

8. *Über die Diffusion von Argon und Helium;* *von Rudolf Schmidt.*

(Auszug aus der Inaug.-Diss. Halle 1904.)

Experimentelle Untersuchungen über Diffusion von Gasen sind in umfangreicherer Weise zuerst von Loschmidt¹⁾ und namentlich von v. Obermayer²⁾ angestellt worden; sie haben für eine große Anzahl von Gaskombinationen den Zahlenwert des Diffusionskoeffizienten sowie seine Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt. Alle späteren Versuche — zum Teil auch schon die von v. Obermayer — liefen darauf hinaus, das Gesetz der Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten mit dem Mischungsverhältnisse oder dem Dichtigkeitsgefälle der Gase zu ergründen, nachdem O. E. Meyer eine solche Veränderlichkeit zufolge der aus der kinetischen Theorie der Gase hergeleiteten Gleichungen erwartet hatte, entgegen den Theorien von Maxwell und Stefan, welche zu einem konstanten Koeffizienten führen.

Die aus den Beobachtungen obengenannter Forscher hergeleiteten Werte der Koeffizienten stehen in ziemlich guter Übereinstimmung mit den Werten, welche sich nach der von Meyer³⁾ angegebenen Formel aus den molekularen Geschwindigkeiten der Gase und ihren aus den Reibungskoeffizienten bestimmten molekularen Weglängen berechnen lassen, aber nur für den Fall, daß das Verhältnis der Anzahl der Moleküle beider Gase in dem betrachteten Querschnitt, N_1/N_2 , gleich 1 gesetzt werden kann. Indessen standen bei allen diesen Untersuchungen nur zwei- und mehratomige Gase zur Verfügung; es schien daher nicht ohne Interesse, den Diffusionskoeffizienten

1) J. Loschmidt, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien 61. p. 367; 62. p. 468. 1870.

2) A. v. Obermayer, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien 81. p. 1102. 1880; 85. p. 147 u. 748. 1882; 87. p. 188. 1883; 96. p. 546. 1887.

3) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, p. 269. Breslau 1899.

zweier einatomiger Gase festzustellen, deren Eigenschaften ja eine noch bessere Übereinstimmung mit der Theorie erwarten lassen. Auf freundliche Anregung und mit gütiger Unterstützung des Hrn. Prof. Dr. E. Dorn habe ich daher Argon und Helium einer solchen Untersuchung unterzogen; es wurde zunächst durch eine Reihe von Versuchen der numerische Wert des Koeffizienten bestimmt, sodann mit einem zweiten Apparat gleichzeitig seine Abhängigkeit vom Dichtigkeitsgefälle geprüft; die Ergebnisse wurden mit den Formeln von Meyer verglichen.

Die Apparate.

Von den Methoden, die zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten Verwendung gefunden haben, kam nur die Maxwell-Loschmidtsche in Frage; das Prinzip dieser ist folgendes: ein vertikal zu stellendes Rohr von gleichem kreisförmigen Querschnitt wird durch einen Schieber oder Hahn in zwei gleiche Hälften geteilt; nachdem die Gase in den Apparat übergeführt sind, — das spezifisch schwerere unten — wird die Diffusion durch Öffnen des Hahnes bez. Schiebers eingeleitet. Das nach bestimmter Zeit in beiden

Rohrhälften befindliche Gas wird analysiert und aus dem Prozentgehalt der Diffusionskoeffizient berechnet.

Es wurden daher nach dem Vorbilde v. Obermayers als Diffusionsröhre zwei Gewehrläufe

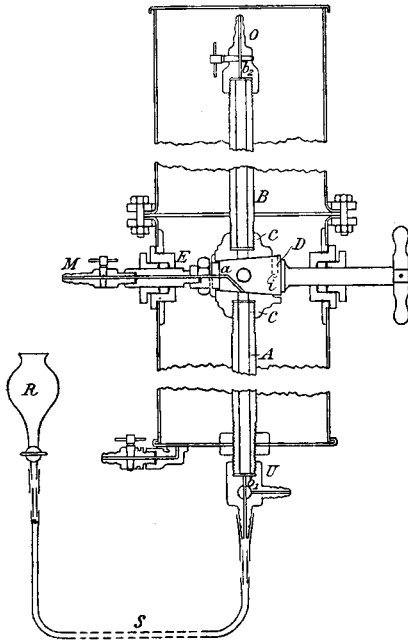


Fig. 1.

aus Stahl benutzt, *A* und *B* (Fig. 1), mit einer Bohrung von 9 mm und einem äußeren Durchmesser von 20 mm. Es ist

hierbei zu bemerken, daß, trotzdem beide Läufe aus einem Rohr geschnitten waren, der innere Durchmesser nicht überall der gleiche war, sondern das Quecksilbergewicht ergab für das untere Rohr einen mittleren Durchmesser von 8,98 mm, für das obere einen solchen von 8,94 mm.

Die Läufe *A* und *B* sind in das aus ganz weichem Schmiedeeisen hergestellte Hahnlager *C* eingeschraubt, in welchem sich der aus Stahl gegossene Hahnkonus *D* bewegt. Lager und Konus sind genau auf die Weite der Läufe durchbohrt und mit diesen zusammen nachgeschmirgelt. Das Diffusionsrohr wird an seinem unteren Ende von dem Dreiwegehahn *U* abgeschlossen, an seinem oberen Ende durch den einfach durchbohrten Hahn *O*. Die Bohrungen b_1 und b_2 der Hahnlager *U* und *O*, die einzigen „schädlichen Räume“ im Diffusionszylinder, waren nur 0,75 mm weit bei einer Länge von 10 mm; infolgedessen kam auch ihr Einfluß nicht in Frage.¹⁾ An den unteren Zapfen des Dreiwegehahnes *U* ist ein umspinnener Gummischlauch *S* angeschlossen, welcher das Diffusionsrohr mit der Füllkugel *R* verbindet; durch Heben oder Senken dieser ist es leicht möglich, den Apparat mit Quecksilber zu füllen bez. ihn zu entleeren.

Abgesehen von der 9 mm-Bohrung besitzt der große Konus *D* noch eine ca. 1,5 mm weite Bohrung *a*, die in einer aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise angeordnet ist. Sie setzt sich fort in einem in *D* eingeschraubten zylindrischen Stück *E* aus weichem Schmiedeeisen und kann durch den kleinen Hahn *M* abgeschlossen werden. So ist es möglich

1. beide Rohrhälften miteinander in Verbindung zu setzen (Stellung 1),

2. durch eine Drehung von 45° aus Stellung 1 beide Rohrhälften abzuschließen (Stellung 2),

3. durch eine Drehung von weiteren 45° das untere Rohr durch die Bohrung *a* mit beliebigen Apparaten zu verbinden, während gleichzeitig das obere Rohr abgeschlossen bleibt (Stellung 3).

Um die Drehung des Hahnes *D* auf 90° zu begrenzen,

1) Das Volumen einer solchen Bohrung ist ca. $\frac{1}{25}$ ccm, während eine Rohrhälfte ca. 34 ccm Inhalt hat.

und vor allem, um es zu ermöglichen, die große Bohrung genau in die Verlängerung der Laufbohrungen zu bringen, ist in den Konus *D* seitlich ein starker Stahlstift *i* eingelassen, der sich seinerseits in einem entsprechenden Ausschnitt des Hahnmantels *C* bewegt. Eine Erweiterung dieses Ausschnittes durch Anschlagen des Stahlstiftes beim Gebrauch hat nicht stattgefunden, auch war ein tieferes Eindringen des Konus in das Lager infolge Nachschleifens nicht zu bemerken, so daß die Hahnbohrung bei allen Versuchen in genauer Verlängerung der Laufbohrungen stand.

Als Dichtung an den Einschraubstellen wurde Vulcanfiberpappe benutzt, welche sich gut bewährt hat; nachdem die entsprechend hergerichteten Scheiben durch starkes Anziehen der Läufe soweit wie möglich zusammengepreßt waren, wurden die nach innen überstehenden Teile der Packung durch einen genau in die Laufbohrung passenden Fraiser entfernt. So war auch an diesen Stellen eine Ungleichheit des Querschnittes im Diffusionszylinder vermieden.

Daß sämtliche Hähne auf das sorgfältigste in die Lager eingeschmirgelt wurden, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden; auf Dichthalten wurde der Apparat schließlich dadurch geprüft, daß er mittels der Töpler-Hagen-Pumpe stark evakuiert wurde; das Vakuum blieb auch nach längerem Stehen gut.

Den ganzen Apparat umgibt ein zylindrischer Mantel aus 1 mm starkem Kupferblech. Der Hahn *D* sowie das in ihn eingeschraubte zylindrische Stück *E* sind vermittelt Stopfbüchsen durch den Kupfermantel hindurchgeführt, ebenso das nur wenig über den Boden desselben hervorragende Stück des Laufes *A*. Der Mantel selbst hat bei einem Durchmesser von 150 mm eine Höhe von ca. 1020 mm; er ist kurz über dem großen Hahn durchgeschnitten und wird dort durch Flanschenringe und sechs Schrauben zusammengehalten. An seinem Boden befindet sich ein Ablasshahn, um ihn bei event. Füllung mit einem flüssigen Bade bequem entleeren zu können. Indessen war er bei sämtlichen vorliegenden Untersuchungen mit Watte gefüllt, da diese einen ausreichenden Schutz gegen größere Temperaturschwankungen während des Versuches bot.

Der Kupferzylinder ist auf einem soliden Holzchemel, in

welchem für den Hahn U und den Ablaufhahn entsprechende Ausschnitte vorgesehen sind, fest montiert. In der seitlich an dem Tischchen befestigten Führung läuft ein Schlitten, welcher das Quecksilbergefaß R trägt und vermittelt Schraube in beliebiger Höhe festgestellt werden kann.

Die Länge des ganzen Diffusionszylinders beträgt 999,30 mm; dabei ist die Länge der Läufe so gewählt, daß die untere Fläche des Hahnkonus D die Gesamtlänge der Röhre halbiert. Eine genaue Abgleichung konnte durch geeignete Wahl der Dichtungsscheiben in sicherer Weise erreicht werden. Die Bestimmung der Längendimensionen geschah in der Weise, daß man einen runden Messingstab, der einen genau in die Laufbohrung passenden, vorn spitz abgedrehten Eisenzylinder trug, in den Apparat einführte und die einzelnen Längen durch glatt abgeschnittene Papierstreifen markierte; mittels einer großen in Millimeter geteilten Glasskala wurden dann die einzelnen Längen abgelesen.

Wie schon erwähnt, wurden die Volumina der beiden Rohrhälften durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt; es ergab sich, daß das untere Volumen zum oberen sich verhält wie 1:0,9934. Dies machte bei den Analysen eine entsprechende Korrektur der Prozente notwendig.

Um die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit dem Dichtigkeitsgefälle zu prüfen, wurde noch ein zweiter Apparat konstruiert. An Stelle des Laufes B ist in das Hahnlager C ein anderes Rohr eingeschraubt, das seinerseits wiederum durch einen Hahn (C' D') geteilt wird; dieser ist in allen Einzelheiten genau so konstruiert, wie der Konus D bez. das Lager C . Er ermöglicht es, das Gasgemisch in dem oberen Diffusionsrohr in zwei Hälften gesondert aufzufangen und zu analysieren. Der Kupfermantel ist in entsprechender Weise nochmals kurz über diesem zweiten Hahn durchgeschnitten; die einzelnen Teile werden wiederum durch Flanschenringe und Schrauben zusammengehalten. In allen übrigen Teilen ist der Apparat unverändert.

Die Gesamtlänge des Diffusionszylinders beträgt jetzt 1001,20 mm; sie wird durch die untere Fläche des Konus D , die Länge des oberen Rohres durch die untere Fläche des Konus D' in zwei gleiche Teile geteilt.

Das Verhältnis der Volumina dieses Apparates ist 1:0,9947, und zwar ist das Volumen der oberen Hälfte das größere.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß die Apparate von der Maschinenfabrik Wegelin & Hübner, A.-G. Halle, angefertigt wurden. Die engen, in dem zum Teil sehr harten Material schwierig auszuführenden Bohrungen besorgte der Institutsmechaniker, Hr. A. Böckel.

Darstellung der Gase.

Zunächst wurden Vorversuche angestellt mit Kohlensäure und Wasserstoff. Erstere stellte man aus eingeschmolzenem Natriumbicarbonat dar, auf welches man Salzsäure tropfen ließ; der Wasserstoff wurde elektrolytisch gewonnen. Die Gase wurden vor dem Überleiten in den Diffusionsapparat sorgfältig getrocknet.

Das Helium wurde in der von H. Schultze¹⁾ näher angegebenen Weise durch Ausglühen von Monazitsand²⁾ gewonnen und durch eine einmalige „Reinigung“ von den möglichen Verunreinigungen: Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxydgase befreit. Bezüglich aller Einzelheiten muß ich auf die oben zitierte Abhandlung von H. Schultze verweisen.

Die spektralanalytische Untersuchung mit einem lichtstarken Spektralapparat von Steinheil ließ keine Verunreinigung durch die genannten Gase erkennen. Die durch Wägung bestimmte Dichte war auf $O = 16$ bezogen 2,083, während die Dichte des vollkommen reinen Heliums 1,98 ist. Das Helium ist nun nicht durch Neon verunreinigt, wie noch H. Schultze annimmt, sondern spektrometrische Untersuchungen im hiesigen Institut³⁾ haben ergeben, daß es hauptsächlich Argon enthält. Die Dichte dieses ist 19,94; mithin ist der Gehalt an Argon 0,573 Volumprocente.

1) H. Schultze, Ann. d. Phys. 6. p. 303. 1901.

2) Der Monazitsand war von Hrn. Dr. Knöfler dem Institut freundlichst zur Verfügung gestellt.

3) Vgl. J. Schniederjost, Inaug.-Diss. Halle 1904. p. 19.

Das von mir benutzte Argon war von W. Schwarze für seine Versuche über Wärmeleitfähigkeit¹⁾ im wesentlichen nach der von Ramsay und Travers angegebenen Methode dargestellt; es war in einer Pipette nach Salet unter starkem Überdruck aufbewahrt. Das Spektrum wies keinerlei Verunreinigungen auf, und eine nochmals durch Wägung ausgeführte Dichtebestimmung bestätigte die von W. Schwarze angegebene Dichte: 19,948.

Theorie und Berechnung der Versuche.

Sind N_1 und N_2 die Anzahl der Moleküle jedes der beiden Gase in der Volumeneinheit, so gelten für die Diffusion die Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = k \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial N_2}{\partial t} = k \frac{\partial^2 N_2}{\partial x^2},$$

vorausgesetzt, daß man den Diffusionskoeffizient k als Konstante, also als unabhängig vom Mischungsverhältnis ansieht. Für N_1 und N_2 kann man auch die Partialdrucke p_1 und p_2 der Gase setzen.

Das Integral der Differentialgleichung

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = k \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2},$$

welches den Bedingungen des Versuches entspricht, ist

$$(1) \quad p_1 = \frac{p}{2} + \frac{2p}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi}{2} \cos \frac{n\pi x}{a} e^{-\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 kt};$$

hierin ist a die Länge der Diffusionsröhre.

Die Gleichung gibt den Partialdruck bez. die Dichtenverteilung der Gase zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Stellen des Diffusionsrohres an.

Für den Quotienten der Differenz und Summe der Mengen u und o des einen Gases im unteren und oberen Rohr erhält man

$$(2) \quad \frac{u - o}{u + o} = \frac{8}{\pi^2} \left[\frac{1}{1} e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} + \dots \right]$$

1) W. Schwarze, Ann. d. Phys. 11. p. 317. 1903.

Den Wert von $u - o/u + o$ ergeben die Analysen, infolgedessen läßt sich aus dieser Gleichung der Diffusionskoeffizient berechnen.

v. Obermayer¹⁾ hat für die Formel eine Tabelle mit kt als Argument unter Beibehaltung von drei Gliedern der Reihe gerechnet. Will man dieselbe auf einen Apparat von der Länge a anwenden, so ist zu beachten, daß sie dann statt $kt:kt(a'/a)^2$ gibt, wenn a' die Länge des v. Obermayer'schen Apparates ist. Letztere beträgt 0,8662 m, der von mir benutzte Apparat I ist 0,9993 m lang. Daher sind die aus der Tabelle von v. Obermayer entnommenen Werte mit $\left(\frac{0,9993}{0,8662}\right)^2$ zu multiplizieren.

Ein Auszug der so umgerechneten Werte ist in meiner Dissertation p. 16 gegeben.

Legt man nun der Berechnung der Versuche mit Argon und Helium die Formel (2) zugrunde, so erhält man den Diffusionskoeffizienten des Argons in ein Gemisch von Argon und Helium, da das zur Verfügung stehende He durch Ar verunreinigt war, wie oben dargelegt. Indessen läßt sich auch der Koeffizient der reinen Gase bestimmen, wenn man bei Aufstellung der Integrationsbedingungen jenem Umstande Rechnung trägt. Enthält das Helium einen Bruchteil β Argon, so sind die Bedingungen:

$$p_1 = p \quad \text{für } t = 0 \quad \text{und } x = 0 \quad \text{bis } x = \frac{a}{2}$$

$$p_1 = \beta p \quad \text{für } t = 0 \quad \text{und } x = \frac{a}{2} \quad \text{bis } x = a$$

$$p_1 = \frac{p}{2}(1 + \beta) \quad \text{für } t = \infty \quad \text{und } x = 0 \quad \text{bis } x = a$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial p_1}{\partial x}\right) = 0 \quad \text{für jedes } t \quad \text{und } x = 0 \\ \left(\frac{\partial p_1}{\partial x}\right) = 0 \quad \text{für jedes } t \quad \text{und } x = a. \end{array} \right.$$

Das ihnen entsprechende Integral der partiellen Differentialgleichung ist

$$(1a) \quad p_1 = p \frac{1+\beta}{2} + p \frac{1-\beta}{2} \cdot \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi}{2} \cos \frac{n\pi x}{a} e^{-\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 kt}$$

1) A. v. Obermayer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 81. p. 1113. 1880.

Der Quotient der Differenz und Summe der Mengen des einen Gases in beiden Rohrhälften ist dann

$$(2a) \quad \frac{u-o}{u+o} = \frac{1-\beta}{1+\beta} \cdot \frac{8}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{1} e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} + \dots \right\}$$

Das Helium enthielt 0,573 Volumprocente Argon. Die aus den Analysen bestimmten Werte von $u-o/u+o$ sind daher mit

$$\frac{1,00573}{0,99427} = 1,0115$$

zu multiplizieren, und die zugehörigen Werte von kt aus der Tabelle zu entnehmen. k ist dann also der Diffusionskoeffizient des Argons in reines Helium.

Die Formeln (2) und (2a) geben den Diffusionskoeffizienten an der Stelle $x = a/2$. Nun gestattet der Apparat II, gleichzeitig den Koeffizienten bei $x = \frac{3}{4}a$ zu berechnen; man hat dann aus der Gleichung (1a) die Mengen u_1 und o_1 des ersten Gases zu bestimmen, welche sich in dem Volumen zwischen $x = 0$ und $x = \frac{3}{4}a$ einerseits, und dem zwischen $x = \frac{3}{4}a$ und $x = a$ andererseits befinden. Es ergibt sich

$$(3) \quad \frac{u_1 - o_1}{u_1 + o_1} = \frac{1}{2} + \frac{1-\beta}{1+\beta} \cdot \frac{4\sqrt{2}}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{1} e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} - \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} - \frac{1}{25} e^{-\frac{25\pi^2}{a^2} kt} + + \dots \right\}$$

Die Umrechnung des bei einem Drucke p und einer Temperatur t gefundenen Diffusionskoeffizienten k auf eine andere Temperatur t' und auf 760 mm geschah nach folgender Formel:

$$k' = k \left[\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} \right]^n \cdot \frac{p}{760}.$$

Der Exponent n ist von v. Obermayer für eine Anzahl Gaskombinationen empirisch bestimmt; er fand¹⁾ für Kohlen-säure-Wasserstoff 1,74.

Für Ar-He leitete ich ihn aus ihren Exponenten n_1 und n_2 des Temperaturfaktors der Reibung folgendermaßen her: ändert sich der Reibungskoeffizient proportional der Funktion $(1 + \alpha t)^m$, so ändert sich der Diffusionskoeffizient proportional $(1 + \alpha t)^{m+1}$, wie sich aus der kinetischen Gastheorie²⁾ ergibt.

1) A. v. Obermayer, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien 81. p. 1124. 1880.

2) Vgl. O. E. Meyer, Kin. Theorie der Gase p. 271. Breslau 1899.

Der Exponent für die Diffusion zweier Gase ist also einsteilen zu setzen

$$n = 1 + \frac{n_1 + n_2}{2}.$$

H. Schultze bestimmte den Exponenten n_1 der Reibung des Argons¹⁾ zu 0,8227, den Exponenten n_2 für Helium²⁾ zu 0,6852. n wurde daher mit 1,75 in Rechnung gebracht.

Ausführung der Versuche.

Nachdem sämtliche Hähne des Apparates mit einer Mischung von Wachs und Vaseline sorgfältig eingefettet sind, und das an dem Hahn (D , C) beim Drehen des Konus nach innen hervortretende Fett mit dem bei der Ausmessung benutzten, an einer Messingstange befindlichen Eisenzylinder entfernt ist, wird durch Heben des Gefäßes R die Diffusionsröhre mit Quecksilber gefüllt.

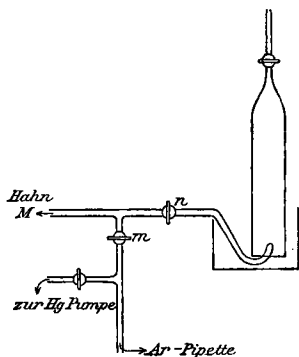


Fig. 2.

Um nun den Apparat mit Argon³⁾ und Helium zu füllen, verfuhr man in folgender Weise: mit dem Hahn M wird ein in Fig. 2 gezeichnetes T -Stück verbunden; der eine freie Schenkel dieses läuft in eine Art Gasentbindungsrohr aus; der andere ist an die das Argon enthaltende Pipette angesetzt und steht gleichzeitig durch ein seitlich angeblasenes

Rohr mit der Hg-Pumpe in Verbindung. Beide Schenkel können durch die Glashähne m und n abgeschlossen werden. Der Apparat wird nun bis über den Hahnkonus O mit Quecksilber angefüllt; ebenso wird durch die kleine Bohrung a des Konus D das T -Stück bis zum Hahne m sowie das Gasentbindungsrohr mit Quecksilber beschickt, und über letzteres ein kleiner, mit Hg gesperrter Gasgasmeter gesetzt.

1) H. Schultze, Ann. d. Phys. 5. p. 168. 1901.

2) H. Schultze, l. c. 6. p. 310. 1901.

3) Ich übergehe hier die Angaben, wie man beim Füllen der Diffusionsröhre mit CO_2 und H verfuhr, und verweise auf meine Dissertation p. 20 ff.

Die Helumpipette wird mit dem Hahne *O* einerseits und mit der Hg-Pumpe andererseits verbunden; und nachdem die Zuleitung bis *O* scharf evakuiert ist, wird der Diffusionszylinder bis unter den Hahn (*C*, *D*) mit Helium unter Überdruck gefüllt. Sodann wird der Druck im Innern des Apparates mit dem Atmosphärendruck ausgeglichen, indem man den Hahn *O* einen Moment öffnet, und der Hahn *D* in die Stellung 3 gebracht. Das im unteren Rohr befindliche He kann nun durch die Bohrung *a* herausgedrückt werden und wird von dem Gasometer aufgenommen. Nach Abschluß des Hahnes *n* wird dann das Argon sofort in das untere Rohr übergeführt, da die Verbindung des *T*-Stückes mit der Argonpipette von *m* an bereits vorgängig evakuiert ist, während der Teil über *m* ja mit Quecksilber gefüllt ist. Der Druckausgleich geschieht wieder durch Öffnen des Hahnes *M*. Die Temperatur wird an einem im oberen Teil des Kupfermantels befindlichen Thermometer abgelesen; letzteres war mit einem genau kalibrierten Normalthermometer von Fuess, dessen Fixpunkte ebenfalls bestimmt waren, im Wasserbade verglichen. Temperaturdifferenzen vor und nach dem Versuch waren während der Sommermonate nicht zu bemerken, während der Wintermonate betragen sie in keinem Falle mehr als $0,2^{\circ}$, bei einer Versuchsdauer von ca. $\frac{1}{2}$ Stunde.

Ca. 20 Minuten nach dem Füllen des Apparates wird die Diffusion eingeleitet, indem der Hahn *D* in die Stellung 1 gebracht wird. Die Zeit, die mit einem halbe Sekunden schlagenden Chronometer bestimmt wird, zählt vom Beginn des Drehens in Stellung 1 bis zum Beginn des Drehens in die 45° -Stellung, wodurch die Diffusion unterbrochen wird.

War der Apparat mit Kohlensäure und Wasserstoff gefüllt, die ja mit Hilfe von Absorptionsmitteln analysiert werden können, so wurden die Gemische nun in mit Quecksilber gesperrte Gasometer übergeführt, worüber das Nähere in der Dissertation nachgesehen werden möge.

Die Analysen wurden ausgeführt mit dem von Hempel konstruierten Apparate für „exakte Gasanalysen ohne Gummiverbindungen und Schiffe“.

Die Absorption der Kohlensäure geschah durch Kalilauge, 1 Teil Ätzkali gelöst in 2 Teilen Wasser.

Da der Apparat ein sehr genaues Arbeiten gestattet, war die Übereinstimmung der Analysen untereinander gut. Die größte Abweichung betrug $\frac{1}{10}$ Proz. Es sei hierbei bemerkt, daß von der Benutzung des Korrektionsrohres Abstand genommen und für jede Druckablesung Barometer sowie Temperatur bestimmt wurde.

Eine chemische Analyse der Gemische von Argon und Helium ist nicht möglich. Man war daher bei den Versuchen mit diesen Gasen darauf angewiesen, die Dichte jedes Gemisches durch Wägung festzustellen und daraus den Prozentgehalt zu berechnen. Sind S die Dichte des Gemisches, s und s' die Dichten der einzelnen Gase, so ist der Prozentgehalt an dem Gase mit der Dichte s' bestimmt durch

$$p = 100 \cdot \frac{S - s}{s' - s}.$$

Da der Berechnung der Versuche die Formel (2a) zugrunde gelegt wurde, so war für die Bestimmung des Prozentgehaltes die Dichte $s = 1,98$ des reinen Heliums in Rechnung zu setzen.

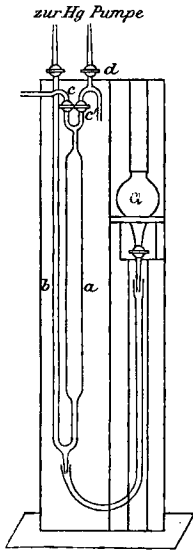


Fig. 3.

Die Ar-He-Gemische wurden aus dem Diffusionsapparat nicht erst in Gasometer gebracht, sondern gleich in Pipetten, die zur Bestimmung des Druckes in der Wägekugel dienen und eine in Fig. 3 skizzierte Anordnung haben. Eine ca. 2 cm weite Glasröhre a steht in Verbindung mit einem ca. 1 cm weiten Manometerrohr b ; beide können durch Heben des Gefäßes Q mit Hg gefüllt werden. An a setzt sich oben ein U-förmiges T -Stück an, dessen Schenkel durch Glashähne c und c' abgeschlossen sind. Das an c' angeblasene T -Stück vermittelt durch seinen durch den Hahn d verschließbaren Schenkel die Verbindung mit der Hg-Pumpe; an den anderen Schenkel wird mittels eines dickwandigen

Gummischlauchstückes eine Glaskugel angeschlossen; sie dient zur Aufnahme des Gasgemisches zwecks Wägung und befindet

sich zum Schutze gegen Wärmestrahlung in einem mit Stanniol ausgeklebten und mit Watte angefüllten Pappkasten.

Soll nun das Gasgemisch aus der Pipette in die Wägkugel übergeführt werden, so wird letztere und gleichzeitig die Verbindung bis c' evakuiert, dann c' geöffnet. Der Druck in der Kugel wird mittels Kathometers, Barometers und Thermometers bestimmt. Nach Beendigung der Ablesungen wird der Hahn der Kugel geschlossen, und letztere abgenommen.

Da jede Hälfte der Diffusionsröhre des Apparates I nur ca. 34 ccm Gas enthielt — einige ccm gingen dann noch in den Verbindungen verloren —, so mußten die Wägungen mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden, wollte man befriedigende Resultate erzielen. Sie geschahen bei den Versuchen mit dem Apparat I an einer Wage von Sartorius, welche sich durch große Konstanz der Ruhelage auszeichnete; Empfindlichkeit ca. 1,4 Skt. pro Milligramm. Die Schwingungen des Wagezeigers wurden mittels Fernrohres beobachtet; das Mittel der Einstellung wurde aus einem Satz von 7 Umkehrpunkten hergeleitet, die Nullage zu Anfang und zu Ende jeder Wägung bestimmt.

Zur Vermeidung von Störungen durch elektrische Ladungen waren nach Angabe von Hrn. Prof. Dorn¹⁾ in dem Wagekasten zwei Messingnäpfe, welche mit Zucker eingedampftes Radiumchlorid (Aktivität 240) enthielten, symmetrisch aufgestellt.

Den Auftrieb der Wägkugel kompensierte eine gleich große, als Gegengewicht dienende, zugeschmolzene Glaskugel. Beide Kugeln wurden, um Niederschlag von Feuchtigkeit zu vermeiden, nur mit Lederhandschuhen berührt; zum Aufhängen derselben an den Hähchen der Schalenbügel dienten zwei ausgeglühte Kupferdrähte.

Nachdem die Masse des mit dem Gasgemisch gefüllten Ballons durch Doppelwägung bestimmt ist, wird derselbe an die Hg-Pumpe angeschlossen, scharf evakuiert und wiederum gewogen. Sein Volumen wird schließlich durch Auswägen mit ausgekochtem, destillierten Wasser bestimmt, dessen Tem-

1) E. Dorn, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 5. p. 189. 1903.

peratur im Wasserbade gemessen ist. Zu bemerken ist noch, daß zur Reduktion auf den luftleeren Raum — es kommt hierbei nur der Auftrieb der Gewichtsstücke in Frage — Temperatur im Wagekasten, Barometer und Luftfeuchtigkeit, letztere am Psychrometer von Assmann, bei jeder Wägung abgelesen wurden.

Um zu prüfen, ob nicht etwa durch Undichtwerden des Diffusionsapparates Luft während des Versuches in denselben eingedrungen war, wurde jedesmal ein Teil des Ar-He-Gemisches in eine mit der Hg-Pumpe verbundene Geissleröhre übergeführt (Druck 10—20 mm), und das Spektrum im Steinheilschen Spektralapparat auf Stickstoffbanden untersucht.¹⁾

Bevor ich nun die Resultate der Versuche mitteile, sei gleich noch die Ausführung der Versuche mit dem Apparat II beschrieben. Füllen und Entleeren desselben geschieht in ganz ähnlicher Weise, wie beim Apparat I. An den Hahn M' ist ein Gasentbindungsrohr angeschlossen, welches vor dem Einlassen der Gase durch die Bohrung a' des Konus D' mit Quecksilber beschickt wird. Man kann dann das zwischen den Hähnen C und C' befindliche Gasgemisch — nach dem Entleeren der unteren Diffusionsröhre — sogleich in einen Gasometer hinüberdrücken.

Will man die Diffusion der Gase unterbrechen, so werden beide Hähne D und D' zu gleicher Zeit in die 45° -Stellung gebracht.

Zur Berechnung dieser Versuche waren drei Dichtebestimmungen nötig; für zwei von ihnen standen nur je 12 bis 15 ccm des Gemisches zur Verfügung, deren Gewicht nur ca. 6 bez. 8 mg betrug. Aus diesem Grunde war ein noch empfindlicheres Wägungsverfahren erwünscht. Hr. Prof. Dorn hatte die Liebenswürdigkeit, mir zu dem Zwecke die von ihm

1) Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt werden, daß je nachdem die Entladung in der einen oder anderen Richtung durch die Röhre ging, der Faden in der Kapillare intensiv blau oder rötlich erglänzte, während gleichzeitig im Spektrum die Argon- oder Heliumlinien intensiver waren. Merkwürdigerweise war auch im ersteren Falle die sonst so strahlende gelbe He-Linie (5876 Å.-E.) nur äußerst schwach sichtbar. Die Röhre hatte die einfache Plückersche Form und besaß Elektroden aus Aluminiumdraht.

zu Radiumwägungen benutzte Wage von Bosch mit Spiegelablesung zur Verfügung zu stellen; sie war durch besondere Vorrichtungen gegen Wärmestrahlung, Erschütterung etc. geschützt. Näheres darüber hat bereits Hr. Dorn angegeben.¹⁾ Die Temperaturdifferenz im Wagekasten vor und nach einer ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden dauernden Doppelwägung war daher höchstens $0,3^\circ$. Nach jedesmaligem Öffnen und Schließen des Kastens wartete man ca. 5 Min., bevor man mit der Beobachtung der Ausschläge begann. Im übrigen wurden alle Maßregeln wahrgenommen, wie sie bereits angeführt sind.

Nachstehend gebe ich nun die Daten der einzelnen Versuche:

I. Vorversuche. Kohlensäure-Wasserstoff.

Es seien hier nur die auf 15° und 760 mm reduzierten Resultate der Versuche mitgeteilt; die einzelnen Daten dazu beliebe man aus meiner Dissertation p. 28 ff. zu ersehen.

Versuch am 5. Mai 1903	$k = 0,2168$
„ „ 8. „ 1903	$k = 0,2182$
„ „ 12. Juni 1903	$k = 0,2175$

Das Mittel ergibt $k = 0,2175 \pm 0,0007$

Zum Vergleich führe ich die von anderen Beobachtern gefundenen Werte an:

Loschmidt ²⁾ :	$k = 0,2232$
v. Obermayer ³⁾ :	$k = 0,2145$

II. Argon-Helium. Apparat I.

Ich führe zunächst die zur Berechnung des Prozentgehaltes in den beiden Rohrhälften dienenden Daten an. Die erste Kolumne gibt den Tag des Versuches, die zweite das Gewicht des Gasgemisches auf der linken, und die nächste dasjenige auf der rechten Wagschale; das Mittel aus beiden ist in der vierten Kolumne angegeben. Die beiden nun folgenden Kolumnen enthalten die Angabe des Druckes, unter

1) E. Dorn, *Physik. Zeitschr.* 4. p. 530. 1903.

2) J. Loschmidt, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien* 61. p. 375. 1870.

3) A. v. Obermayer, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien* 81. p. 1124. 1880.

welchem das Gas in der Wägekugel stand, und seine Temperatur. S ist die Dichte des Gasgemisches, bezogen auf $O = 16$; aus dieser wird nach einer früher angegebenen Formel (vgl. p. 812) der Prozentgehalt an Argon berechnet; indessen ist bei den in der letzten Kolumne verzeichneten Werten dieses die Korrektur wegen Ungleichheit der Rohrhälften noch nicht angebracht (vgl. p. 805 und Tab. Ib).

Die erste Horizontalreihe gibt die Daten für das Gemisch im unteren Rohr, die zweite für dasjenige im oberen.

Tabelle Ia.

Datum	L	R	M	Druck	Temp.	S	Proz.-Gehalt
30. 7. 03	0,02537	0,02537	0,02537	510,67	20,3°	13,545	64,37
	0,01736	0,01740	0,01738	549,46	20,3	8,624	36,98
7. 10. 03	0,02455	0,02461	0,02458	487,12	17,45	13,623	64,80
	0,01688	0,01721	0,01704	536,10	17,05	8,569	36,67
12. 10. 03	0,02764	0,02770	0,02667	525,94	15,1	13,583	64,58
	0,01685	0,01685	0,01685	530,32	15,45	8,520	36,40
7. 11. 03	0,02800	0,02807	0,02804	547,93	13,8	13,646	64,93
	0,01555	0,01553	0,01554	489,76	13,7	8,458	36,05
11. 11. 03	0,02724	0,02709	0,02717	545,01	12,7	13,242	62,68
	0,01778	0,01793	0,01786	528,04	12,5	8,978	38,94

Das Volumen der bei diesen Wägungen benutzten Wägekugel betrug 33,51 ccm bei 20°.

In der nun folgenden Tabelle Ib sind die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten nötigen Daten mitgeteilt.

Die erste Kolumne gibt den Tag des Versuches an; die mit u bezeichnete Kolumne enthält die Angabe des wegen Ungleichheit der Rohrhälften korrigierten Gehaltes an Ar im unteren Rohr; entsprechend gibt die Kolumne o den Gehalt an Ar im oberen Rohr. Die Bedeutung von $u + o$, $u - o$ $\frac{u - o}{u + o} \cdot \frac{1 + \beta}{1 - \beta}$ ist aus der Bezeichnung selbst ersichtlich. Nun folgen unter h die Dauer des Versuches in Stunden ausgedrückt, unter p und t die Angabe des auf 0° reduzierten Druckes und der Temperatur, bei welchen die Diffusion vor sich ging. k' ist der Wert des Diffusionskoeffizienten für p

und t , während k der nach einer früher angegebenen Formel auf 760 mm und 15° reduzierte Koeffizient ist.

Tabelle Ib.

Datum	u	o	$u + o$	$u - o$	$\frac{u-o}{u+o} \cdot \frac{1+\beta}{1-\beta}$	h	p	t	k'	k
30. 7. 03	0,6394	0,3698	1,0092	0,2696	0,27021	$\frac{5}{12}$	747,59	19,2°	0,26635	0,25426
7. 10. 03	0,6437	0,3667	1,0104	0,2770	0,27731	$\frac{5}{12}$	747,23	17,2	0,26048	0,25270
12. 10. 03	0,6415	0,3640	1,0055	0,2775	0,27915	$\frac{5}{12}$	742,97	15,0	0,25886	0,25306
7. 11. 03	0,6450	0,3605	1,0055	0,2845	0,28620	$\frac{5}{12}$	765,11	14,0	0,25281	0,25606
11. 11. 03	0,6226	0,3894	1,0120	0,2332	0,23309	$\frac{1}{2}$	754,64	13,2	0,25221	0,25320

Es sei darauf hingewiesen, daß $u + o$ sich größer als 1 ergeben muß, da ja das Helium über $\frac{1}{2}$ Proz. Argon enthält.

III. Argon-Helium. Apparat II.

Zunächst seien wieder die bei den Dichtebestimmungen beobachteten Werte angegeben. Die Vertikalreihen sind genau so angeordnet, wie bei Tab. Ia. Die erste Horizontalreihe enthält die Daten für das Volumen von $x = 0$ bis $x = a/2$, die zweite diejenigen von $x = a/2$ bis $x = \frac{3}{4}a$, und die dritte die von $x = \frac{3}{4}a$ bis $x = a$.

Die Wägungen des Gemisches im unteren Rohr geschahen in der Wägekugel von 33,51 ccm Inhalt (20,0°), die Wägungen der Gemische aus den beiden oberen Rohrhälften in einer Kugel von 14,789 ccm Inhalt (13,5°).

Tabelle IIa.

Datum	L	R	M	Druck	Temp.	S	Proz.-Gehalt
17. 12. 03	0,02657	0,02661	0,02659	538,41	12,7°	13,117	61,98
	0,00846	0,00844	0,00845	518,11	14,2	9,867	43,90
	0,00682	0,00677	0,00679	509,40	12,7	8,0245	33,64
7. 1. 04	0,02690	0,02690	0,02690	541,90	11,6	13,137	62,09
	0,00844	0,00846	0,00845	523,00	14,5	9,785	43,44
	0,00610	0,00606	0,00608	457,99	12,4	7,976	33,37
18. 1. 04	0,02646	0,02644	0,02645	536,76	13,5	13,126	62,03
	0,00855	0,00855	0,00855	524,10	14,0	8,863	43,87
	0,006098	0,006094	0,006096	459,14	13,65	8,017	33,60

Es mögen nun wiederum die Daten für Berechnung der Diffusionskoeffizienten folgen:

Sind u die aus der Dichte berechneten Prozente an Ar in dem Volumen zwischen $x=0$ und $x=a/2$, o' diejenigen zwischen $x=a/2$ und $x=\frac{3}{4}a$, und o'' die zwischen $x=\frac{3}{4}a$ und $x=a$, so ist bei der Berechnung der Summen und Differenzen für die Prozente in Rechnung zu setzen:

Für das Volumen zwischen	$x = 0$	und	$x = \frac{a}{2}$	$: u$
" " "	" "	" "	$x = \frac{a}{2}$	" " $x = a : o = \frac{o' + o''}{2}$
" " "	" "	" "	$x = a$	" " $x = \frac{3}{4}a : u_1 = u + \frac{o'}{2}$
" " "	" "	" "	$x = \frac{3}{4}a$	" " $x = a : o_1 = \frac{o''}{2}$

Eine dieser Bezeichnung entsprechende Bedeutung haben die in folgender Tabelle aufgeführten Werte. k' bez. k ist der aus $u - o/u + o$ berechnete Wert des Diffusionskoeffizienten für $x=a/2$, k'_1 bez. k_1 derjenige an der Stelle $x=\frac{3}{4}a$, also aus $u_1 - o_1/u_1 + o_1$ hergeleitet; dabei sind k und k_1 wieder die auf 15° und 760 mm reduzierten Werte (vgl. Tabelle II b).

Es seien nochmals die Werte der Diffusionskoeffizienten k von Argon und Helium zusammengestellt:

1. An der Stelle $x = \frac{a}{2}$ der Diffusionsröhre	2. An der Stelle $x = \frac{3}{4}a$ der Diffusionsröhre
0,25426	—
0,25270	—
0,25306	—
0,25606	—
0,25320	—
0,25412	0,24926
0,25521	0,25275
0,25381	0,24918
Mittel: 0,25405	0,25040

Vergleich mit der Theorie von Meyer.

Die Formeln der kinetischen Gastheorie gestatten eine Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den Konstanten der

Tabelle IIb.

u, o', o''	o	$u+o$	$\frac{u-o}{u+o} \cdot \frac{1+\beta}{1-\beta}$	u_1	o_1	$\left(\frac{u_1 - o_1}{u_1 + o_1} - \frac{1}{2} \right) \frac{1+\beta}{1-\beta}$	h	p	t	k'	k	k_1	
1. Versuch (17. Dezember 1903).													
$u : 0,6198$	$0,3898$	$1,0096$	$0,23044$	$0,8405$	$0,1691$	$0,16691$	$1/2$	$753,64$	$14,5$	$0,25549$	$0,25061$	$0,25412$	$0,24926$
$o' : 0,4413$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$o'' : 0,3382$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2. Versuch (7. Januar 1904).													
$u : 0,6209$	$0,3861$	$1,0070$	$0,23585$	$0,83925$	$0,16775$	$0,16876$	$1/2$	$761,28$	$12,4$	$0,25078$	$0,24836$	$0,25521$	$0,25275$
$o' : 0,4367$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$o'' : 0,3355$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3. Versuch (18. Januar 1904).													
$u : 0,6203$	$0,3894$	$1,0097$	$0,23131$	$0,8408$	$0,1689$	$0,16734$	$1/2$	$754,90$	$14,3$	$0,25473$	$0,25008$	$0,25381$	$0,24918$
$o' : 0,4410$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$o'' : 0,3378$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

55*

Reibung. Letztere sind für Argon und Helium von H. Schultze¹⁾ genau bestimmt worden; es liegt daher nahe, die hieraus berechneten Werte mit den von mir beobachteten zu vergleichen. O. E. Meyer²⁾ gibt für den Diffusionskoeffizienten die Formel:

$$(a) \quad \left\{ \begin{aligned} k &= \frac{1}{8N} \left\{ \frac{\omega_1^2}{\sigma^2 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2} + \varepsilon_1^2 \omega_1 \sqrt{2}} \cdot \frac{N_1}{N_2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\omega_2^2}{\sigma^2 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2} + \varepsilon_2^2 \omega_2 \sqrt{2}} \cdot \frac{N_2}{N_1} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Für die Stelle $x = a/2$ des Diffusionsapparates kann das Verhältnis der Moleküle der beiden Gase $N_1/N_2 = 1$ gesetzt werden. Dann vereinfacht sich obige Formel in

$$(b) \quad k = \frac{1}{8N} \left\{ \frac{\omega_1^2}{\sigma^2 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2} + \varepsilon_1^2 \omega_1 \sqrt{2}} + \frac{\omega_2^2}{\sigma^2 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2} + \varepsilon_2^2 \omega_2 \sqrt{2}} \right\}.$$

Hierin bedeuten ω_1 und ω_2 die mittleren Molekülgeschwindigkeiten der beiden diffundierenden Gase, welche aus ihren Dichten berechnet werden können; ε_1 , ε_2 und σ sind die Radien der Wirkungssphären; $N = N_1 + N_2$ ist die Anzahl der Moleküle in der Raumeinheit.

Die Dichte des Argons beträgt 0,0017822, die des Heliums 0,00017697, für 0° und 760 mm, auf Wasser gleich 1 bezogen. Der Berechnung der molekularen Weglängen wurden die von Schultze bestimmten Reibungskoeffizienten zugrunde gelegt: $\eta_{Ar} = 0,0002104$, $\eta_{He} = 0,0001891$ (bei 0°).

Die molekularen Geschwindigkeiten sind bei 0° für Argon $\omega_1 = 380,6$ m/sec, für Helium $\omega_2 = 1207,7$ m/sec; dann sind die Weglängen $L_1 = 0,001002$ m/sec und $L_2 = 0,002857$ m/sec.

Unter der Annahme³⁾, daß $\sigma = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$, läßt sich nun der Wert obenstehender Formel (b) leicht ermitteln, und es ergibt sich schließlich $k = 0,2537$ für 15° und 760 mm.

Der von mir beobachtete Mittelwert ist 0,25405; Theorie und Beobachtung stimmen merklich überein, eine Tatsache, welche die Richtigkeit der Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie beweist.

1) H. Schultze, Ann. d. Phys. 5. p. 163. 1901; 6. p. 302. 1901.

2) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, p. 266. Breslau 1899.

3) Vgl. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, p. 274.

Andererseits zeigt die Meyersche Formel nicht die gleiche Übereinstimmung mit der Beobachtung in dem Falle, daß $N_1/N_2 \geq 1$ ist.

Berechnet man nämlich das Mischungsverhältnis für $x = \frac{3}{4} a$ nach der Gleichung (1a) und setzt den Wert in die Formel (a) ein, so gelangt man zu Werten von k , die bedeutend kleiner sind als diejenigen, welche sich aus den Versuchen ergeben haben; nach $\frac{1}{2}$ stündiger Diffusion ist an der Stelle

$$x = \frac{3}{4} a : \frac{N_1}{N_2} = \frac{0,37729}{0,62271},$$

und der entsprechende Koeffizient wäre 0,208. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß das durchschnittliche Mischungsverhältnis N_1/N_2 noch kleiner ist, und der Koeffizient daher auch kleiner wird.

Diese Abweichung — eine ähnliche hat auch v. Obermayer konstatiert — deutet auf eine analoge Ursache, wie bei den Abweichungen, die W. Schwarze in seinen Versuchen über Wärmeleitfähigkeit¹⁾ von Ar und He zwischen Beobachtung und Theorie von Meyer feststellte. Eine entsprechende Prüfung dieser Theorie wäre daher sehr wünschenswert. Es sei gleich bemerkt, daß eine von C. Gross²⁾ gegebene Modifikation der Meyerschen Diffusionsformel den Beobachtungen nicht entspricht; nach ihr müßte der Koeffizient bei größerem x größer sein.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Dorn für die freundliche Anregung und stete Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Halle, Physikal. Institut der Universität.

1) W. Schwarze, Ann. d. Phys. 11. p. 303. 1903.

2) C. Gross, Wied. Ann. 40. p. 424. 1890.

(Eingegangen 21. Mai 1904.)