III. Ueber die moleculare Beweglichkeit der Gase; von Thomas Graham.

(*Proceedings of the Roy. Society, Vol. XII, p. 611*).

Die moleculare Beweglichkeit der Gase wird hier hauptsächlich in Bezug auf den unter Druck erfolgenden Durchgang der Gase durch eine dünne poröse Platte oder Scheidewand, sowie auf die dadurch zu bewirkende theilweise Trennung gemischter Gase betrachtet. Die Untersuchung entsprang aus einer erneuten und etwas erweiterten Erforschung der Diffusion der Gase (die auf derselben molecularen Beweglichkeit der Gase beruht) und lieferte gewisse neue Resultate, die sowohl in theoretischer, als in practischer Hinsicht von Interesse seyn werden.

Bei dem anfangs construirten Diffusiometer war eine offene cylindrische Glasröhre von etwas unter einem Zoll im Durchmesser und ungefähr 10 Zoll in Länge einfach verschlossen an einem Ende durch eine poröse Gypsplatte von etwa einem Drittelzoll Dicke, so daß sie einen Gas-Recipienten darstellte ¹⁾. Ein vorzüglicheres Material für die poröse Platte ist nun in dem künstlich comprimierten Graphit des Hrn. Brockedon, wie es zu Bleistiften benutzt wird, aufgefunden worden ²⁾. Diefs Material wird in London in kleinen cubischen Massen von etwa 2 Quadratzoll Basis verkauft. Mittelst einer Stahlsäge läßt sich ein Cubus leicht in Blättchen von 1 oder 2^{mm} Dicke zerschneiden. Durch trocknes Reiben einer solchen Platte auf einem flachen Sandstein kann man ihre Dicke etwa bis auf 0,5^{mm} verringern. Eine runde Scheibe von diesem Graphit, welche so dick wie eine Oblate war, aber bedeutende Fe-

1) *On the law of the diffusion of gases* (*Transact. of the Roy. Society of Edingburgh Vol. XII p. 222* oder *Phil. Magazine* 1834 *Vol. II p. 175, 269 u. 351*. — Auch diese Ann. Bd. XXVII, S. 331).

2) Im Herbste 1862 hatte ich selbst das Vergnügen die ausgezeichnete Wirkung einer solchen Graphitplatte bei Hrn. Graham zu sehen. P.

stigkeit besafs, wurde mittelst Harzkitt auf das eine Ende der oben beschriebenen Röhre befestigt, so dafs dieselbe verschlossen war, und ein Diffusiometer darstellte. Die Röhre wurde über Quecksilber mit Wasserstoffgas gefüllt und die Graphitplatte um ihrer Porosität entgegen zu wirken, einstweilen mit einem dünnen Stück Guttapercha dicht bedeckt. Als darauf das letztere fortgenommen ward, trat sogleich durch die Poren des Graphits eine Gasdiffusion ein. Innerhalb 40 Minuten oder einer Stunde hatte alles Wasserstoffgas die Röhre verlassen, ersetzt durch eine viel kleinere Menge (etwa ein Viertel) atmosphärischer Luft, wie nach dem Gesetz der Gasdiffusion zu erwarten stand. Während dieses Processes steigt das Quecksilber in der Röhre, wenn man es zuläfst, und bildet eine Säule von mehren Zollen in Höhe, eine Thatsache, durch welche die Intensität der Kraft, mit welcher verschiedene Gase sich gegenseitig durchdringen, schlagend darthut. Der natürlich vorkommende Graphit ist von blättriger Structur und scheint wenig oder keine Porosität zu besitzen. Es kann den künstlichen Graphit als Diffusions-Scheidewand nicht ersetzen. Am nächsten zu diesem Zweck kommt dem Graphit unglasurte Thonwaare.

Die Poren des künstlichen Graphit scheinen in der That so klein zu seyn, dafs das Gas in Masse gar nicht durch die Platte dringen kann. Es scheinen nur Molecüle hindurch gehen zu können, und von diesen ist anzunehmen, dafs sie dabei gar nicht durch Reibung behindert werden, denn die kleinsten Poren, die man sich als vorhanden im Graphit denken kann, müssen Tunnels an Gröfse gegen die letzten Atome eines gasförmigen Körpers seyn. Die einzige bewegende Kraft dabei scheint jene innere Bewegung der Molecüle zu seyn, welche gegenwärtig allgemein als eine wesentliche Eigenschaft des Gaszustandes der Materie angesehen wird.

Zufolge der jetzt allgemein angenommenen physikalischen Hypothese ¹⁾ besteht ein Gas aus starren und vollkommen

1) D. Bernoulli, J. Herapath, Joule, Krönig, Clausius, Clerk

elastischen sphärischen Theilchen oder Atomen, welche sich in allen Richtungen bewegen und in verschiedenen Gasen mit verschiedenen Geschwindigkeiten begabt sind. Eingeschlossen in einem Gefäße stoßen die sich bewegenden Theilchen beständig gegen die Seiten desselben und zuweilen gegeneinander und wegen der vollkommenen Elasticität der Theilchen, findet bei diesen Stößen kein Verlust an Bewegung statt. Ist nun das Gefäß poröse, wie ein Diffusiometer, so wird das Gas vermöge dieser atomistischen Bewegung durch die offenen Canäle getrieben und entweicht. Zugleich wird die Luft oder das äußere Gas, welches es auch sey, auf dieselbe Weise einwärts geführt und es nimmt die Stelle des Gases ein, welches das Gefäß verläßt. Aus derselben Atom- oder Molecularbewegung entspringt die elastische Kraft, vermöge welcher die Gase der Compression widerstehen. Die moleculare Bewegung wird durch Wärme beschleunigt und durch Kälte verzögert, indem die Spannung des Gases im ersten Fall erhöht und im andern vermindert wird. Selbst wenn das Gas sowohl innerhalb als außerhalb des Gefäßes befindlich, also mit beiden Seiten der porösen Platte in Berührung ist, wird die Bewegung ohne Schwächung unterhalten, indem die Molecüle fortwährend in gleicher Anzahl ein- oder austreten, obwohl nichts der Art durch eine Volumsveränderung oder sonstwie angezeigt wird. Sind die communicirenden Gase verschieden, besitzen sie aber nahezu dasselbe spec. Gewicht und dieselbe moleculare Geschwindigkeit, wie z. B. Stickgas und Kohlenoxydgas, so findet auch ein Austausch der Molecüle ohne Volumsänderung statt. Bei Gasen von ungleicher Dichtigkeit und molecularer Geschwindigkeit ist dagegen der Betrag der Durchdringung in beiden Richtungen nicht mehr gleich.

Maxwell und Cazin. Das Verdienst, diese Hypothese aufgefrischt und zuerst auf die Thatsachen der Gasdiffusion angewandt zu haben, gehört offenbar Hrn. Herapath, Siehe: *»Mathematical physics«* in two volumes, by John Herapath (1847).

Poggendorff's Annal. Bd. CXX.

Wir schicken diese Bemerkungen voraus bei der Betrachtung des Durchgangs eines Gases durch eine Graphitplatte in nur einer Richtung, sey es unter Druck oder unter dem Einfluß seiner eigenen elastischen Kraft. Wir setzen voraus, daßs an der einen Seite der porösen Scheidewand ein Vacuum unterhalten werde, oder daßs Luft oder sonst ein Gas unter constantem Druck mit der andern Seite in Berührung stehe. Nun kann ein Gas in dreierlei Weisen oder, außer der eben betrachteten, in zweierlei Weisen in ein Vacuum übergehen.

1. Das Gas kann in das Vacuum eintreten durch eine kleine Oeffnung in einer dünnen Platte, z. B. durch ein in Platinfolie mit einer Stahlspitze gemachtes Löchelchen. Die Geschwindigkeit des Durchgangs verschiedener Gase wird dann durch deren spec. Gewichte regulirt gemäß dem pneumatischen Gesetz, welches Prof. John Robison aus Torricelli's wohlbekannten Theorem über die Geschwindigkeit des Ausflusses von Flüssigkeiten abgeleitet hat. Ein Gas strömt in ein Vacuum mit der Geschwindigkeit, welche ein schwerer Körper erlangen würde, wenn er von der Höhe einer Atomsphäre herabfällt, die aus demselben Gase besteht und angenommener Weise überall gleiche Dichtigkeit besitzt. Die Höhe einer gleichförmigen Atmosphäre verhält sich umgekehrt wie das spec. Gewicht des Gases, ist z. B. beim Wasserstoffgase 16 Mal höher als beim Sauerstoffgase. Da aber die Geschwindigkeit, welche ein schwerer Körper beim Fallen erlangt, sich nicht direct wie die Höhe verhält, sondern wie die Quadratwurzel aus der Höhe, so steht die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Gase in ein Vacuum strömen, im umgekehrten Verhältniß der Quadratwurzel aus ihren respectiven Dichtigkeiten. Ist die Geschwindigkeit des Sauerstoffes 1, so wird die des Wassers 4, die Quadratwurzel von 16, seyn. Diefs Gesetz ist experimentell bestätigt worden ¹⁾. Die Zeiten der *Effusion* von Gasen, wie ich es genannt habe, sind ähnlich denen des Gesetzes der molecularen Diffusion; allein es ist wich-

1) *On the motion of gases. Phil Transact. 1846 p. 573.*

tig zu bemerken, daß die Effusions- und Diffusions-Phänomene wesentlich verschieden sind in ihrer Natur. Die Effusionsbewegung ergreift die Massen eines Gases, die Diffusionsbewegung dagegen die Moleküle; und durch die erstere Art von Bewegung wird ein Gas gewöhnlich mit einer viele tausend Mal größeren Geschwindigkeit fortgeführt als durch die letztere. Die Effusionsgeschwindigkeit der Luft ist dieselbe wie die Schallgeschwindigkeit.

2. Wenn Ausflußöffnung in einer Platte von größerer Dicke gemacht, und sie so zu einer Röhre wird, werden die Ausflußgeschwindigkeiten der Gase gestört. Diese Geschwindigkeiten nehmen jedoch bei verschiedenen Gasen wiederum ein constantes Verhältniß zu einander an, wenn die capillare Röhre bedeutend verlängert wird, ihre Länge den Durchmesser um wenigstens das 4000fache übertrifft. Diese neuen Ausflußverhältnisse sind die Geschwindigkeiten der »capillaren Gas-Transspiration«¹⁾). Diese Geschwindigkeiten erweisen sich als gleich in einem Haarröhrchen von Kupfer und in einem von Glas, sind als unabhängig von dem Material des Röhrchens. Ohne Zweifel haftet ein Gashäutchen an der Innenwand der Röhre und die Reibung ist wirklich die von Gas auf Gas, folglich unabhängig von der Natur der Röhrensubstanz. Die Transspirationsgeschwindigkeiten sind nicht dem spec. Gewicht unterthan, und in der That ganz verschieden von den Effusionsgeschwindigkeiten.

Die Transspirationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs = 1 gesetzt, ist die des Chlors = 1,5, die des Wasserstoffs = 2,26, die des Aetherdampfs bei niederen Temperaturen gleich oder nahe gleich der des Wasserstoffs, die des Stickstoffs und Kohlenoxyds halb so groß als die des Wasserstoffs, die des ölbildenden Gases, Ammoniaks und Cyans = 2 (doppelt oder nahe doppelt so groß wie die des Sauerstoffs), die von Kohlensäure = 1,376 und die von Sumpfgas = 1,815. Bei einem und demselben Gase wächst die Transpirabilität gleicher Volume mit der Dichtigkeit, mag diese durch Kälte

1) *Phil. Transact.* 1846 p. 591 u. 1849 p. 349.

oder Druck bewirkt seyn. Die Transspirationsverhältnisse der Gase scheinen zu keiner anderen bekannten Eigenschaft der Gase in einem festen Verhältniß zu stehen, und sie bilden eine Classe von Phänomenen ganz isolirt von Allem, was sonst von Gasen bekannt ist.

Es giebt jedoch eine Eigenschaft der Transspiration, die in unmittelbarer Beziehung zum Durchgange der Gase durch Graphitplatten steht. Die Haarröhrchen bieten dem Durchgange der Gase einen Widerstand ähnlich dem der Reibung dar, proportional der Oberfläche, und folglich wachsend mit der Anzahl der Röhren und der Verringerung des Durchmessers, bei gleichbleibender Oberfläche des Ausflusses. Der Widerstand des Durchgangs einer Flüssigkeit durch ein Haarröhrchen wurde von Poiseuille nahe gleich der vierten Potenz des Röhrendurchmessers gefunden. In Gasen wächst der Widerstand auch rasch, allein in welchem Verhältniß ist noch nicht beobachtet. Sicher ist jedoch die Folgerung, daß so wie sich der Durchmesser der Haarröhrchen über jede angebbare Gränze hinaus verringern läßt, so auch das Ausströmen unendlich verzögert werden kann, bis zur Unmerklichkeit. Wir können daher eine Masse Haarröhrchen haben, die ein großes Aggregat von Durchgängen bildet, von denen aber jedes zu klein ist, als daß es eine merkliche Strömung des Gases unter Druck gestattet. Eine poröse starre Substanz kann dieselbe verringerte Durchdringbarkeit besitzen wie ein Aggregat von Haarröhrchen. In der That scheinen alle lockeren Mineralmassen sich dem beschriebenen Porositätszustand mehr oder weniger zu nähern, so Gypsmörtel, Stuck, Kalk, gebrannter Thon, unkrystallisirte zusammengepresste erdige Pulver wie Kalkhydrat und Magnesia, und in höchstem Grade künstlicher Graphit.

3. Eine Platte von künstlichem Graphit wird, obwohl sie auf die beiden zuvor beschriebenen Weisen undurchdringlich für Gas zu seyn scheint, vermöge der molecularen oder diffusen Bewegung der Gase leicht durchdrungen. Diefes erhellt, wenn man die zum Durchgang gleicher Volume ver-

verschiedener Gase unter constantem Druck erforderlichen Zeiten mit einander vergleicht. Bei den folgenden drei Gasen, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure wurde die Zeit zum Durchgang eines gleichen Volums von jedem durch ein capillares Glasrohr, bei Gleichheit des Druck und der Temperatur, früher folgendermassen beobachtet:

	Zeit der capillaren Transspiration.
Sauerstoff	1,00
Wasserstoff	0,72
Kohlensäure	0,44

Dieselben Gase wurden nun unter dem constanten Druck einer Quecksilbersäule von 100^{mm} Höhe durch eine Graphitplatte von 0,5^{mm} Dicke geleitet und dabei folgende Zeiten beobachtet

	Zeit d. molecularen Durchgangs.	Quadratwurzel aus d. Dichte (Sauerstoff = 1).
Sauerstoff	1	1
Kohlensäure	0,2472	0,2502
Wasserstoff	1,1886	1,1760.

Darans erhellt, dafs die Zeiten des Durchgangs durch eine Graphitplatte keine Beziehung haben zu den Zeiten der capillaren Transspiration. Die ersteren haben jedoch, wie aus der zweiten Tafel erhellt, eine enge Beziehung zu den Quadratwurzeln aus den Dichtigkeiten der respectiven Gase, und in sofern stimmen sie mit den, denselben Gasen gewöhnlich zugeschriebenen theoretischen Diffusionszeiten.

Die Versuche wurden dahin abgeändert, dafs man die Gase in ein Torricelli'sches Vacuum eintreten liess, mithin unter dem vollen Druck der Atmosphäre. Die Penetrationszeiten gleicher Gasvolumen waren nun

	Zeiten.	$\sqrt{\text{Dichtheit.}}$
Sauerstoff	1	1
Luft	0,9501	0,9507
Kohlensäure	1,1860	1,1760
Wasserstoff	0,2505	0,2502.

Diese Durchdringung der Graphitplatte von Gasen scheint ganz von deren eigenen Molecularbewegung herzuführen, gar nicht unterstützt von der Transpiration. Sie scheint die moleculare oder diffuse Bewegung in möglich einfachster Weise darzuthun. Dieß reine Resultat muß der wundervoll feinen Porosität des Graphits zugeschrieben werden. Die Zwischenräume oder Canäle scheinen so klein zu seyn, daß die Transpiration oder der Massendurchgang ganz unterdrückt wird. Der Graphit wird ein Molecular-Sieb, welches bloß Molecüle durchgehen läßt.

Bei einer Platte von Stuck geschieht die Durchdringung der Gase unter Druck sehr rasch, und die in gleichen Zeiten durchgehenden Volume Luft und Wasserstoff verhalten sich wie 1 : 2,891, welche letztere Zahl zwischen dem Transpirations-Volum 2,04 und dem Diffusions-Volum 3,8 des Wasserstoffs liegt, zum Beweise, daß der Durchgang durch Stuck ein gemischtes Resultat ist.

Bei einer 2,2^{mm} dicken Biscuit-Platte stieg das Wasserstoffvolum auf 3,754 (Luft = 1), nahe das Molecular-Verhältniß 3,8 erreichend.

Die Geschwindigkeit des Durchgangs eines Gases durch Graphit scheint auch nahe proportional dem Druck zu seyn.

Ferner wurde gefunden, daß Wasserstoffgas mit derselben absoluten Geschwindigkeit durch eine Graphitplatte ins Vacuum eindringt, mit der es in Luft diffundirt, zum Beweise der wichtigen Thatsache, daß die Triebkraft dieselbe ist in beiden Bewegungen. Die moleculare Beweglichkeit kann daher als eine diffuse Bewegung der Gase angesehen werden: der Durchgang von Gas durch eine poröse Platte ins Vacuum als eine Diffusion in *einer* Richtung oder als einfache Diffusion; und die gewöhnliche Diffusion oder der Durchgang zweier Gase in entgegengesetzten Richtungen als eine doppelte, zusammengesetzte oder reciproke Diffusion.

Atmolyse. — Aus vorstehenden Betrachtungen war zu erwarten, daß eine theilweise Trennung gemischter Gase und Dämpfe von ungleicher Diffusibilität zu bewirken seyn

würde, wenn man die Mischung durch eine Graphitplatte in ein Vacuum treten liefse. Da diese Zerlegungsweise einen practischen Charakter hat und eine weite Anwendung zuläfst, so wird es zweckmäfsig seyn, sie mit einem besonderen Namen zu belegen. Der Betrag der Trennung steht im Verhältniſs zum Druck, und erreicht sein Maximum wenn das Gas in ein fast vollkommenes Vacuum tritt. Es wurden hierüber viele Versuche gemacht, von denen vielleicht die über die Concentration des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft die interessantesten sind. Wenn man Luft, die in einer Flasche enthalten ist, durch Graphit oder unglasurte Thonwaare in ein Vacuum treten läfst, so muſs der Stickstoff in dem Verhältniſs 1,0668:1 rascher als der Sauerstoff entweichen, und der Sauerstoffgehalt der in der Flasche zurückbleibenden Luft muſs demgemäfs wachsen. Wirklich ergab die Beobachtung, als die Luft in der Flasche sich von einem Vol. verringert hatte auf:

0,5 Vol.	Sauerstoffzunahme:	0,48 Proc.
0,25	"	0,98
0,125	"	1,54
0,0625	"	2,02

so daſs der Sauerstoff in dem letzten Sechszehntel der in der Flasche zurückgebliebenen Luft von 21 auf 23,02 Proc. gestiegen war.

Die merkwürdigsten Trennungs-Effecte werden mittelst des *Atmolysers* (*tube atmolyser*) erhalten. Dieſs ist einfach eine enge Röhre von unglasurter Thonwaare, wie z. B. ein Tabakspfeifenstiel von 2 Fufs Länge, angebracht in einer kürzeren Glasröhre und darin gehalten durch Korke, ähnlich dem Liebig'schen Refrigerator (*condenser*). Die Glasröhre wird mit einer Luftpumpe verbunden und der ringförmige Raum zwischen beiden Röhren so nahe wie möglich luftleer gehalten. Dann läfst man Luft oder sonst eine gemischte Gasart durch die Thonröhre strömen und fängt sie beim Austreten auf. Das so atmolysirte Gas ist natürlich im Volume verringert, viel von ihm dringt durch die Poren der Thonröhre in das Vacuum der Luftpumpe; je

langsamer das Gas durchstreicht, desto größer ist verhältnißmäßig der Verlust. In dem aufgefangenen Gase wird somit der dichtere Bestandtheil desselben in einem arithmetischen Verhältniß concentrirt, während das Volum des Gases in geometrischem Verhältniß abnimmt. In einem Versuch war der Sauerstoffgehalt der Luft nachdem sie den Atmolyser durchstrichen hatte, auf 24,5 Proc. gestiegen oder um 16,7 Proc. des ursprünglich in der Luft enthaltenen. Bei Gasen welche an Dichtigkeit und Diffusibilität so verschieden sind wie Sauerstoff und Wasserstoff ist die Trennung natürlich noch bedeutender. Das verpuffende Gemisch von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, gab einen Sauerstoff der nur 9,3 Proc. Wasserstoff enthielt und in welchem eine Kerze ohne Verpuffung brannte. Bei gleichen Volumen Sauerstoff und Wasserstoff ward der Antheil des letzteren von 50 auf 5 Proc. reducirt.

Interdiffusion von Gasen. — Doppel-Diffusion. — Die Construction des Diffusiometers ward durch Prof. Bunsen sehr verbessert, indem er zur Hebung und Senkung der Röhre in dem Quecksilbertrog eine Hebelvorrichtung anbrachte. Allein die Stuckmasse, welche in seinem Instrument die poröse Platte bildete, war meiner Meinung nach zu voluminös, und hatte sich wahrscheinlich, da sie durch Hitze getrocknet ward, von den Wänden der Glasröhre abgelöst. Auf das erhaltene Resultat: 3,4 Wasserstoff gegen 1 Luft, wird jener berühmte Physiker, wie ich höre, nicht mehr bestehen. Es ist in der That sonderbar, daß meine alten Versuche eine Zahl für den Wasserstoff ergaben, die eher über als unter der theoretischen $\sqrt{\frac{1}{0,06926}} = 3,7997$ liegt. Mit Stuck als poröse Platte bilden die Höhlungen in derselben etwa ein Viertel ihres Volum und sie afficiren das in Rede stehende Verhältniß merklich, je nachdem sie mit in die Capacität des Instruments eingeschlossen sind oder nicht. Mit einer 12^{mm} dicken und ohne Erhitzung getrockneten Stuckplatte, deren Höhlungen beim Beginn der Diffusion stets mit Wasserstoff gefüllt waren,

wurden erhalten 3,783; 3,8 und 3,739, wenn man das Volum der Höhlungen zu dem der Luft und des Wasserstoffs addirte, und 3,931, 3,949 und 3,883, wenn man sie nicht addirte. Die Wirkung einer Graphitplatte andererseits ist nicht mit solcher Unsicherheit verknüpft, da sie dünn ist und ihre Poren zu klein sind, als dafs deren Volum in Rechnung gezogen zu werden brauchte. Bei einer Graphitplatte von 2^{mm} Dicke war die Zahl für Wasserstoff, als er in Luft eintrat, 3,876, und als er in Sauerstoff überging 4,124 statt 4. Bei einer Graphitplatte von 1^{mm} Dicke war erstere Zahl 3,993 gegen Luft = 1. Bei einer Graphitplatte von 0,5^{mm} Dicke stieg dieselbe Zahl auf 3,984, 4,068 und 4,067. Eine ähnliche Abweichung von der theoretischen Zahl wurde beobachtet, wenn Wasserstoff in Sauerstoff oder Kohlensäure diffundirte, statt in Luft. Alle diese Versuche wurden über Quecksilber und mit getrockneten Gasen angestellt. Man sieht, die Zahlen stimmen am besten mit der Theorie, wenn die Graphitplatte dick ist, und demgemäfs die Diffusion langsam geschieht. Wenn die Diffusion sehr rasch geht, wie im Fall bei dünnen Platten, so kann sich möglicherweise in den Kanälen eine Art von Strom in Richtung des Wasserstoffs bilden und ein Wenig von der Luft oder dem langsamer gehenden Gase in Masse zurücktreiben. Anders kann ich mir den Ueberschuß den das leichtere und schnellere Gas beim Diffundiren durch eine poröse Scheidewand immer zu erlangen scheint, nicht erklären.