftsäule die beiden absperrenden Flüssigkeitstropfen in demselben Sinne verschieben. Nun wurde das eine Ende des Pfropfes einer constanten Wärmequelle ausgesetzt, das andere aber kalt gelassen oder künstlich erkältet. Dann zeigte sich ausnahmslos eine langsame Verschiebung der Luftsäule in der Richtung durch den Pfropf vom kalten zum warmen Ende, bald rascher, bald langsamer, bald an der einen Seite stärker, bald an der anderen.

Platinschwamm war der erste Körper, mit dem ich Versuche machte, in der Erwartung, daß bei der großen Absorptionsfähigkeit desselben, namentlich für Sauerstoffgas, hier vor Allem eine Wirkung wahrzunehmen seyn würde. In einer ca. $3\frac{1}{2}$ mm weiten Röhre wurde auf eine Länge von etwa 60 mm Platinschwamm hineingedrückt, welcher 2 Tage zuvor geglüht war. Als ich das Ende der vorläufig nur an der erwärmten Seite angebrachten Ansatzröhre durch einen Quecksilbertropfen im Innern abspernte, zeigte sich in der That ein beständiges Zurückschieben des Tropfens, allein nur bei starker Erhitzung der einen Seite in bedeutenderem Grade. Der Quecksilbertropfen war bei der Kleinheit der ausgelösten Druckkräfte offenbar zu träge. Ich nahm statt des Quecksilbers Schwefelsäurehydrat als Sperrflüssigkeit und sofort trat schon bei einer Temperaturdifferenz von 10° (Temperatur des Zimmers) und 100° die erwartete Bewegung in auffallender Weise auf. Als

Beispiel sey von verschiedenen Versuchen nur angeführt, daß sich der Tropfen in 8 Stunden Beobachtungszeit einmal um 195^{mm} vom erwärteten Ende entfernte. Innerhalb dieses ganzen Zeitintervalls war die Bewegung indess verschieden rasch. — In einem anderen Beispiel, wo der Platinschwamm frisch ausgeglüht war, fand eine noch raschere Bewegung statt. Indess war die Verschiebung des abschließenden Tropfens immer noch eine langsame, wobei Temperaturänderungen des (allerdings ungeheizten) Zimmers oder Barometerschwankungen eine merkbare Wirkung hätten äußern können.

Ich nahm daher eine kürzere ca. 12½^{mm} weite Röhre, brachte in dieselbe einen Pfropf frisch ausgeglühten Platinschwammes von 31^{mm} Länge, und setzte an jedes Ende eine lange, 3½^{mm} weite, durch einen Schwefelsäuretropfen abgesperrte Glasröhre an. Das eine Ende des Pfropfes wurde einer Temperatur von etwa 200° ausgesetzt ¹⁾, während das andere der freien Abkühlung gegen die 8° warme Luft des ungeheizten Zimmers überlassen blieb. Wegen der großen Wärmeleitungsfähigkeit des Platinschwammes erhitze sich auch dies Ende nicht unbedeutend. Folgende waren die in den Ansatzröhren sämtlich in der Richtung von der kalten durch den Pfropf zur warmen Seite wahrgenommenen Verschiebungen.

Zeit	kalte Seite		warme Seite	
	beob.	berechnet für 10' Zeit	beob.	berechnet für 10' Zeit
12 ^h 0' bis 12 ^h 10'	225 ^{mm}	225 ^{mm}	Röhre fehlt	—
12 10 „ 12 15	94	188	95 ^{mm}	190 ^{mm}
11 15 „ 12 25	Röhre fehlt	—	241	241
12 25 „ 12 30	105	210	95	190
12 30 „ 12 35	110	220	Röhre fehlt	—

Ansatzröhren abgenommen und nach anderthalb Stunden wieder angesetzt.

2 ^h bis 2 ^h 5'	73 ^{mm}	146 ^{mm}	49 ^{mm}	98 ^{mm}
2 5 „ 2 20	205	137	153	102
2 20 „ 2 30	151	151	112	112
2 30 „ 2 35	76	152	58	116

1) Vergl. weiterhin bei „Gyps“.

Nach der letzten Beobachtung wurde das umgebogene Ende der kalten Seite in Schwefelsäure gebracht. Als bald hörten die Verschiebungen auf, nachdem sich die Schwefelsäure in der Röhre um etwa 6^{mm} gehoben hatte; dieselbe blieb auf diesem Stande bis ich den Apparat nach einer Stunde auseinander nahm. Die Capillarerhebung der Schwefelsäure in der Röhre betrug noch kein Millimeter, so daß die durch die Temperaturverschiedenheiten an beiden Seiten des Pfropfes erzeugte Druckdifferenz wenigstens einer 5^{mm} hohen Säule von Schwefelsäurehydrat entsprach.

Palladiumschwamm. Mit demselben habe ich die meisten Versuche gemacht, indem ich denselben in eine Wasserstoffatmosphäre brachte, allein die am wenigsten regelmäßigen Resultate erzielt. Ich hatte ein besonderes Arrangement aus geraden und geblasenen T-Röhren getroffen, um in die Pfropfröhre, sowie in die Ansatzstücke Wasserstoffgas zu bringen. Stets zeigte sich beim Experimente eine Bewegung in dem erwarteten Sinne, indess von außerordentlicher Verschiedenheit. Vorzugsweise schien die große Veränderlichkeit der Absorption des Palladiums bei Temperaturschwankungen die besonderen Unregelmäßigkeiten hervorzurufen; dann war der sich bei Verdrängung der atmosphärischen Luft aus der Röhre durch Wasserstoff stets bildende Wasserdampf vielleicht eine fernere Ursache von Unregelmäßigkeiten. Der Sinn der Erscheinung wurde indess durch alles dies nicht alternirt.

Als Beispiel für die Bewegung mögen folgende Zahlen einer Beobachtung dienen, wo die Röhren 3½ bis 4^{mm} Durchmesser im Lichten hatten und beide Seiten durch einen Oeltropfen gesperrt waren.

Zeit	kalte Seite	warme Seite
9 ^h 5' bis 9 ^h 25'	130 ^{mm}	—
9 25 „ 9 35	155	190 ^{mm}
9 45 „ 9 50	45	Mündung ein Oelnapf berührend entwickelt schwach Blasen.

Es hat sich als in diesem Beispiel der Oeltropfen zwischen 9 Uhr 25 Minuten und 9 Uhr 35 Minuten auf der warmen Seite um 190^{mm} von der erhitzten Stelle entfernt, auf der kalten Seite dagegen um 155^{mm} dem kalten Palladiumende genähert.

Gyps. In einer etwa $12\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ im Lichten weiten Röhre befand sich ein 70^{mm} langer Gypspfropf, welcher nach dem Eingießen längere Zeit gelegen hatte und lufttrocken geworden war. Die Glasröhre wurde über dem einen Ende des Pfropfes mit Kupferblech umhüllt und durch eine darunter gestellte, schwach brennende Spirituslampe auf circa 200° erhitzt¹⁾, während aufgestellte Wände von Pappe die Bestimmung hatten, Störungen durch Luftzug möglichst abzuhalten. Das andere Ende des Pfropfes blieb der Einwirkung der Zimmertemperatur (8°) ausgesetzt und zeigte beim Anfühlen eine geringe Erwärmung. Bei Absperrung der $3\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ weiten Ansatzröhren durch Quecksilber zeigte sich auch nach 15 Stunden keine Bewegung. Als darauf Schwefelsäurehydrat zur Sperrflüssigkeit genommen wurde, erhielt ich in der Richtung von der kalten zur warmen Seite die Verschiebungen:

Zeit	kalte Seite		warme Seite	
	beob.	berechnet für 10' Zeit	beob.	berechnet für 10' Zeit
10 ^h 15' bis 10 ^h 45'	Röhre fehlt	—	60 ^{mm}	20,0 ^{mm}
10 45 " 11 30	" 52 ^{mm} "	—	87	19,3
11 30 " 12 15	" 52 ^{mm} "	11,5 ^{mm}	45	10,0
12 15 " 1 15	52	8,7	32	5,3
1 30 " 2 —	20	6,7	23	7,7

Der Anfangs in großer Menge, zuletzt nur sparsam aus dem Gyps sich entwickelnde Wasserdampf störte nicht den Sinn der Erscheinung.

Holzkohle. Statt des Gypses befand sich unter sonst

- 1) Die Temperatur wurde gemessen, indem die Kugel eines Thermometers auf der Kupferhülse ruhte, nach oben aber durch ein lose darauf liegendes Pappstück gegen Ausstrahlung etwas geschützt war. Die Bestimmung ist, wie man sieht, eine höchst approximative. Die Temperatur erhielt sich indess ziemlich constant.

gleichen Umständen ein 90^{mm} langer Pfropf grüßlich gepulverter und frisch geglühter Kiefern-Holzkohle in der Röhre. Nach dem Aufstellen bewegte sich zuerst auf der erwärmten Seite der Schwefelsäuretropfen gar nicht, auf der kalten dagegen rasch zur Kohle hin.

Zeit	kalte Seite		warme Seite	
	beobachtet	berechnet für 10' Zeit	beobachtet	berechnet für 10' Zeit
Nm. 2 ^h 50' bis 3 ^h 40'	250 ^{mm}	50 ^{mm}	20 ^{mm}	4,0 ^{mm}
3 40 " 4 20	Röhre fehlt	—	125	31,2
4 25 " 4 45	200	100	65	32,5
5 — " 5 30	200	67,7	30	10,0
5 30 " 6 10	130	32,5	50	12,5
6 30 " 7 —	220	73,3	60	20,0
Ab. 7 — " 7 15	73	48,7	23	15,3

Während der Nacht verlöschte die Lampe und trat Erkaltung ein.

Morg. 6 ^h 50' bis 7 ^h 50'	285	47,5	Röhre fehlt	—
8 — " 9 —	265	44,2	unbeweglich	—
9 — " 12 —	Röhre fehlt	—	415	23,1
12 — " 1 —	225	37,5	10	1,7 ¹⁾
1 — " 1 30	40	13,3	unbeweglich	}

Man sieht hier überall die an den absperrenden Tropfen beobachtete Bewegung in der Richtung durch den Pfropf von dem kalten zum warmen Ende erfolgen. Daraus, daß der Tropfen an der kalten Seite sich stets rascher bewegte als an der warmen, muß man schließen, daß außer dem Phänomen der Gasverschiebung, auch noch eine besondere Absorption bei der Kohle stattfand, größer als sie in ähnlicher Weise auch beim Platinschwamm stattzufinden schien.

Kieselsäure. Das Arrangement des Versuchs war dasselbe, wie bei den beiden zuletzt genannten Substanzen. Die Länge des Pfropfes von pulverförmiger frisch ausgeglühter Kieselsäure in der 12^{mm} weiten Röhre betrug 110^{mm}.

- 1) Seit 12 Uhr war das Ende der Röhre auf der warmen Seite durch einen Tropfen verschlossen; die durch den Proceß erzeugte Druckdifferenz reichte nicht aus, um die Capillarattraction an dieser Stelle zu überwinden.

Nachdem die Einwirkung der Temperaturdifferenz (ca. 200° und 8°) bereits etwa 3½ Stunden continuirlich angedauert hatte, wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Zeit	kalte Seite		warme Seite	
	beobachtet	berechnet für 10' Zeit	beobachtet	berechnet für 10' Zeit
Ab. 5h 10' bis 6h —	65 ^{mm}	13,0 ^{mm}	60 ^{mm}	12,0 ^{mm}
6 10 " 6 30'	90	45,0	75	37,5
6 30 " 7 10	125	31,3	140	35,0
7 10 " 7 30	56	28,0	59	29,5
7 30 " 8 —	64	21,3	75	25,0

Die Ansatzröhren in der Nacht fortgenommen, jedoch die Temperaturdifferenz unterhalten.

Morg. 6h 40' bis 7h 10'	103	34,3	116	38,7
7 10 " 7 40	75	25,0	80	26,7
7 40 " 8 10	74	24,7	82	24,3
8 10 " 8 40	50	16,7	59	19,7
8 40 " 9 10	Röhre fehlt	—	83	27,7
9 10 " 9 40	" "	—	76	25,3

Von einer Absorption, wie bei der Kohle oder dem Platinschwamm, ist hier nichts zu bemerken.

Magnesia usta. Der Versuch wurde mit frisch geglähter Magnesia unter denselben Verhältnissen angestellt wie bei den letztgenannten Substanzen. In der circa 12½^{mm} weiten Röhre betrug zunächst die *Länge des Magnesiapfropfes* 100^{mm}.

Zeit	kalte Seite		warme Seite	
	beobachtet	berechnet für 10' Zeit	beobachtet	berechnet für 10' Zeit
5h 30' bis 5h 40'	145 ^{mm}	145 ^{mm}	Röhre fehlt	—
5 40 " 5 50	140	140	" "	—
5 50 " 6 —	132	132	" 95 ^{mm}	95 ^{mm}
6 — " 6 15	214	143	135	90
6 15 " 6 30	Röhre fehlt	—	134	89
6 30 " 6 35	" "	—	43	86
6 35 " 6 50	205	137	154	103
6 50 " 7 —	142	142	Röhre fehlt	—

Für folgende Versuche wurde ein Theil der Magnesia aus der Röhre herausgenommen; in Folge dessen betrug die *Länge des Pfropfes* 40^{mm}.

Zeit	kalte Seite		warme Seite	
	beobachtet	berechnet für 10' Zeit	beobachtet	berechnet für 10' Zeit
7 ^h 30' bis 7 ^h 35'	142 ^{mm}	284 ^{mm}	114 ^{mm}	228 ^{mm} 1)
7 35 „ 7 40	140	280	106	212

Hierauf wurde das umgebogene Ende der kalten Seite in Schwefelsäurehydrat getaucht. Die Schwefelsäure stieg rasch bis zu 53^{mm} Höhe, während sich die Tropfen entsprechend den Dimensionen der abgesperrten Räume verschoben. Der Stand blieb während der ersten Stunde unverändert, hatte sich jedoch nach Ablauf der zweiten Stunde auf 62^{mm} und nach weiteren 1½ Stunden auf etwa 80^{mm} erhoben, wo die Krümmung des Rohres begann, also eine weitere Druckabnahme im Rohre nicht mehr zu beobachten war. — Ein anhaltendes Blasen mit dem Munde in das offene Ende der warmen Seite brachte, wie zu erwarten, die Säule sehr bald wieder auf Null zurück.

Die bei der Magnesia beobachteten Zahlen deuten wieder auf eine Absorption des Gases von der pulverförmigen Substanz.

Aus vorstehenden Versuchen mit den heterogensten Stoffen scheint hervorzugehen, daß es eine allgemeine Eigenschaft der porösen Körper ist, sobald sie in die Form von Diaphragmen gebracht sind, die Gase in der Richtung von der kalten zur warmen Seite durch sich hindurch zu ziehen. Man hat damit eine Diffusionserscheinung, welche entgegengesetzt der gewöhnlichen Diffusion auch dann ein-

- 1) Um einen Anhalt zu geben für die Menge des in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Pfropfes hindurchgehenden Gases, sey beiläufig bemerkt, daß ein Cylinder von circa 13^{mm} Länge in den dünnen Ansatzröhren ein gleiches Volum repräsentirt wie ein Cylinder von 1^{mm} Länge in der Diaphragmenröhre.

tritt, wenn an beiden Seiten des Diaphragmas dasselbe Gas unter demselben Druck sich befindet. Es ist dies eine besondere bisher unbekannte Erscheinung, und hat man daher wohl das Recht, sie mit dem Namen der

Thermodiffusion

zu belegen.

Ob diese Art der Diffusion auch von der Natur des Gases abhängt, so daß also bei gemischten Gasen eine auswählende Diffusion stattfinden könnte, d. h. eine mechanische Trennung der Gase, analog wie bei der Diffusion von tropfbaren Flüssigkeiten, habe ich bisher nicht eruiren können. Bedenkt man die Dufour'schen Versuche, so ist es allerdings wahrscheinlich. Ferner könnte der Umstand dafür sprechen, daß ich in dem abgeschlossenen Raume öfters eine Abnahme in der Geschwindigkeit der Bewegung, vom Ansetzen der Röhren an gerechnet, beobachtet habe, wie sie nothwendiger Weise eintreten muß, wenn auf der kälteren Seite einer von den beiden Bestandtheilen der atmosphärischen Luft rascher nach dem wärmeren Ende hin diffundirt, als der andere; der abgeschlossene Raum jener Seite würde sich für das leichter diffundirende Gas rascher erschöpfen, als für das andere.

Dufour hat a. a. O. angegeben, daß wenn man Gase diffundiren läßt, an *der Seite*, wo das rascher diffundirende Gas in die poröse Scheidewand eintritt, eine *Temperaturerhöhung* stattfindet, an *der entgegengesetzten Seite* eine *Temperaturerniedrigung*. Dort zeigt sich also durch Diffusion eine Temperaturänderung, bei mir durch Temperaturänderung eine Diffusion und letztere zwar in dem Sinne, daß durch diese Diffusion die stattfindende künstlich herbeigeführte Temperaturverschiedenheit, — wenn man die von Dufour gefundenen Gesetze anwendet — durch den Vorgang selbst verringert wird. Es findet demnach bei den genannten Erscheinungen die analoge Reprocität statt, wie für Wärme und Elektrizität bei dem gewöhnlichen Thermostrom (Thermodiffusion) und dem Peltier'schen Phänomen (Dufour's Entdeckung).

Scheinen die Kräfte, welche durch die Thermodiffusion ausgelöst werden, auch meistens gering zu seyn, so läßt sich doch ohne Weiteres nicht behaupten, daß diese Erscheinung in dem Haushalte der Natur nur eine ganz untergeordnete Rolle spiele: die Bedingungen ihres Auftretens dürften wenigstens weit verbreitet seyn.

Davos, den 26. December 1872.

XI. Ueber die von Hrn. Potier untersuchte Reflexion des Lichtes an durchsichtigen Körpern und Metallen; von G. Quincke.

In den *Comptes rendus* der Pariser Akademie vom 9ten und 16ten Sept. 1872 (*tome LXXV, p. 617 und 674*) finden sich zwei Mittheilungen des Hrn. Potier über die Reflexion und Brechung des Lichtes an der Gränze zweier Medien.

Derselbe hat bei Natronlicht Newton'sche Farbenringe beobachtet in einer dünnen Glasplatte, deren Hinterfläche gleichzeitig an Luft oder Schwefelkohlenstoff gränzte, oder in dünnen Lamellen zwischen einer Glaslinse und einem Metallspiegel. Ferner untersuchte er die Interferenz zweier Strahlenbündel, von denen das eine metallische, das andere gewöhnliche oder totale Reflexion an der Basis eines Glasprismas im Innern desselben erfahren hat. Bei einigen Versuchen wurde der Metallspiegel durch einen ebenen Glasspiegel unter der Linsenfläche oder eine Flüssigkeit an der Außenfläche des Glasprismas ersetzt.

Der Hr. Verfasser meint, daß der Aether in den beiden Medien durch eine dünne Uebergangsschicht getrennt wäre und daß man den Vorgang der Reflexion oder Brechung des Lichtes so auffassen könne, als geschehe er im Innern der Uebergangsschicht zweier durchsichtiger Medien in einer der Gränze derselben parallelen Ebene. Diese Ebene,