

**8. Ueber die Bestimmung der
Diffusionscoefficienten einiger Gase für Wasser;
von G. Hüfner.**

Seitdem Stefan ¹⁾ an dem Beispiele der Diffusion der Kohlensäure in Wasser und in Alkohol gezeigt hat, dass die Annahme Fick's, wonach für die Bewegung eines Salzes durch sein Lösungsmittel die Fourier'sche Theorie der Wärmeleitung gilt, auch auf die Diffusion in Flüssigkeiten gelöster Gase anwendbar ist, sind ausser der Untersuchung Johannes Müller's ²⁾ über die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol eingehende Experimentalarbeiten über die Diffusion der Gase in Flüssigkeiten nicht mehr ausgeführt worden. So darf es nicht Wunder nehmen, dass man bis heute noch nicht die absoluten Werthe der Diffusionscoefficienten kennt, welche den Hauptbestandtheilen unserer Atmosphäre, desgleichen dem Wasserstoffe, dem Chlor und einigen anderen, reinem Wasser als Lösungsmittel gegenüber, zukommen. Was die ersteren Gase betrifft, so begnügt man sich einstweilen mit der allerdings sehr begründeten Vermuthung, dass ihre Fortbewegung im Wasser ganz ausserordentlich langsam von Statten gehen müsse.

Bekanntlich hat zuerst v. Wroblewski ³⁾ den Versuch gemacht, das Gesetz, nach welchem sich die Kohlensäure im Wasser verbreitet, durch genaue Messungen festzustellen. Seine Versuche scheiterten daran, dass sich, da er das Gas von oben in die Wassersäule eintreten liess, zunächst die oberen Schichten mit Kohlensäure sättigten, infolge davon schwerer geworden untersanken und so Strömungen im Wasser hervorriefen, die den ruhigen Gang des Diffusionsprocesses störten. Bald darauf zeigte Stefan ⁴⁾, dass das Auftreten von Strö-

1) J. Stefan, Wien. Sitzungsber. 77. II. Abth. p. 371. 1878.

2) J. Müller, Wied. Ann. 43. p. 554. 1891.

3) v. Wroblewski, Wied. Ann. 2. p. 481. 1877.

4) l. c.

mungen und ihr störender Einfluss von der Weite der Versuchsröhre abhängig und dass er so gut wie ganz zu vermeiden ist, wenn der Querdurchmesser der Röhre möglichst klein, höchstens = 1 mm, gewählt wird. Mit solchen Röhren gelang es ihm in der That, die Richtigkeit des vorausgesetzten Diffusionsgesetzes für die Verbreitung der Kohlensäure in Wasser und in Alkohol zu erweisen, zugleich aber auch die absoluten Werthe ihrer Diffusionscoefficienten für die genannten Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur festzustellen.

Stefan's Versuche waren von zweierlei Art. Das eine Mal musste die Kohlensäure in eine möglichst lange, der Voraussetzung nach unendlich lange, Flüssigkeitssäule eindringen; das zweite Mal liess man das Gas durch einen kurzen Flüssigkeitsfaden hindurch in die freie Luft austreten.

Zur Berechnung des gesuchten Werthes aus den Beobachtungsdaten diente im ersten Falle die Gleichung

$$V = 2 \alpha \sqrt{\frac{k t}{\pi}},$$

worin V das in die Flüssigkeit eintretende Gasvolumen, gemessen an der Grösse der Verschiebung des Flüssigkeitsfadens, α den für die eingehaltene Temperatur geltenden Absorptionscoefficienten, t die Zeit und k den fraglichen Diffusionscoefficienten, d. h. einen die spezifische Geschwindigkeit der betreffenden Gasmoleculë ausdrückenden Factor bedeutet.

Auf die Versuche der zweiten Art, bei denen es auf die Herstellung eines Beharrungszustandes ankam, während dessen die diffundirenden Gasmengen in gleichen Zeiten gleich gross werden, wurde die Formel angewandt:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\alpha k}{l},$$

worin l die Länge des angewandten Flüssigkeitsfadens bezeichnet.

Letztere Formel sagt also aus, dass das in der Zeiteinheit diffundirende Gasvolumen der Länge der Flüssigkeitssäule umgekehrt proportional ist.

Als Zeiteinheit wählte Stefan den Tag, als Einheit der Länge das Centimeter. Die Versuchstemperatur lag zwischen 16—17°.

Aus den mit Wasser nach dem ersten Verfahren angestellten Versuchen erhielt er für k den Werth 1,36, aus solchen der zweiten Art den Werth 1,41.

Da sich aus Fr. Exner's ¹⁾ Versuchen ergeben hatte, dass die sich austauschenden Volumina zweier durch eine dünne Lamelle wässeriger Seifenlösung getrennter Gase sich direct wie die Absorptionscoefficienten, aber umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten dieser Gase verhalten, so kann man mit Hülfe der Stefan'schen Zahlen einerseits und der bekannten Dichten der Kohlensäure und einer Reihe weiterer Gase andererseits die Diffusionscoefficienten dieser letzteren für Wasser, gültig für die gleiche Temperatur von 16—17°, ohne weiteres berechnen.

Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung so berechneter Werthe von k mit den zugehörigen Dichten für eine Reihe verschiedener Gase. Der ganzen Berechnung ist das Mittel aus Stefan's beiden Zahlen

$$\frac{1,36 + 1,41}{2} = 1,38,$$

zu Grunde gelegt.

Name des Gases	Dichte	k gefunden	k berechnet
Wasserstoff	0,0692	—	6,47
Sauerstoff	1,1056	—	1,62
Stickstoff	0,9713	—	1,73
Chlorgas	2,4503	—	1,087
Kohlenoxyd	0,9674	—	1,73
Kohlensäure	1,5202	1,38	—
Stickoxydul	1,6140	—	1,34
Ammoniak	0,5896	—	2,22
Cyngas	1,8064	—	1,27
Grubengas	0,5576	—	2,28
Aethylen	0,9852	—	1,71

Um mich zu überzeugen, ob die so berechneten k -Werthe auch mit der Wirklichkeit übereinstimmen und ob sie namentlich noch für den Fall gültig sind, wo die Dicke der Wasserschichten, in denen sich die Gase vorwärts bewegen, nicht blos von minimaler Grösse ist, wie in den Exner'schen Ver-

1) Fr. Exner, Pogg. Ann. 155. p. 321 u. 443. 1875.

suchen, sondern wo sie mindestens mehrere Centimeter beträgt, habe ich mit einigen der Gase noch besondere Versuche angestellt. Was ich vor allem zu erfahren wünschte, waren die absoluten Werthe der Diffusionscoefficienten des Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs.

Es ist klar, dass zu Versuchen mit diesen Gasen die Stefan'schen Capillaren wenig geeignet sind. Bei der Kleinheit der bezüglichen Absorptionscoefficienten ist, um eine genau messbare Verminderung des Gasvolumens zu ermöglichen, eine viel zu lange Zeit erforderlich; und wenn es auch gelänge, die Temperatur während einer solchen auf gleicher Höhe zu erhalten, so würden doch besonders in dem Falle, wo man, um den Beharrungszustand herbeizuführen, mit einem kürzeren Flüssigkeitsfaden operiren müsste, grosse Störungen infolge der Verdunstung der Flüssigkeit unvermeidlich sein. Ich habe trotzdem einige Versuche auch mit Capillarröhren ausgeführt; indessen nach dem ersten Verfahren, bei welchem das Gas gezwungen ist, sich in einer möglichst langen Flüssigkeitssäule vorwärts zu bewegen. Von diesen Versuchen wird weiter unten die Rede sein.

Da bei gleichbleibender Temperatur und, wenn die erkältende Verdunstung möglichst vermieden ist, störende Strömungen innerhalb einer aufrecht stehenden Flüssigkeitssäule hauptsächlich nur dann auftreten, wenn sich infolge ungleicher Sättigung mit Gas Schichten von verschiedener Dichtigkeit bilden und dann solche von grösserer über andere von geringerer Dichtigkeit zu liegen kommen, so darf man erwarten, dass die Gasdiffusion auch in Flüssigkeitssäulen von grösserem Querdurchmesser (von 0,5—1,0 cm) ohne wesentliche Störung verlaufen wird, falls es gelingt, jene verkehrte Uebereinanderlagerung ungleich dichter Flüssigkeitsschichten zu verhüten.¹⁾ Bei Versuchen mit Kohlensäure, überhaupt mit Gasen, durch deren Aufnahme das Wasser specifisch schwerer wird, käme es deshalb darauf an, das Gas anstatt durch die obere durch die untere Grenzfläche in die Flüssigkeit eintreten zu lassen.

1) Vgl. auch Stefan, l. c. p. 383. Die Flüssigkeit befand sich in dem hier beschriebenen Versuche *über* dem Kohlensäuregase. Trotzdem die Weite der Röhre 1,7 mm betrug, verlief die Diffusion doch in gesetzmässiger Weise.

Dazu nun, dieser scheinbar kaum zu erfüllenden Bedingung Genüge zu leisten, eignet sich in vorzüglicher Weise der Hydrophan, jenes bekannte opalartige Mineral, auf dessen Brauchbarkeit zu Diffusionsversuchen zuerst Reusch¹⁾ aufmerksam gemacht, und das ich selbst schon vor einer Reihe von Jahren zu solchen benutzt habe.²⁾

Wie sein Name andeuten soll, wird das Mineral, wenn man es in Gestalt dünner Platten in Wasser legt, völlig durchsichtig. Es enthält also eine Menge winziger, für gewöhnlich mit Luft erfüllter, miteinander communicirender Hohlräume, aus denen beim Eintauchen in Wasser die Luft verdrängt und durch Flüssigkeit ersetzt wird. Kommt dagegen eine solche mit Wasser durchtränkte Platte an die Luft, so verdunstet das Wasser sehr rasch und wird sie porzellanartig trüb und undurchsichtig. Kittet man aber eine Platte von 0,05 cm Dicke auf die eben geschliffenen Ränder einer offenen Glasröhre auf, sodass diese dadurch einseitig verschlossen wird, so hält sich eine Wassersäule von 2—3 cm Höhe, die man in die Röhre einbringt und durch die Platte tragen lässt, wochenlang unverändert, — vorausgesetzt, dass man die Verdunstung der Flüssigkeit nicht nur durch das offene Rohr, sondern auch durch die Platte möglichst verhütet. Das Wasser filtrirt also unter so geringem Drucke nicht hindurch; vielmehr ist die Capillaranziehung zwischen Wasser und Mineral offenbar im Stande, dem Drucke der Säule vollkommen das Gleichgewicht zu halten.

Es lag nahe, diese Eigenschaft des Hydrophans für den vorliegenden Zweck zu verwerthen.³⁾

Beschreibung des Apparates. — Zu den Versuchen dient der kleine gläserne Apparat, den beistehende Zeichnung, Fig. 1, wiedergiebt. Derselbe besteht aus einem U-förmig gebogenen Rohre, in das bei *a* ein Hahn mit weiter Bohrung eingeschaltet

1) Reusch, Pogg. Ann. 124. p. 431. 1865.

2) Hüfner, Wied. Ann. 16. p. 253. 1882.

3) Ich verdanke einige grössere Stücke des kostbaren Minerals der Güte meines Collegen Koken, der sie mir bereitwilligst aus dem hiesigen mineralogischen Cabinet zur Verfügung stellte. — Das Ausschneiden und Schleifen der Platten ist in der Achatschleiferei von Benedict in Oberstein vorzüglich besorgt worden.

und dessen offener Schenkel bei *b* trichterförmig erweitert ist. An dem andern Schenkel ist seitlich bei *c* ein kurzer, mit einem Kautschukstopfen verschliessbarer, Stutzen und bei *d* ein weiteres, verticales Röhrenstück angeschmolzen, dessen offenes Ende durch die mit Siegelack aufgekittete Hydrophanplatte *e* verschlossen wird. Unmittelbar unterhalb der Platte mündet das horizontale Ansatzröhrchen *f*; das den fein geschliffenen Hahn *g* trägt. Oberhalb des Hydrophans, gleichfalls mit Siegelack auf diesen festgekittet, sitzt das Rohrstück *h*, das mit einer Millimetertheilung versehen ist. Auch auf die engen, ungefähr 7—8 mm weiten, Schenkel des U-Rohres sind solche Millimeterscalen aufgeätzt. Die Scala des geschlossenen Schenkels dient zur Messung des abgesperrten Gasvolumens, die des offenen zur Calibrirung des ganzen Apparates. In dem Röhrenstücke *h* steht während des Versuches die vom Hydrophan getragene Wassersäule, während unterhalb der Platte, durch Quecksilber vom offenen Manometerschenkel und durch den Hahn *g* von aussen abgesperrt, sich das Versuchsgas befindet.

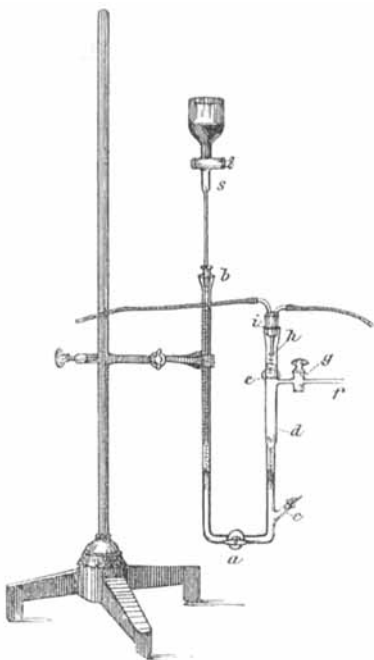


Fig. 1.

Bei *i* wird, wenn es nöthig, möglichst dicht ein Kautschukstopfen eingepresst, durch dessen zwei Bohrungen feine, oberhalb des Stopfens rechtwinkelig umgebogene Röhrchen geführt sind, die zur Zu- und Ableitung von Gasen dienen. Auf den offenen Schenkel des U-Rohres aber ist lose ein langhalsiger mit einem Hahn versehener Scheidetrichter *s* aufgesetzt, aus dem man tropfenweise Quecksilber zufließen lassen kann, um dadurch den Druck im Apparate annähernd constant zu erhalten.

Soll ein Versuch in Gang gesetzt werden, so füllt man

zunächst den ganzen Apparat, bei offenen Hähnen *a* und *g* und bei verschlossenem Stutzen *c*, mit Quecksilber an, soweit, bis dieses durch das horizontale Röhrchen *f* ausfliesst, und sorgt nach Schluss des Hahnes *g* dafür, dass durch einen schwachen Ueberdruck, den man im offenen Schenkel erzeugt, alle noch unter der Hydrophanplatte haftenden Luftbläschen durch diese hindurch und hinausgepresst werden. Ist dies gelungen, so feuchtet man die Platte mit Hülfe einer Pipette mit Wasser an, entfernt so alle Luft aus derselben und schichtet alsdann die Wassersäule von gewünschter Höhe darauf. Das Wasser entnimmt man einem Kölbchen, in dem es vorher ausgekocht worden und dann unter Verschluss erkaltet ist.

Die Beschickung des Apparates mit Gas geschieht nun von dem horizontalen Ansatzröhrchen *f* aus. Dasselbe wird zu dem Zwecke mittels eines kurzen Kautschukschlauches entweder direct mit einem Gasentwickler oder mit einem Quecksilbergasometer verbunden, in dem das Gas vorrätig enthalten ist. Man öffnet nach Verschluss von *a* erst den seitlichen Stutzen *c*, dann den Hahn *g* und lässt das Quecksilber in dem Maasse bei *c* austreten, als Gas von oben hineindringt, solange bis letzteres selbst durch den Stutzen entweicht. Ein grosser Quecksilbertropfen, der sich in diesem befindet, wirkt dabei als abschliessendes Ventil. Nachdem man das Gas etwa 10—15 Minuten lang durch den Apparat hat streichen lassen, entnimmt man davon mittels eines gebogenen Röhrchens, das mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens im Stutzen befestigt wird und am andern Ende unter das Quecksilber einer daneben stehenden Wanne taucht, eine genügende Probe zum Zwecke der Analyse.

Nach der Füllung des Apparates wird zunächst der Stand des Quecksilbers in beiden Schenkeln regulirt und zwar so, dass das eingeschlossene Gas unter einem schwachen Ueberdrucke gegenüber dem atmosphärischen steht, und hierauf das Ganze zum Schutze gegen plötzliche Temperaturschwankungen vermittelst eines Stativs in einen grossen Wasserbehälter gesenkt, dessen Wände von parallelen Glasplatten gebildet sind. Neben ihm im Wasser hängt ein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer.

Die erste Messung des Gases geschah stets etwa $\frac{1}{2}$ Stunde

nach Beendigung der Aufstellung und zwar, ebenso wie alle späteren Messungen, unter Anwendung des Kathetometers.

Die nöthigen Beobachtungsdaten waren:

1. der Stand des Quecksilbers im geschlossenen Theile des Apparates, abgelesen an der darauf befindlichen Scala;
2. der Unterschied des Quecksilberstandes in beiden Schenkeln, gemessen an der Scala des Kathetometers;
3. die Höhe der vom Hydrophan getragenen Wassersäule;
4. der Kreisdurchmesser derselben;
5. die Temperatur des Wassers im grossen Behälter;
6. der Barometerstand;
7. die Temperatur des Barometers.

Wie man sieht, läuft auch hier die Anordnung des Versuches auf die Herstellung eines Beharrungszustandes hinaus, während dessen in gleichen Zeiten gleiche Gasvolumina die Wassersäule von unten nach oben oder umgekehrt durchdringen sollen.

Versuche mit Kohlensäure.

Um mich von der Brauchbarkeit des Apparates und des ganzen Verfahrens zu überzeugen, stellte ich zunächst einige Versuche mit Kohlensäure an und zwar, wie Stefan, bei einer Temperatur von 16—17°. Waren die gefürchteten Wasserströmungen in der That auch bei meinem Verfahren ausgeschlossen, so durfte ich für k den gleichen Werth erwarten, den Stefan gefunden hatte. Da man nun unmöglich annehmen durfte, dass es für die Geschwindigkeit der Diffusion einerlei sei, ob ein Gas durch eine mit Wasser getränkte Hydrophanplatte, oder ob es blos durch eine reine Wasserschicht von gleicher Dicke, wie jene Platte, hindurchzugehen habe, so musste vor allem der Widerstand der Platte — so will ich den Einfluss derselben einstweilen bezeichnen — ermittelt und an der Dickeneinheit der Wasserschicht (1 cm) gemessen werden.

Dies geschah in der Weise, dass zwei verschiedene Versuchsreihen nacheinander, die eine mit einer hohen, die andere mit einer niedrigen Wassersäule durchgeführt wurden.

Die Kohlensäure wurde nach Bunsen's Vorschrift mit concentrirter Schwefelsäure aus Kreide bereitet und vor der

Einleitung in den Apparat in einem kaum 3 ccm fassenden Waschfläschchen mit reinem Wasser gewaschen, zu dem Zwecke, sie für die spätere Messung im feuchten Zustande mit Wasserdampf zu sättigen.

Die Analyse einer in der oben angegebenen Weise aufgefangenen Probe ergab folgendes Resultat.

	Volumen	Druck	Temp.	Volumen bei 0° und 1 m Druck
Aufgefangenes Gas	40,48	0,5799	15,0°	22,25
Nach Zusatz von Luft	114,29	0,6541	15,3	70,79
Nach Absorption mit 7 proc. Natronlauge	82,60	0,6255	17,2	48,60

Es waren also

Angewandt	Gefunden
22,25 Vol.	22,19 Vol.

Man durfte demnach das Gas als für den vorliegenden Zweck genügend rein ansehen.

Die Hydrophanplatte war etwa 0,05 cm dick; der Durchmesser ihrer die Wassersäule tragenden Kreisfläche betrug 0,78 cm. Als Zeiteinheit war der Tag gewählt.

Während beider Versuchsreihen wurde aus einem grossen Gasometer mit Wasserdampf gesättigte Luft durch den über der Wassersäule befindlichen Raum geleitet, und zwar in solchem Tempo, dass in der Secunde nur etwa zwei Bläschen durch das hinter den Apparat geschaltete Waschfläschchen strichen.

Ich gebe im Folgenden die Daten beider Versuchsreihen ganz ausführlich. Es bedeuten b' den Barometerstand, τ die Temperatur des Barometers, m den Quecksilberstand im geschlossenen Schenkel des Apparates, u den Niveauunterschied der beiden Quecksilbersäulen, — und zwar erhält der bezügliche Werth ein positives Vorzeichen, wenn das Niveau im offenen Schenkel das höhere ist —, h die Höhe der Wassersäule und t die Temperatur des grossen Wasserbehälters. Ferner sind die bei t herrschende Wasserdampftension mit δ'' , der berechnete Druck des Gases mit p , das nicht reducirte, aus der Calibrirtabelle abgelesene und in Cubikcentimetern ausgedrückte Volumen mit $V_{t,p}$, das auf 0° und 760 mm Druck reducirte Volumen mit V_{ob} , und die während eines Tages erfolgende Volumenabnahme mit Δ bezeichnet.

1. Versuchsreihe.

 $h = 0,5 \text{ cm.}$

Beobachtungs- zeit	b'	τ	m	u	t	b''	p	V_{tp}	V_{ob}	Δ
8. Oct. 12 ^h	723,1	17,0"	5,0	+3,00	16,4°	13,885	710,11	11,314	9,973	0,397
9. „ 12	719,6	17,4	13,6	+2,03	16,3	13,797	705,69	10,928	9,576	0,387
10. „ 12	727,3	17,4	25,4	+1,10	16,5	13,972	712,30	10,396	9,189	0,398
11. „ 12	735,8	17,7	38,6	+2,50	16,3	13,797	722,30	9,802	8,791	
					Mittel 16,4°		712,60			0,394

2. Versuchsreihe.

Auch dieser Versuchsreihe ging wieder eine Analyse des Gases voraus.

	Volumen	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Aufgefangenes Gas	76,4	0,6152	15,3°	44,51
Nach Zusatz von Luft	124,1	0,6620	15,2	77,83
Nach Absorption mit 7 proc. Natronlauge	59,67	0,6032	17,3	33,50
Angewandt		Gefunden		
44,51 Vol.		44,33 Vol.		

Das neue Gas war also ebenso brauchbar wie das vorige.

 $h = 2,0 \text{ cm.}$

Beobachtungs- zeit	b'	τ	m	u	t	b''	p	V_{tp}	V_{ob}	Δ
13. Oct. 9 ^h	740,2	17,4°	10,8	+2,10	16,2°	13,710	726,4	11,053	9,9733	0,2145
14. „ 9	737,1	17,0	14,8	+1,65	16,3	13,797	722,8	10,873	9,7588	0,1948
15. „ 9	736,7	17,4	19,0	+0,90	16,5	13,792	721,4	10,684	9,5640	0,1934
16. „ 9	732,9	17,4	23,2	+1,82	16,2	13,710	718,8	10,495	9,3706	0,1976
17. „ 9	740,1	17,4	30,2	+1,60	16,3	13,842	725,7	10,179	9,1730	
					Mittel 16,3°		722,3			0,2001

Da die Menge des durch eine Flüssigkeit diffundirenden Gases unter anderem vom Grade der Sättigung der Flüssigkeit mit dem Gase, der Grad der Sättigung aber vom Drucke abhängig ist, so würden die Δ -Werthe jeder Versuchsreihe entsprechend grössere geworden sein, wäre der Druck im Innern des Apparates jedesmal ein grösserer gewesen. Der mittlere Druck der ersten Versuchsreihe betrug nur 721,6 mm, derjenige der zweiten 722,3 mm Hg. Berechnet auf den Druck einer ganzen Atmosphäre, so erhöht sich daher das Mittel der Δ -Werthe der ersten Versuchsreihe auf

$$0,394 \cdot \frac{760}{712,6} = 0,4202,$$

und dasjenige der zweiten Versuchsreihe auf

$$0,2001 \cdot \frac{760}{722,3} = 0,2105.$$

Mit Hülfe der beiden letzteren Werthe sowie der zwei verschiedenen Höhen, welche die Wassersäule in den beiden Versuchsreihen besass, erfährt man nun die Grösse des Widerstandes w , den die wasserdurchtränkte Hydrophanplatte dem Durchgange der Kohlensäure entgegensetzte, auf Grund des Satzes, dass die diffundirenden Gasvolumina sich umgekehrt verhalten wie die Dicken der durchlaufenen Schichten. Es gilt also die Gleichung:

$$0,4202(w + 0,5) = 0,2105(w + 2,0),$$

und man erhält daraus

$$w = 1,005 \text{ cm};$$

d. h. also: um die angewandte wasserdurchtränkte Hydrophanplatte von 0,05 cm Dicke zu durchdringen, braucht die Kohlensäure unter sonst gleichen Bedingungen ebenso lange Zeit, wie zum Durchlaufen einer reinen Wasserschicht von gleichem Querschnitt, aber 1,005 cm Dicke.

Welche Vorstellung wir uns daraufhin vom inneren Baue der Platte zu machen und ob wir anzunehmen haben, dass der Werth von w für alle Gase der gleiche oder je nach der Qualität der einzelnen ein verschiedener sei, davon soll weiter unten die Rede sein.

Es bleibt jetzt noch übrig, aus den vorliegenden Versuchsdaten den absoluten Werth von k abzuleiten.

Wendet man dazu die für den Beharrungszustand gültige Formel

$$v = \frac{\alpha k}{l}$$

an, so bedeutet darin v dasjenige auf 0° und 760 mm Druck reducirte Gasvolumen, das während eines Tages (als der Einheit der Zeit) unter dem Drucke einer Atmosphäre (als der Einheit des Druckes) durch eine Wassersäule von l cm Länge und 1 cm² Querschnitt diffundirt ist. In den mitgetheilten Versuchen war der Radius der kreisrunden Wassersäule = 0,39 cm, ihr Querschnitt demnach = 0,4776 cm².

Nehmen wir jetzt zur Berechnung von k die nöthigen Zahlen sogleich aus der ersten Versuchsreihe, so wird zunächst

$$v = \frac{d}{0,4776} \cdot \frac{760}{712,6} = \frac{0,394}{0,4776} \cdot \frac{760}{712,6} = 0,8798.$$

Da ferner $l = w + 0,5 = 1,005 + 0,5 = 1,505$, und da α bei $16,4^{\circ} = 0,9659$ ¹⁾ ist, so erhält man

$$k = \frac{0,8798 \cdot 1,505}{0,9659} \\ = 1,37.$$

Dieser Werth stimmt, wie man sieht, bis auf weniger als 1 Proc. mit dem Mittelwerthe aus Stefan's beiden Zahlen, = 1,38, überein und zeigt somit, dass bei dem auf die Anwendung des Hydrophans gegründeten Versuchsverfahren der störende Einfluss von Strömungen gleichfalls, und zwar auch in weiteren Röhren, vermieden ist.

Versuche mit Stickoxydul.

Ehe ich dazu überging, Versuche mit den leichten Gasen unserer Atmosphäre oder gar mit Wasserstoff anzustellen, prüfte ich das Verfahren vorher nochmals an dem specifisch schwereren und mit einem bedeutenden Absorptionscoefficienten für Wasser begabten Stickoxydulgas. Es wurde hierfür der gleiche Apparat wie früher benutzt; nur war eine neue, etwas dickere Hydrophanplatte aufgekittet worden, da die erste beim Reinigen des Apparates zersprungen war.

Das Stickoxydulgas wurde aus einem gläsernen Gasometer eingeleitet, worin es nach seiner Bereitung aus salpetersaurem Ammonium über Quecksilber aufgefangen und mehrere Tage aufbewahrt worden war.

Da der Widerstand w der neuen Platte noch unbekannt war, so mussten wiederum zwei verschiedene Versuchsreihen nacheinander ausgeführt und in jeder eine Wassersäule von anderer Höhe angewandt werden.

Folgende Tabellen geben die einzelnen Beobachtungsdaten in vereinfachter Zusammenstellung.

1) Dieser Werth ist durch geradlinige Interpolation aus Bunsen's Tabelle abgeleitet. Vgl. Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Aufl. p. 384 ff. 1877.

1. Versuchsreihe.
 $h = 0,5 \text{ cm}$

Beobachtungszeit	t	p	V_{tp}	V_{ob}	Δ
9. Dec. 3 ^h	16,4°	721,0	11,314	10,126	
10. „ 3	16,6	719,9	11,134	9,944	0,182
11. „ 3	16,6	721,9	10,874	9,738	0,206
12. „ 3	16,1	719,0	— 1)	—	0,364
13. „ 3	16,2	712,8	10,587	9,374	
Mittel	16,4°	718,9			0,188

2. Versuchsreihe.
 $h = 1,5 \text{ cm.}$

Beobachtungszeit	t	p	V_{tp}	V_{ob}	Δ
14. Dec. 2 ^h	15,90°	711,4	11,224	9,929	
16. „ 2	16,02	709,0	10,954	9,654	0,2750
17. „ 2	16,35	713,2	10,759	9,527	0,1270
18. „ 2	16,40	717,7	10,549	9,398	0,1290
Mittel	16,2°	712,8			0,1327

Berechnet man zunächst wieder, wie gross die Mittel der Δ -Werthe geworden wären, wenn der wirksame Druck in beiden Reihen eine ganze Atmosphäre betragen hätte, so erhält man für das Δ der ersten Versuchsreihe

$$0,188 \cdot \frac{760}{718,9} = 0,199,$$

und für das der zweiten

$$0,1327 \cdot \frac{760}{712,8} = 0,141.$$

Dann wird aber nach der Gleichung

$$0,199(w + 0,5) = 0,141(w + 1,5) \\ w = 1,93.$$

Benutzt man schliesslich zur Berechnung von k die Daten der letzten Versuchsreihe, so wird, da $l = 1,93 + 1,5 = 3,43$, und α bei $16,2^\circ = 0,7480^2$).

$$k = \frac{0,141 \cdot 3,43}{0,4776 \cdot 0,7480} = 1,35.$$

Die verlangte Zahl wäre (vgl. oben p. 136) 1,34.

1) Die Ablesung des Volumens musste hier wegen eines feuchten Beschlages, der sich im Innern des Apparates gebildet hatte und die Quecksilberkuppe undeutlich erscheinen liess, unterbleiben.

2) Auch diese Zahl ist durch Interpolation aus Bunsen's Tabelle gewonnen.

Versuche mit specifisch leichteren Gasen.

Hat ein Gas, dessen Diffusionscoefficienten man sucht, einen grossen Absorptionscoefficienten für Wasser, wie Kohlensäure und Stickoxydul, so fallen, wie leicht ersichtlich, die kleinen während der Versuchsdauer auftretenden Druck- und Temperaturschwankungen nur wenig ins Gewicht; jedenfalls vermögen sie den regelmässigen Verlauf des Vorganges kaum wesentlich zu stören, sein charakteristisches Bild nicht zu verwischen. Auch darf hier dreist, wie schon Stefan zeigte, bei der Berechnung der Daten die Gegendiffusion der Luft als zu unbedeutend vernachlässigt werden. Anders ist es bei Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, deren Absorptionscoefficient für Wasser 30—50mal kleiner als derjenige der Kohlensäure, und deren Diffusionscoefficient dabei nur wenig, jedenfalls nicht entsprechend, vergrössert ist.

Hier machen sich jene Schwankungen in sehr störender Weise geltend, und die Grösse der Beobachtungsfehler überschreitet, wenn die Zeitintervalle, die zwischen den einzelnen Beobachtungsterminen liegen, nicht grösser als eine Woche und mehr gewählt werden, sehr leicht den Betrag der durch den eigentlichen Vorgang bedingten Veränderung. Deswegen sind denn auch die Hydrophanversuche mit diesen Gasen im allgemeinen nicht so glücklich und glatt verlaufen, wie die oben beschriebenen, haben aber wenigstens theilweise noch sehr befriedigende Resultate geliefert.

Vor allen Dingen muss wegen der langen Versuchszeiten mit der Gegendiffusion gerechnet werden, und um deren unbekannten Betrag zu ermitteln, ist es nöthig, das im Apparate enthaltene Gas vorher und nacher zu analysiren.

Nun ist aber die am Schlusse eines jeden Versuches zu Gebote stehende Gasmenge immer nur klein und die unvermeidlichen Fehler der Analyse machen sich deshalb bei der Berechnung der procentischen Zusammensetzung in verstärktem Maasse geltend.

Zur vorläufigen Probe wurde unter Benutzung des bisherigen Apparates ein Versuch mit Sauerstoff ausgeführt, den man als das specifisch schwerere Gas von unten nach oben gegen gewöhnliche Luft diffundiren liess. Beide Gase, der

Sauerstoff innen, wie der Stickstoff aussen, übten ungefähr den gleichen Druck aus, nämlich etwa $\frac{4}{5}$ des herrschenden Atmosphärendruckes. Die Versuchsdauer betrug 38 Tage, die Temperatur im Durchschnitt 16° . Das Gasvolumen wurde im Ganzen nur zweimal, am ersten und am letzten Versuchstage, abgelesen, Druck und Temperatur dagegen jeden Tag. Nach der letzten Ablesung wurde das Gas in ein Eudiometer übergedrängt und analysirt.

Das Endresultat des Versuches war, dass gegen $0,14 \text{ cm}^3$ Stickstoff, die eingedrungen, $0,42 \text{ cm}^3$ Sauerstoff ausgetreten waren.

Berechnet auf die festgesetzten Einheiten ergab sich

k für Sauerstoff = 1,96 (anstatt 1,62),

k für Stickstoff = 1,33 (anstatt 1,73).

Der Diffusionscoefficient für Sauerstoff war also wesentlich zu hoch, derjenige für Stickstoff zu niedrig gefunden.

Um vor allen Dingen die langen Versuchszeiten abzukürzen, wurde nunmehr ein Apparat von theilweise grösseren Dimensionen angefertigt; namentlich wurde eine Hydrophanplatte von grösserem Kreisdurchmesser gewählt und ein entsprechend weiteres Rohr für die Aufnahme der Wassersäule.

Der innere Durchmesser des letzteren betrug 1,34 cm, der Querschnitt der Wassersäule also $1,41 \text{ cm}^2$; die Dicke der Platte war 0,05 cm.

Der erste Versuch mit diesem Apparate galt der Diffusion des *Wasserstoffs*.

Man durfte den sichersten Erfolg eines solchen Versuches von einer Anordnung erwarten, bei welcher gleichzeitig Kohlensäure von innen nach aussen, bez. von unten nach oben, und Wasserstoff von aussen nach innen, bez. von oben nach unten zu dringen gezwungen war; denn bei dem grossen Absorptionscoefficienten der Kohlensäure und dem voraussichtlich bedeutenden Diffusionscoefficienten des Wasserstoffs musste die Aenderung in der Zusammensetzung des im Innern befindlichen Gasgemenges nicht allein am raschesten eintreten, sondern auch am auffälligsten und einer genauen Analyse am ehesten zugänglich werden, wenn man gerade diese beiden Gase gegeneinander diffundiren liess.

Die Kohlensäure wurde dieses Mal einem Quecksilbergasometer entnommen. Die vor dem Versuche ausgeführte Analyse einer Probe derselben ergab Folgendes:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Angewandtes Gas	63,68	0,6051	19,6°	35,95
Nach Zusatz von Luft	128,36	0,6700	19,6	80,26
Nach Absorption mit 7 proc. Natronlauge	76,70	0,6269	19,4	44,74
Angewandt	35,95		Gefunden	35,52

Das Gas enthielt demnach nur 98,8 Proc. Kohlensäure.

Der während des Versuches über die Oberfläche der Flüssigkeitssäule hingeleitete Wasserstoff kam aus einem gewöhnlichen grossen Gasometer, getrieben von Wasserdruck; er war also mit Wasserdampf gesättigt.

Nach der Analyse enthielt das Gas 98,3 Proc. reinen Wasserstoff.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Luft	243,37	0,3944	15,5°	93,07
Nach Zusatz des Gases	277,97	0,4219	15,7	110,90
Nach der Explosion . .	235,81	0,3796	15,75	84,62
Angewandtes Gas	17,83		Gefundener Wasserstoff	
			17,52 = 98,3 Proc.	

Die in der folgenden Tabelle vorkommenden Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie in den früheren.

$$h = 0,5 \text{ cm.}$$

Zeit der Beobachtung	b'	τ	u	t	b''	p	V_{tp}	V_{ob}	Δ
20 Mai 11 ^h 35'	728,9	17,0°	+ 7,325	16,1°	13,623	720,5	13,682	12,249	0,968
21. „ 11 —	729,6	16,6	+10,580	16,0	13,536	724,5	12,527	11,281	0,173
21. „ 3 —	730,5	17,0	+10,930	16,0	13,536	734,7	12,163	11,108	
Mittel	729,7	16,9°		16,0°	13,565	726,6			

Unmittelbar nach der letzten Messung wurde das Gas aus dem Apparate in ein Absorptionsrohr übergedrängt und analysirt.

Die Daten der Analyse sind folgende:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Aufgefangenes Gas	53,80	0,5983	16,2°	30,39
Nach Zusatz von Luft	97,60	0,6444	14,8	59,66
Nach Absorption mit 7 proc. Natronlauge	52,02	0,6048	15,0	29,82
Angewandtes Gas	30,39		Gefundene Kohlensäure	
			29,84 = 98,19 Proc.	

Die Dauer des ganzen Versuches betrug 1 Tag, 3 Stunden und 25 Minuten, also insgesamt 1655 Minuten; die scheinbare Menge der während dieser Zeit hindusdiffundierten Kohlensäure ist $0,968 + 0,173 = 1,141 \text{ cm}^3$; der mittlere Druck p des im Innern befindlichen Gasgemenges, abzüglich der Tension des Wasserdampfes, war 726,6; der mittlere Druck des aussen über die Wassersäule hinstreichenden Gasgemenges war gleich dem mittleren Atmosphärendrucke weniger der mittleren Tension des Wasserdampfes ¹⁾, also $= 727,6 - 13,565 = 714,0$.

Da der Kohlensäuregehalt der Innenluft anfangs 98,8 Proc., am Ende des Versuches aber nur noch 98,2 Proc. betrug, so waren offenbar während der 1655 Minuten 0,6 Proc. Wasserstoff von aussen eingedrungen. Diese entsprechen, berechnet auf den Gesamtgasrest im Betrage von $11,108 \text{ cm}^3$, dem Volumen $0,067 \text{ cm}^3$. Um dieses Volumen erscheint der direct gemessene Kohlensäureverlust zu gering. In Wirklichkeit sind also $1,141 + 0,067 = 1,208 \text{ cm}^3$ Kohlensäure hindusdiffundirt.

Mit Hülfe dieser Beobachtungsdaten und des oben für die Temperatur von rund 16° festgestellten Diffusionscoefficienten k der Kohlensäure lässt sich nun zunächst w , der Widerstand der neuen Hydrophanplatte, ermitteln. Nur gilt es vorher wieder, das eben bestimmte Kohlensäurevolumen umzurechnen auf die Einheiten der Zeit, des Druckes und des Querschnitts.

1. Die an einem Tage ($= 1440$ Minuten) diffundirende Kohlensäure ist, da

$$1655 : 1440 = 1,208 : v,$$

$$v = \frac{1440 \cdot 1,208}{1655}.$$

2. Der im Innern des Apparates herrschende Gasdruck betrug im Mittel 726,6 mm Hg. Nun war aber der Kohlensäuregehalt des dort befindlichen Gemenges im Anfang $= 98,8$ Proc., am Ende $= 98,2$ Proc., im Mittel also 98,5 Proc.; folglich war der mittlere Kohlensäuredruck des Gemenges

1) Die Höhe der Wassersäule, deren Druck in der hinter den Apparat geschalteten Waschflasche vom austretenden Gase zu überwinden war, betrug in diesen Versuchen kaum mehr als 1,0—1,5 mm; ihr Druck darf also füglich vernachlässigt werden.

$$p_c = 726,6 \cdot \frac{98,5}{100} \text{ mm.}$$

Diffundirte während eines Tages unter dem Drucke p_c die Menge v , so musste unter dem Drucke von 760 mm diffundiren das Volumen

$$v_b = \frac{760 \cdot v}{p_c} = \frac{760 \cdot 100}{726,6 \cdot 98,5} \cdot \frac{1440 \cdot 1,208}{1655}.$$

3. Ferner bezieht sich die so berechnete Kohlensäuremenge auf den Querschnitt $1,41 \text{ cm}^2$. Reducirt man diesen auf 1 cm^2 , so wird das diffundirende Volumen

$$v_1 = \frac{760 \cdot 100 \cdot 1440 \cdot 1,208}{726,6 \cdot 98,5 \cdot 1655 \cdot 1,41}.$$

Da nun endlich die diffundirenden Gasmengen sich umgekehrt verhalten wie die Längen der Wassersäulen, so wird, wenn wir die Summe aus h und $w^1)$ mit l bezeichnen, das durch die Längeneinheit ($= 1 \text{ cm}$) hindurchgehende Gasvolumen

$$v_d = \frac{760 \cdot 100 \cdot 1440 \cdot 1,208}{726,6 \cdot 98,5 \cdot 1655 \cdot 1,41} \cdot l \\ = 0,7915 l.$$

Nun ist aber $v_d = k \alpha$. Nehmen wir für k den Werth 1,38, für α bei der Temperatur 16° nach Bunsen die Zahl 0,9753 als richtig an, so erhält man

$$l = \frac{1,38 \cdot 0,9753}{0,7915} = 1,7004.$$

Die Höhe h der im Versuche angewandten Wassersäule war 0,5 cm.

Da

$$l = h + w,$$

so ist

$$w = 1,7004 - 0,5 \\ = 1,2004 \text{ cm.}$$

Es braucht also eine bestimmte Kohlensäuremenge, um die wasserdurchtränkte neue Hydrophanplatte von 0,05 cm Dicke zu durchdringen, ebensoviel Zeit wie zur Durchdringung einer

1) Man könnte den Widerstand w der Platte, da er an der Dicken-einheit der Wasserschicht gemessen wird, auch den „Diffusionswasserwerth“ der Platte nennen.

blossen Wasserschicht von gleich grossem Querschnitt, aber 24 mal grösserer Dicke.

Berechnung des Diffusionscoefficienten des Wasserstoffs. Es wurde bereits oben angegeben, dass der Druck des während des Versuches oberhalb der Wassersäule vorbeistreichenden Gasgemenges = 714,0 mm war. Da nun dieses Gemenge nur 98,3 Proc. reinen Wasserstoff enthielt, so war der mittlere Druck desselben *über* der Wassersäule

$$= 714 \cdot \frac{98,3}{100} = 701,9.$$

Während des Versuches sammelte sich indessen auch im Innern des Apparates, d. h. unterhalb der Hydrophauplatte, Wasserstoff an, und zwar bis zu 0,60 Proc. des dort befindlichen Gasgemenges. Von dem mittleren Drucke dieses Gemenges, der 726,6 mm betrug, kommen demnach

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{726,6 \cdot 0,60}{100} = 2,2 \text{ mm}$$

auf Rechnung des Wasserstoffs, und diese wirken dem von oben auf die Wassersäule ausgeübten Wasserstoffdrucke entgegen, müssen also von ihm abgezogen werden. Folglich war der mittlere wirksame Druck, unter dem die Menge von 0,067 cm³ Wasserstoff ins Innere diffundirte, 701,9 – 2,2 = 699,7. Reducirt auf die Einheiten der Zeit und des Druckes, ferner des Querschnitts und der Höhe der Wassersäule, wird das diffundirende Wasserstoffvolumen

$$\begin{aligned} v_d &= \frac{0,067 \cdot 760 \cdot 1440}{699,7 \cdot 1855 \cdot 1,41} \cdot l \\ &= 0,04491 \cdot 1,7004 \\ &= 0,07636 \text{ cm}^3; \end{aligned}$$

und nimmt man α nach Winkler¹⁾ bei 16° = 0,01869 an, so wird

$$k = \frac{0,07636}{0,01869} = 4,09.$$

Der gefundene Werth ist also beträchtlich geringer als der erwartete, welcher 6,47 beträgt.

Die Grösse der Abweichung ist so bedeutend, dass man

1) Winkler, Ztschr. f. phys. Chem. 9. p. 171. 1892.

wohl nach den Ursachen fragen muss, durch die sie bedingt sein mag.

Man kann diese bei der Kleinheit der angewandten Gas-mengen vor allem in Mängeln der Gasanalyse, aber man darf sie auch im ganzen Versuchsverfahren und in den Voraussetzungen suchen, auf welche dieses gegründet ist. Und da erhebt sich namentlich die Frage, ob man berechtigt ist anzunehmen, dass der Werth von w , jener „Diffusionswasserwerth“ der Hydrophanplatte, der für das reine Gas gültig ist, es auch für jedes beliebige andere Gas sei. Die Frage hängt mit den Vorstellungen zusammen, die wir uns vom ganzen Bau der Platte zu machen haben.

Allerdings ist diese ein feines Sieb und insofern bedeutet w zunächst eine Verkleinerung des Querschnitts; aber ferner sind es jedenfalls nicht lauter geradlinige Canäle, die die Platte quer durchsetzen, sondern mannichfach zusammenhängende Hohlräume, die allmählich durchlaufen werden müssen, bis ein auf der einen Seite eintretendes Gas- oder Flüssigkeitstheilchen auf der anderen austreten kann. Die Länge des Weges und die Zeit, die zur Zurücklegung desselben nothwendig ist, ist bedingt durch die Art der Communication der einzelnen Räume, durch die etwaige Schlängelung derselben. So liesse es sich begreifen, dass, wenn diese Räume mit Wasser angefüllt sind, ein einzelnes Gasmolecul ebensoviel Zeit gebraucht, um den Canal einer 0,05 cm dicken Hydrophanplatte zu durchlaufen, wie zum Durchdringen einer blossen Wasserschicht von weit grösserer Dicke. Die Grösse w wird also wahrscheinlich zugleich eine Verkleinerung des Querschnitts und eine Vergrösserung der Weglänge bedeuten. Sie könnte ferner aber noch den Sinn eines specifischen Widerstandes haben, der durch die Reibung der einzelnen Gas-theilchen sowohl an den Theilchen des Wassers, wie an den Wänden der Hohlräume und Canäle, also am Materiale der Platte, erzeugt würde. Man könnte es namentlich noch für möglich halten, dass die Dichtigkeit des Wassers, das jene Räume erfüllt, eine andere als die des freien bei gleicher Temperatur sei und deshalb einen anderen Einfluss auf den Durchgang der einzelnen Gase übe. Letztere Vermuthung ist indessen deswegen unwahrscheinlich, weil jede Aenderung der

Dichtigkeit des Wassers voraussichtlich mit einer Aenderung seines Absorptionsvermögens für Gase verbunden sein würde. Die oben mitgetheilten Versuche über die Diffusion der Kohlensäure haben aber bewiesen, dass der Absorptionscoefficient des im Hydrophan eingeschlossenen Wassers für Kohlensäure der gleiche wie der des freien ist; denn sonst hätte die Berechnung der Versuchsergebnisse nach der Gleichung $k = v/\alpha$, wobei ja für den Absorptionscoefficienten α sein bekannter Werth eingesetzt wurde, für k nicht die gleiche Zahl liefern können, die Stefan nach einem ganz anderen Verfahren, *ohne* Anwendung von Hydrophanplatten, gefunden hatte. Wenn aber die Gase auch innerhalb der Platte in gewöhnlicher Weise vom Wasser absorbirt sind, dann ist auch ein specifischer Widerstand der Substanz der Platte unwahrscheinlich; dann ist w nur als eine räumliche Grösse zu deuten und deren Werth wird für alle Gase der gleiche sein.

Die Abweichung des oben gefundenen vom erwarteten Diffusionscoefficienten des Wasserstoffs ist hiernach von Fehlerquellen abzuleiten, die sich der Einsicht des Experimentators vor der Hand noch leider entziehen.

Um indessen zu prüfen, ob nicht doch vielleicht der dichte Strom der diffundirenden Kohlensäuremoleküle der ruhigen Gegendiffusion der zerstreuteren Wasserstoffmoleküle hinderlich gewesen, stellte ich noch zwei Versuchsreihen mit Wasserstoff auf der einen und mit atmosphärischer Luft auf der anderen Seite an. Der Wasserstoff befand sich dieses Mal innen, die Luft aussen.

Die Anordnung war allerdings fehlerhaft, denn sie war derart, dass infolge der Sättigung der unteren Wasserschichten mit Wasserstoff specifisch leichtere Schichten unter schwerere zu liegen kommen, dadurch aufsteigende Strömungen erzeugen und so den Diffusionscoefficienten des Wasserstoffs eher zu gross erscheinen lassen mussten; allein besonders auffallend konnte der Unterschied im Gewichte der übereinanderliegenden Flüssigkeitsschichten bei den geringen absoluten Mengen der einzelnen absorbirten Gase unmöglich werden, und ein etwaiges störendes Gedränge unter den in entgegengesetzter Richtung bewegten Gasmolekülen war jedenfalls vermieden.

Wasserstoff gegen Luft.

Um grösserer Sicherheit willen wurden wieder zwei verschiedene Versuchsreihen nacheinander angestellt, die eine mit einer Wassersäule von 0,5 cm, die andere mit einer solchen von 1,5 cm Höhe. Der in beiden Reihen benutzte Wasserstoff wurde durch Electrolyse entwickelt und direct in oben beschriebener Weise in den Apparat eingeleitet. Eine am Anfang der ersten Versuchsreihe aus dem seitlichen Stutzen desselben geschöpfte Probe ward der Analyse unterworfen.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Angewandte Luft	270,9	0,4245	22,1°	106,39
Nach Zusatz der Probe	305,8	0,4588	22,0	129,83
Nach der Explosion	252,4	0,4053	21,9	94,70
Angewandtes Gas	23,44	Gefundener Wasserstoff		
		23,42 = 99,91 Proc.		

1. Versuchsreihe.

Die Versuchsdauer betrug etwas mehr als $4\frac{1}{2}$ Tage. Die Temperatur war wegen der Sommerszeit 4—5° höher als früher; die Hydrophanplatte war aber die gleiche wie in den letzten Versuchen, der Querschnitt der Wassersäule also 1,41 cm². Die Höhe h derselben = 0,5 cm.

Zeit der Beobachtung	t	p	V_{tp}	V_{ob}	Δ
15. Juni 4 ^h 30' Nm.	19,25°	719,8	13,878	12,279	0,006
16. „ 8 ^h früh	20,75	723,1	13,878	12,273	0,048
17. „ 8 „	21,50	722,1	13,878	12,225	0,018
18. „ 8 „	21,15	724,1	13,804	12,207	0,020
19. „ 8 „	21,55	726,6	13,752	12,187	0,028
20. „ 8 „	20,90	725,2	13,717	12,159	
Mittel	21,20°	723,5			

Der scheinbare Verlust an Wasserstoff war

$$12,279 - 12,159 = 0,120 \text{ cm}^3.$$

Die unmittelbar nach der letzten Messung vorgenommene Analyse des Gasrestes ergab Folgendes:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Angewandte Luft	292,4	0,4136	22,6°	111,70
Nach Zusatz des Gases	339,5	0,4617	22,5	144,82
Nach der Explosion	286,4	0,3897	22,5	95,92
Angewandtes Gas	33,12	Gefundener Wasserstoff		
		32,60 = 98,43 Proc.		

Da das ursprünglich im Apparate vorhandene Gas 99,91 Proc. Wasserstoff enthielt, das rückständige aber nur noch 98,43 Proc., so müssen offenbar $99,9 - 98,4 = 1,5$ Proc. Luft von aussen eingedrungen sein. Das macht, berechnet auf $12,158 \text{ cm}^3$ rückständiges Gas, $0,182 \text{ cm}^3$.

Die Gesamtmenge des Wasserstoffs, die hinausdiffundirte, ist also $0,120 + 0,182 = 0,302 \text{ cm}^3$. Der mittlere Wasserstoffdruck, unter dem dies geschah, betrug

$$723,5 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{99,9 + 98,4}{100} = 717,3 \text{ mm,}$$

und die Gesamtversuchsdauer 6690 Minuten.

Unter dem Drucke einer vollen Atmosphäre wäre demnach an einem Tage und durch die Einheit des Querschnitts diffundirt die Menge

$$v_1 = \frac{0,302 \cdot 1440 \cdot 760}{1,41 \cdot 6690 \cdot 717,3} = 0,04884 \text{ cm}^3.$$

2. Versuchsreihe.

$$h = 1,5 \text{ cm.}$$

Zeit der Beobachtung	t	p	V_{tp}	V_{ob}	Δ
20. Juni 4 ^h N. M.	20,7 ^o	722,5	13,735	12,138	0,001
22. „ 8 35' früh	20,4	723,1	13,710	12,137	0,039
23. „ 8 35 „	19,65	722,2	13,647	12,098	0,016
24. „ 8 35 „	21,10	722,0	13,700	12,082	0,023
25. „ 8 35 „	21,20	718,3	13,749	12,059	0,039
26. „ 8 35 „	21,00	719,7	13,668	12,020	0,042
27. „ 8 35 „	20,70	719,8	13,605	11,978	
Mittel 20,8		721,1			

Analyse des zurückgebliebenen Gasgemenges:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol bei 0 ^o u. 1 m Druck
Luft	285,25	0,4337	20,2 ^o	115,20
Nach Zusatz des Gases	328,15	0,4781	20,1	146,14
Nach Explosion	260,92	0,4119	19,8	100,20
Angewandtes Gas	30,94	Gefundener Wasserstoff		
		30,63 = 98,98 Proc.		

Die Menge der Luft, welche eingetreten ist, entspricht hiernach $99,90 - 98,98 = 0,92$ Proc. vom Ganzen, ist daher berechnet auf den Gesamtrest $11,978 = 0,110 \text{ cm}^3$. Der scheinbare Verlust an Wasserstoff war $12,138 - 11,978 = 0,160 \text{ cm}^3$,

der Gesamtverlust also $0,160 + 0,110 = 0,270 \text{ cm}^3$. Der Mitteldruck des Gasgemenges war 721,1 mm, der Mitteldruck des Wasserstoffs

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{99,90 - 98,98}{100} \cdot 721,1 = 717,1 \text{ mm},$$

und die Gesamtversuchszeit 9635 Minuten.

Somit wäre das Wasserstoffvolumen, das an *einem* Tage unter vollem Atmosphärendrucke durch Platte und Wassersäule von 1 cm^2 Querschnitt gedungen sein würde,

$$v_1 = \frac{0,270 \cdot 760 \cdot 1440}{1,41 \cdot 717,1 \cdot 9635} = 0,03033 \text{ cm}^3.$$

Die so durch die beiden Versuchsreihen gelieferten Zahlen können zunächst wieder dazu dienen, nochmals den Werth von w der angewandten Platte direct festzustellen.

Aus der Gleichung

$$4884(w + 0,5) = 3033(w + 1,5)$$

ergiebt sich derselbe als

$$w = 1,14 \text{ cm.}$$

Die Uebereinstimmung dieser mit der für dieselbe Platte weiter oben, unter ganz anderen Versuchsbedingungen, ermittelten Zahl 1,20 darf als eine ziemlich gute bezeichnet werden, wenn man erwägt, dass die auf einen ganzen Tag bezügliche Differenz der gefundenen Weglängen nur 0,6 mm beträgt.

Bezogen endlich auf die Dickeneinheit der Wasserschicht wird das durch die erste Versuchsreihe festgestellte und bereits auf die anderen Einheiten reducirte Wasserstoffvolumen

$$v_d = 0,04884 \cdot (1,14 + 0,5) = 0,08010,$$

und wenn wir diese Zahl durch 0,0180, d. h. den Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs für $21,0^\circ$ ¹⁾, als Mitteltemperatur beider Versuchsreihen, dividiren, so erhalten wir schliesslich

$$k = \frac{0,0801}{0,0180} = 4,45.$$

Also auch dieser Versuch hat trotz der höheren Temperatur und trotz anderen Bedingungen, welche einer Be-

1) Winkler, l. c.

schleunigung der Diffusion günstig waren, für den Diffusionscoefficienten des Wasserstoffs einen Werth ergeben, der zwar etwas grösser als der vorige ist, allein hinter dem geforderten noch immer um etwa 30 Proc. zurückbleibt.

Versuche mit Sauerstoff gegen Stickstoff.

Der *Sauerstoff* der folgenden Versuchsreihe war aus chlor-saurem Kalium bereitet und vorrätig in einem kleinen Gasometer über Quecksilber aufgefangen. Als das schwerere Gas musste er von unten in die Flüssigkeit eintreten und wurde deshalb in das Innere des Apparates eingeleitet.

Die Analyse einer genügend grossen Probe zeigte, dass er rein war.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Electrolyt. Wasserstoff	335,8	0,4482	24,5°	138,10
Nach Zusatz des Sauer- stoffs	386,2	0,4984	24,5	176,64
Nach der Explosion	207,2	0,3199	24,4	60,85
Angewandtes Gas	Gefundener Sauerstoff			
	38,54	38,59		

Der *Stickstoff* wurde durch Erhitzen einer Mischung von salpetrigsaurem Ammonium mit dichromsaurem Kalium dargestellt und in einem grossen Gasometer über Wasser aufgesammelt.

Analyse einer dem letzteren entnommenen Probe.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Angewandtes Gas	259,0	0,3976	23,0°	94,98
Nach Zusatz von Wasser- stoff	304,2	0,4403	23,1	123,52
Nach der Explosion	302,5	0,4360	23,1	131,61

Das Gas bestand daher aus:

Sauerstoff	0,67 Proc.
Stickstoff	99,33 „
	100,00 Proc.

Der Stickstoff strich während der ganzen Versuchszeit so langsam oberhalb der Wassersäule hin, dass in der Secunde höchstens ein Bläschen durch die hinter den Apparat geschaltete Waschflasche ging. Die Höhe der dort zu überwindenden Wassersäule betrug im Durchschnitt 0,7 cm und entsprach somit einer Quecksilbersäule von 0,5 mm.

Nur im Anfange des Versuches, während der ersten 20 Minuten, liess man das Gas in raschem Strome vorüberstreichen, zu dem Zwecke, den kleinen über der Wassersäule befindlichen Raum so bald und so vollkommen wie möglich von fremdem Gase zu reinigen.

Querschnitt der Wassersäule = 1,41 cm².

Höhe derselben $h = 0,50$ cm.

Zeit der Beobachtung	b'	τ	u	t	b''	p	V_{tp}	V_{ol}	Δ
9. Juli 11 ^h 30'	736,3	23,4°	+ 4,7	22,40°	20,148	717,6	13,8815	12,1142	
10. „ 11 30	736,1	24,6	+ 7,7	22,65	20,452	720,2	13,8430	12,1140	0,0002
11. „ 11 30	737,7	24,4	+ 8,1	23,50	21,528	721,1	13,8465	12,0980	0,016
12. „ 11 30	738,5	24,4	+ 4,9	21,80	19,423	720,9	13,7520	12,0810	0,017
13. „ 11 30	738,7	23,8	+ 2,7	20,70	18,159	720,3	13,6750	12,0478	0,033
14. „ 11 30	737,2	23,0	+ 3,8	19,90	17,285	720,8	13,6120	12,0333	0,015
15. „ 11 30	733,6	23,2	+ 10,8	21,50	19,069	722,4	13,6540	12,0317	0,002
17. „ 11 30	735,8	23,6	+ 9,6	21,50	19,069	723,3	13,5700	11,9727	0,059
Mittel	736,7	23,8°		21,74°	19,391	720,8			

Analyse des Gasrestes

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Electrolyt. Wasserstoff	317,50	0,4314	23,4°	126,165
Nach Zusatz des Gases	359,00	0,4732	23,4	156,478
Nach der Explosion	217,76	0,3328	23,4	66,754
Angewandt			Gefunden	
			Sauerstoff	29,908
30,313			Stickstoff	0,405
				30,313

Es waren scheinbar hinaus diffundirt

$$12,1142 - 11,9727 = 0,1415 \text{ cm}^3 \text{ Sauerstoff.}$$

Der im Apparate verbliebene Gasrest von 11,9727 enthielt

$$\frac{11,9727 \cdot 0,405}{30,313} = 0,1599 \text{ cm}^3 \text{ Stickstoff;}$$

diese Menge war von oben hereindiffundirt. In Wirklichkeit waren hinausdiffundirt

$$0,1415 + 0,1599 = 0,3014 \text{ cm}^3 \text{ Sauerstoff.}$$

Die Versuchsdauer betrug acht Tage. Die mittlere Tem-

peratur während derselben war $21,74^{\circ}$, der mittlere Gasdruck *innen* 720,8 mm, der mittlere Gasdruck *aussen* 714,9 mm ¹⁾).

Von dem im Innern des Apparates herrschenden Mittel-
drucke kommen am Ende des Versuchs

$$\frac{720,8 \cdot 0,1599}{11,9727} = 9,63 \text{ mm}$$

auf Rechnung des Stickstoffs. Der mittlere Druck, den wäh-
rend der ganzen Versuchsdauer der Sauerstoff allein ausübte,
war demnach

$$720,8 - \frac{9,63}{2} = 716,0 \text{ mm.}$$

Da aber das über die Oberfläche der Flüssigkeit geleitete Gas
selbst nicht völlig frei von Sauerstoff war, sondern davon
0,67 Proc. enthielt; da folglich auch von dem äusseren Gas-
drucke, der, wie wir sahen, im Mittel 714,9 mm gleichkam,
auf diese 0,67 Proc. der Antheil

$$\frac{714,9 \cdot 0,67}{100} = 4,8 \text{ mm}$$

entfiel, so blieb im Innern ein mittlerer Sauerstoffdruck wirk-
sam, der nur noch $716,0 - 4,8 = 711,2 \text{ mm}$ betrug.

Die mitgetheilten Daten genügen jetzt zur Umrechnung
des Versuchsergebnisses, soweit es den *Sauerstoff* betrifft, auf
die Einheiten der Zeit, des Druckes und des Querschnitts der
Wassersäule.

Es wird dann nämlich

$$v_1 = \frac{0,3014 \cdot 760}{8 \cdot 711,2 \cdot 1,41} = 0,02855 \text{ cm}^3.$$

Reduciren wir es noch auf die Dickeneinheit der Wasserschicht,
und zwar indem wir wieder, wie im Versuche mit Wasserstoff
und Kohlensäure, $w = 1,2$ annehmen, so erhalten wir

$$v_d = 0,02855 (1,2 + 0,5) = 0,048535 \text{ cm}^3;$$

und setzen wir endlich den Absorptionscoefficienten des Sauer-
stoffs, α , bei $21,7^{\circ} = 0,030$ ²⁾, so wird für den *Sauerstoff*

$$k = \frac{0,048535}{0,030} = 1,62.$$

1) Diese Zahl ist berechnet aus den Mittelwerthen von b' , τ , b'' und
unter Berücksichtigung des in dem Waschfläschchen herrschenden Wasser-
druckes = 0,5 mm Hg.

2) Durch Interpolation aus Winkler's Tabelle (vgl. l. c.) abgeleitet.

Dieser Werth stimmt in der That genau überein mit dem für 16—17° geforderten. Würde k mit wachsender Temperatur wachsen und zwar wie die Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, so wäre der für 22° geforderte Werth = 1,64.

Der gleiche Versuch liefert auch die nöthigen Daten für die Berechnung des Diffusionscoefficienten des *Stickstoffs*.

Der von oben auf die Wassersäule ausgeübte mittlere Gasdruck betrug, abzüglich der Tension des Wasserdampfes, 714,9 mm. Davon kommen 4,8 mm auf den Sauerstoff und 710,1 mm auf den Stickstoff.

Während des Versuches sammelte sich aber auch im Innern des Apparates allmählich Stickgas an, und zwar bis zu 0,1599 cm³. Dessen mittlerer Druck entsprach, wie oben gezeigt wurde,

$$\frac{9,6}{2} = 4,8 \text{ mm.}$$

Der mittlere wirksame Druck, unter dem der Stickstoff von aussen nach innen diffundirte, war demnach

$$710,1 - 4,8 = 705,3 \text{ mm.}$$

Wir erhalten also das auf die üblichen Einheiten berechnete Stickstoffvolumen aus der Gleichung:

$$\begin{aligned} v_d &= \frac{0,1599 \cdot 760}{8 \cdot 705,3 \cdot 1,41} \cdot l \\ &= 0,01527 \cdot (1,2 + 0,5) \\ &= 0,025979 \text{ cm}^3, \end{aligned}$$

und endlich, da α für Stickstoff bei 21,7° = 0,015 gesetzt werden darf¹⁾,

$$k = \frac{0,025979}{0,015} = 1,73.$$

Auch dieser Werth stimmt mit dem von der Theorie geforderten genau überein.

Versuche mit Capillaren.

Der Umstand, dass es nicht gelingen wollte, nach dem hier angewandten Verfahren auch für den Wasserstoff eine mit der Theorie übereinstimmende Zahl zu erhalten, ver-

1) Vgl. Winkler, l. c.

anlasste mich, mit diesem Gase noch einen Versuch nach der Stefan'schen Methode anzustellen, und zwar in der Form, bei welcher das Gas gezwungen ist, allmählich in eine möglichst lange Wassersäule vorzudringen.

Wenngleich eine vorläufige Rechnung voraussehen liess, dass, um auch nur eine Verschiebung des Wasserfadens in der Capillare um 4 mm zu erreichen, der Versuch bereits auf 2 Monate ausgedehnt werden müsse, habe ich dennoch einen solchen in Gang gesetzt. Die angewandte Capillare besass einen inneren Durchmesser von ungefähr 1,0 mm und war mit einer aufgeätzten Millimetertheilung versehen.

Der Wasserstoff wurde in einem Bunsen'schen Apparate durch Electrolyse entwickelt und direct in die Capillare eingeleitet, während deren anderes Ende unter Wasser mündete. Da die Röhre an zwei, den beiden Enden nahen, Stellen verjüngt war, so konnte sie dort leicht, nachdem das Durchleiten des Gases etwa 10 Minuten gedauert hatte, mit einer Stichflamme abgeschmolzen werden. Um den Versuch beliebig wiederholen zu können, füllt man zweckmässig sogleich mehrere solcher Capillaren mit dem Versuchsgase an.

Nun trat aber eine besondere Schwierigkeit ein.

Stefan, der mit Kohlensäure arbeitete, einem Gase, dessen Absorptionscoefficient für Wasser bei Zimmertemperatur ungefähr 30 mal grösser als der des Sauerstoffs und etwa 60 mal grösser als der des Stickstoffs ist, durfte seine Röhren dreist unter unausgekochtem und offen an freier Luft stehenden Wasser öffnen und liegen lassen, ohne befürchten zu müssen, dass die Gegendiffusion der atmosphärischen Gase das Endergebniss seiner Versuche merklich stören würde. Anders beim Wasserstoff. Sein Absorptionscoefficient für Wasser ist beinahe nur halb so gross, wie derjenige des Sauerstoffs, und nur um ein wenig grösser als der des Stickstoffs; sein muthmaasslicher Diffusionscoefficient aber kaum viermal so gross wie derjenige beider. Hier spielen daher die bei der Gegendiffusion in Betracht kommenden Grössen eine sehr bedeutende Rolle und können den sichtbaren Effect der Wasserstoffdiffusion, der ja geringfügig genug ist, bis zur Unkenntlichkeit vermindern.

Es musste deshalb vor allen Dingen die Gegendiffusion unmöglich gemacht oder wenigstens so weit abgeschwächt

werden, dass ihre Wirkung auch nach längerer Dauer unmerklich bleibt.

Dies gelingt, wenn man ausgekochtes, völlig luftfreies, Wasser verwendet, das sich in einem etwa 200 cm³ fassenden Kölbchen befindet, an dessen einer Seite (vgl. Fig. 2) ein mehrfach gebogenes, am Ende zu einer Spitze ausgezogenes und zugeschmolzenes Röhrchen angesetzt ist. Dieses letztere ist im Ganzen etwa 60 cm lang und hat einen inneren Durchmesser von höchstens 2,5 mm; die Länge des senkrechten, unmittelbar an den Bauch des Kölbchens angeschmolzenen

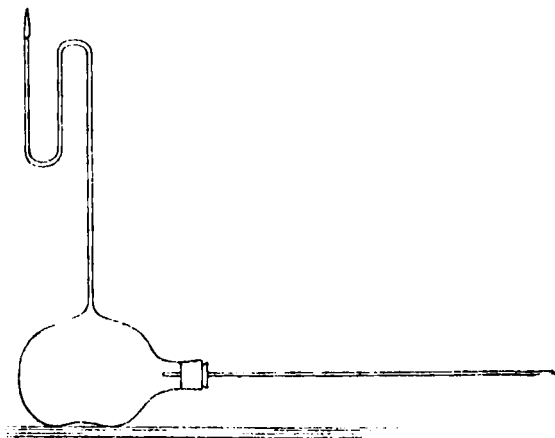


Fig. 2.

Stückes misst ungefähr 30 cm. Gegenüber diesem Röhrchen ist der Bauch des Kölbchens plattgedrückt, sodass dieser nunmehr einen ebenen Boden bildet, mit Hülfe dessen sich das Ganze auf eine Unterlage aufsetzen lässt. In den weiten, horizontal liegenden, Hals wird mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens die mit dem Gase gefüllte, etwa 30 cm lange Capillare eingepresst, nachdem ihr zuvor in einer Schale siedenden Wassers die eine Spitze abgebrochen und nach dem Austreiben einiger Gasbläschen ein mehrere Centimeter langer Wasserfaden als Verschluss beigebracht worden ist. Im Augenblicke des Einpressens des Stopfens wird ferner noch die Spitze des angeschmolzenen Rohres abgebrochen, damit das durch den Stopfen verdrängte Wasser nach oben ausweichen kann.

Der so vorgerichtete Apparat wird am Ende ebenso wie der andere in einen grossen, aus parallelen Glaswänden gebildeten Wasserbehälter eingesenkt, so tief, dass nur das verticale Rohr um einige Centimeter aus dem Wasser herausragt, und nun Sorge getragen, dass dessen Temperatur möglichst auf der Höhe von 16° verbleibt.

Es lässt sich zeigen, dass eine ziemlich lange Reihe von Jahren vergehen müsste, ehe sich das luftfreie Wasser des Kölbchens durch Aufnahme von Luft von der Spitze des engen angeschmolzenen Rohres aus so weit mit solcher gesättigt hätte, dass dadurch die Gefahr einer bemerkbaren Gegendiffusion in der Capillare gegeben wäre, vorausgesetzt natürlich immer, dass während dieser langen Zeit jegliche Strömung innerhalb des Wassers vermieden bliebe. Aber wiewohl auch letztere Bedingung aus leicht begreiflichen Gründen nicht erfüllbar ist, bleibt trotzdem die Erwartung berechtigt, dass auch nur die halbe Sättigung der 200 cm^3 Wasser mit Luft von dem langen und engen Rohre aus einen Zeitraum beanspruchen wird, der die Dauer eines brauchbaren Diffusionsversuches mit der Capillare um ein sehr Vielfaches übertrifft.

Der Gedanke, durch derartige Versuche und zwar speciell durch an bestimmten, vorausberechneten Terminen vorgenommene Beobachtungen des Wasserstandes die Gültigkeit der Fourier'schen Regel für die Diffusion des Wasserstoffs zu prüfen, ist freilich bei der Kleinheit der Verschiebungen von vornherein ausgeschlossen. Man darf zufrieden sein, wenn es überhaupt gelingt, auf Grund der Voraussetzung von der Gültigkeit jener Regel aus den nach mehrmonatlicher Beobachtungsfrist erlangten Zahlenwerthen die Grösse k mit Hülfe der Gleichung

$$v_a = 2\alpha \sqrt{\frac{k t}{\pi}}$$

auch nur annähernd zu berechnen.

Folgende kleine Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Beobachtungsdaten eines solchen Versuches.

Die Versuchsdauer betrug 75 Tage.

Die Temperatur wurde jeden Tag, dagegen der Stand des Wasserfadens in der Capillare, desgleichen der Barometerstand, die Temperatur des Barometers und die Höhe der Wassersäule h im Ansatzrohr des Kölbchens nur am Anfang und

am Schlusse des Versuches abgelesen. Als Einheit der auf die Capillare geätzten Scala gilt das Centimeter.

Zeit der Beobachtung	b'	τ	t	h in mm	p	V_{tp}	V_{ob}	Δ
4. Aug.	732,9	20,0°	17,7°	320	738,9	24,00	21,915	0,485
18. Oct.	724,3	12,0	16,3	305	731,6	23,59	21,430	

Nehmen wir — allerdings etwas willkürlich, da der Druck überhaupt nur zweimal bestimmt wurde — an, der mittlere Druck des in der Capillare enthaltenen Wasserstoffs sei

$$= \frac{738,9 + 731,6}{2} = 735,3 \text{ mm}$$

gewesen, so würden unter dem Drucke einer Atmosphäre

$$\frac{0,485 \cdot 760}{735,3} = 0,501 \text{ Vol.}$$

in das Wasser eingedrungen sein.

Da die Mitteltemperatur der langen Versuchszeit in der That rund 16° war, bei dieser aber α nach Winkler¹⁾ den Werth 0,01869 hat, und da endlich der ganze Versuch 75 Tage dauerte, so wird, wenn

$$v = 2\alpha \sqrt{\frac{k t}{\pi}},$$

$$k = \left[\frac{0,501}{0,03738} \right]^2 \cdot \frac{3,14}{75}$$

$$= 7,53.$$

Bedenkt man die mancherlei uncontrollirbaren Schwankungen des Druckes und der Temperatur, die während des Zeitraumes von 75 Tagen vorgekommen sein mögen, desgleichen auch die möglichen Ungleichheiten im Caliber der Capillare, so wird man bei der erstaunlichen Kleinheit der absoluten Werthe, um die es sich hier handelt, über die Grösse der Abweichung der gefundenen von der geforderten Zahl (6,47) sich nicht verwundern dürfen.

Ich habe endlich noch einen kurzen Versuch über die Diffusion des *Chlors* in Wasser und zwar mit einem langen Flüssigkeitsfaden in einer Capillare angestellt. Bei dem grossen

1) Winkler, l. c.

Absorptionscoefficienten dieses Gases für Wasser war es möglich, in kürzeren Zeiträumen zu beobachten und in derselben Weise, wie es Stefan mit der Kohlensäure gethan, an den zu berechneten Zeitpunkten gemessenen Verschiebungen des Flüssigkeitsfadens die Richtigkeit der Theorie zu prüfen.

Das Chlor war in bekannter Weise aus einem Gemische von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure gewonnen. Der ganze Versuch wurde im Dunkeln ausgeführt. Die in der folgenden Tabelle geltende Längeneinheit ist wieder das Centimeter. Als Einheit der Zeit dienten 6 Stunden.

Wachsthum der Zeiten	Ablesungstermine	t	p	V_{tp}	V_{ob}	d
1.6 = 6	26. Juni Abends 6 ^h	16,1 ^o	726,1	18,79	16,953	
4.6 = 24	27. „ Mittags 12	16,0	728,2	17,20	15,569	1,384
9.6 = 54	28. „ Abends 6	16,6	727,8	15,80	14,264	1,305
16.6 = 96	30. „ Mittags 12	16,4	731,8	14,20	12,899	1,365
	Mittel	16,3 ^o	728,5			1,351

Die mittlere Temperatur des Versuches war 16,3^o; der mittlere Druck 728,5 mm; die gesammte Volumenabnahme, die während 90 Stunden (= 3,75 Tagen) erfolgte, = 16,953 – 12,899 = 4,054 oder, berechnet auf den Druck 760,

$$= \frac{4,054 \cdot 760}{728,5} = 4,229.$$

Nehmen wir α für die Temperatur 16^o nach Schönfeld¹⁾ = 2,3253, so wird, wenn wir k wieder auf den Tag als Einheit beziehen,

$$4,229 = 2 \cdot 2,3253 \sqrt{\frac{k \cdot 3,75}{\pi}}$$

und

$$k = 1,098 \text{ cm.}$$

Wie dieser Versuch lehrt, folgt das diffundirende Chlor nicht allein dem Gesetze, dass die durch die Oberfläche in die Flüssigkeit eindringenden Gasmengen sich verhalten wie die Quadratwurzeln aus den vom Beginne des Versuches an gerechneten Zeiten, sondern fügt es sich auch der weiteren Regel, dass die Diffusionscoefficienten sich umgekehrt verhalten

1) Schönfeld, Lieb. Ann. 96. p. 8. 1855.

wie die Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten; denn der danach berechnete Werth von k ist gleich 1,087, fällt also mit dem gefundenen nahe zusammen. Wie aus anderen Beobachtungen, so darf man auch aus dieser schliessen, dass das Chlor, wofern seine Lösung nur bei einer über 10^0 liegenden Temperatur gehalten wird, nicht ohne weiteres mit dem Wasser ein complicirtes Hydrat bildet¹⁾, sondern sich, wie die indifferenten Gase, zunächst nur in Gestalt von gewöhnlichen Molecülen im Wasser verbreitet.

Nach F. Kohlrausch's Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Electrolyte²⁾ ist die Beweglichkeit der Wasserstoffionen etwa fünfmal so gross wie diejenige der Chlorionen. Ein ähnliches Verhältniss besteht, wie man sieht, zwischen den Diffusionscoefficienten der bezüglichen Gase für Wasser. Soll man daraus schliessen, dass die Molecüle beider Gasarten in ihrer wässerigen Lösung dissociirt sind? Oder unterscheidet sich die Beweglichkeit der ganzen Molecüle in gleicher Weise wie diejenige der einzelnen Atome?

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Grösse der einzelnen Diffusionscoefficienten Versuche anzustellen, habe ich zunächst unterlassen. Nach J. Müller's mit Ammoniak und Wasser ausgeführten Versuchen³⁾ scheint der Diffusionscoefficient der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional zu sein.

Es sei übrigens bemerkt, dass das Ammoniak nach den Versuchen desselben Autors der allgemeinen Regel, wonach sich die Diffusionscoefficienten umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten verhalten sollen, nicht zu gehorchen scheint. Hr. Müller fand die in einer Minute durch eine Wasserschicht von 1 cm^2 Querschnitt und 1 cm Dicke unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 15^0 diffundirende Ammoniakmenge im Mittel = $8,06\text{ cm}^3$. Bezogen auf einen Tag wächst diese Menge auf $11\,606\text{ cm}^3$. Nimmt man

1) Vgl. auch Goodwin, Berl. chem. Ber. 15. p. 3039. 1882.

2) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1876. p. 213.

3) J. Müller, l. c. p. 563.

mit Hrn. Müller den Absorptionscoefficienten des Ammoniaks bei 15° zu 727 an, so erhält man für diese Temperatur

$$k = \frac{11606}{727} = 15,96.$$

Der von obiger Regel geforderte Werth beträgt für 16° nur 2,216.

Ich gebe zum Schlusse eine Zusammenstellung der berechneten mit den gefundenen k -Werthen derjenigen Gase, über deren Diffusion im Wasser überhaupt bis jetzt Untersuchungen angestellt worden sind. Als bezügliche Temperatur darf allgemein diejenige von 16° gelten. Als Zeiteinheit gilt der Tag und als Längeneinheit das Centimeter.

Name des Gases	k		Bemerkungen
	ber.	gef.	
Kohlensäure	—	$\left. \begin{array}{l} 1,41 \\ 1,36 \\ 1,37 \end{array} \right\} 1,38$	Capillarversuche von Stefan.
Wasserstoff	6,47	4,09	Hydrophanversuch.
		4,45	Hydrophanversuche $\left\{ \begin{array}{l} \text{von Kohlensäure} \\ \text{mit Gegendiffusion} \end{array} \right.$
		7,53	$\left\{ \begin{array}{l} \text{von Luft.} \\ \text{Capillarversuch ohne Gegendiffusion.} \end{array} \right.$
Sauerstoff	1,62	1,62	Hydrophanversuche.
Stickstoff	1,73	1,73	
Stickoxydul	1,34	1,35	
Chlorgas	1,087	1,098	Capillarversuch.
Ammoniak	2,22	15,96	J. Müller.

Tübingen, im October 1896.