bei heftigen Schwankungen, nicht Luft aus dem offenen in den geschlossenen Schenkel dringen.

Zahlreiche Vergleiche mit einem vorzüglichem Normalgefäßbarometer von ganz ungewöhnlich großem Querschnitte ergaben das beste Resultat.

(Das erste von mir hergestellte Exemplar, leider sehr mangelhaft in Theilung und Schliff des Hahnes *A*, habe ich zu der Kensington - Ausstellung wissenschaftlicher Geräthe eingesendet. Es hat ein weniger zweckmäßiges eisernes Stativ.)

Aschaffenburg, den 25. Juli 1876.

IX. *Ueber Diffusion und die Frage, ob Glas für ase undurchdringlich ist; von G. Quincke.*

Allen Körpern pflegt man die allgemeine Eigenschaft der Porosität beizulegen. Ueber die Größe der Poren oder der Molecüle, aus denen die Körper bestehen, wissen wir so gut wie nichts. Es wäre aber wohl möglich, daß zusammengesetzte Molecüle, besonders solche mit großem Moleculargewicht, einen größeren Raum einnehmen und Körper mit weiteren Poren bilden, als solche mit kleinem Moleculargewicht.

Dann würde ein Wasserstoffmolecul den kleinsten Raum einnehmen und es wäre denkbar, daß Wasserstofftheilchen durch die Poren fester Körper wie Glas hindurchgehen könnten.

Wenn auch diese Ansichten vielleicht in Widerspruch zu stehen scheinen mit einer jetzt weit verbreiteten hypothetischen Anschauung über die Beschaffenheit der Gase, so kann doch die Frage, ob Gase durch die Poren des Glases hindurchgehen können, allein durch die Erfahrung entschieden werden.

Zu diesem Zwecke habe ich versucht Jahre lang Wasserstoff und Kohlensäure mit einem Druck von 40 bis 120 Atmosphären durch eine Glaswand von 1,5^{mm} Dicke zu treiben und die hindurchgegangene Gasmenge mit der Waage als Gewichtsverlust zu bestimmen.

Der eine Schenkel einer V-förmigen Glasröhre war eine oben geschlossene enge Capillarröhre von 200^{mm} Länge; der andere Schenkel eine oben offene, in der Mitte eingeschnürte Glasröhre von 150^{mm} Länge, 8^{mm} Durchmesser und 1,5^{mm} Wandstärke.

In den offenen Schenkel wurde ein Tropfen Quecksilber, darüber verdünnte Schwefelsäure gebracht, in den oberen Theil etwas Zinkblech geschoben, welches durch die Einschnürung an der Berührung mit der Schwefelsäure verhindert wurde und das offene Ende vor der Glasbläserlampe sorgfältig zugeschmolzen.

Vier in der beschriebenen Weise vorgerichtete Apparate wurden mit der Methode der doppelten Wägung gewogen und dann durch Neigen die Schwefelsäure mit dem Zink in Berührung gebracht.

Der Druck des Wasserstoffs ergab sich aus der Volumenverminderung der Luft in der Capillarröhre, welche als Manometer diente. Derselbe betrug am ersten Tage in den verschiedenen Apparaten $1\frac{1}{2}$ bis 10 Atmosphären, stieg in 5 Monaten auf 27 bis 54 Atmosphären und in 17 Jahren auf 25 bis 126 Atmosphären.

Während dieser Zeit wurden die Apparate mehrfach auf einer vortrefflichen Waage mit doppelter Wägung gewogen und stets bis auf 0^{mg},1 bis 0^{mg},3 genau dasselbe Gewicht gefunden (8^{gr},2556 bis 16^{gr},5461).

Ein anderer ähnlicher Apparat mit kohlensaurem Kalk und concentrirter Schwefelsäure, in welchem der Druck der Kohlensäure am ersten Tage 21 Atm., nach 5 Monaten 34 Atm. und nach 17 Jahren 44 Atm. betrug, zeigte ebenfalls stets dasselbe Gewicht (14^{gr},6361).

Nach diesen Versuchen vermag also ein Druck von 40 bis 120 Atm. nicht eine merkliche Menge Kohlensäure

oder Wasserstoffgas während eines Zeitraumes von 17 Jahren durch eine Glaswand von 1^{mm},5 Dicke hindurchzutreiben.

Während ursprünglich die concentrirte Schwefelsäure die Glaswand benetzte und einen spitzen Randwinkel (scheinbar 0°) zeigte, ist allmählich im Laufe der Jahre der Randwinkel stumpf geworden, und die concentrirte Schwefelsäure fließt in dem Glasrohr mit verdichteter Kohlensäure wie Quecksilber in einer mit Luft gefüllten Glasröhre.

In der Atmosphäre von Wasserstoff ist der Randwinkel bei der verdünnten Schwefelsäure, welche ursprünglich die Glaswand ebenfalls benetzte, auch gewachsen bis etwa 60°.

Es scheint sich also allmählich im Laufe der Jahre unter dem Einfluß des großen Druckes die Glaswand mit einer dünnen Schicht Kohlensäure resp. Wasserstoffgas bekleidet zu haben, welche eine andere Anziehung als Glas auf die Flüssigkeitstheilchen am Rande der Oberfläche ausübt.

Eine ähnliche Gasschicht wird sich auch auf der Oberfläche des Zinks abgelagert und die weitere chemische Einwirkung der Säure verhindert haben ¹⁾).

Trotz des negativen Resultats dieser Versuche möchte ich aus denselben aber nicht den Schluß ziehen, daß in der That die Molecüle des Wasserstoffs und der Kohlensäure größere Dimensionen als die Molecüle oder Poren des Glases haben. Die Entfernung in der die Molecularkräfte des Glases auf die Gastheilchen wirken, ist jedenfalls größer als die Dimensionen der Molecüle selbst. Die Porenwandungen des Glases können mit einer adsorbirten Gasschicht überzogen seyn, die durch die Nähe der festen Substanz selbst unbeweglich geworden ist, und den Durchgang der

1) Vergl. Babinet, *Ann. de chim.* (2) t. 37, p. 183.

Faraday, *Quart. Journ.* 3, p. 374.

Gmelin, *Handb. d. Chem.* I, S. 126, 1843.

L. Meyer, *Pogg. Ann.* Bd. CIV, S. 189, 1858.

Gasttheilchen aus dem Innern der Glasröhre in die freie äußere Luft hindert.

Es wäre auch denkbar, daß in den Poren des Glases sich tropfbare Flüssigkeit mit stark gekrümmten Oberflächen befindet, die den Ausfluß des Gases verhindert, ähnlich wie unter gewöhnlichen Verhältnissen Quecksilber nicht aus den Poren eines hölzernen Gefäßes ausfließt.

Ein ähnlicher Einwand läßt sich gegen die sonst so sinnreiche Methode von M. Traube¹⁾ erheben, die relative GröÙe der Molecüle einer Substanz zu bestimmen aus der Möglichkeit durch eine sogenannte Niederschlagmembran hindurchzugehen.

Hr. Traube bringt zwei in Wasser lösliche Substanzen *A* und *B* zusammen, die an der Berührungsfläche einen unlöslichen Niederschlag geben. Dieser Niederschlag bildet eine dünne poröse Haut oder ein Netzwerk mit Löchern. Die Löcher sind kleiner, als die kleinsten Theilchen der einen Substanz (etwa *A*), welche zur Bildung des Niederschlages beigetragen haben; denn wären sie größer, so würden, wie Hr. Traube meint, durch sie hindurch Molecüle der Substanz *A* zur Substanz *B* gehen und das Loch mit neugebildetem unlöslichen Niederschlag verstopfen. Die dünne Haut der „Niederschlagmembran“ repräsentirt hiernach ein Sieb, durch welches nur Molecüle, kleiner als die Löcher des Siebes, oder kleiner als die Molecüle der Substanz *A* hindurchgehen können. Substanzen mit größeren Molecülen können durch dieses Sieb oder durch diese Niederschlagmembran nicht diffundiren.

Dabei ist aber übersehen, daß der durch chemische Einwirkung der Substanzen *A* und *B* gebildete feste Körper im Allgemeinen verschiedene Quantitäten der drei Substanzen *A*, *B* und Wasser durch auswählende Adsorption an seiner Oberfläche festhalten wird. Durch die Dicke dieser adsorbirten gleichsam fest gewordenen Flüssigkeits-

1) Reichert und du Bois-Reymond's Archiv 1867, S. 87 sqq. Experimente zur Theorie der Zellenbildung und Endosmose.

schicht ist wieder die Gröfse der Poren der „Niederschlagmembran“ bestimmt, durch welche die Diffusion vor sich geht. Die Dicke der adsorbirten Flüssigkeitsschicht kann aber wieder von der Geschwindigkeit abhängen, mit der die unlösliche Substanz der Membran entstanden ist.

Diese Theorie der Diffusion durch siebartige Niederschlagmembranen wird besonders gestützt durch Versuche mit wässriger Gerbsäurelösung und sogenanntem β -Leim, d. h. gewöhnlicher concentrirter Leimlösung, welche längere Zeit auf 100° erhitzt worden ist, und dadurch die Eigenschaft erhalten hat, auch nach dem Erkalten noch flüssig zu bleiben.

Ein an einem Glasstab erkalteter Tropfen Leimlösung in Gerbsäurelösung gebracht bildet im Laufe einer oder mehrerer Stunden ein kleines mit Flüssigkeit gefülltes Säckchen, welches allmählig gröfser wird, bis es schließlich platzt oder wieder zusammenschrumpft.

Hr. Traube meint, dafs sich dabei eine Niederschlagmembran von unlöslichem gerbsauren Leim bilde, durch deren Poren nur Wasser, aber keine Gerbsäure von Aussen zu der Leimlösung im Innern der Membran gelange.

Ich habe einen Tropfen warmen β -Leims in der unteren Oeffnung eines kurzen, leichten, aus einer reinen Glasröhre geblasenen Trichters 24 Stunden lang antrocknen lassen und dann den Trichter als Schwimmer auf eine 5-procentige Gerbsäurelösung gebracht. Nach drei Stunden hatte sich aus dem Leim ein mit Flüssigkeit gefülltes Säckchen gebildet, das im Innern des Trichters von Luft begränzt war und durch einen in die obere Trichteröffnung eingeführten Glasfaden durchstochen wurde, ohne den unteren an die Gerbsäure gränzenden Theil zu verletzen. Ein Theil der Flüssigkeit stieg aus dem Innern des Säckchens durch Capillar-Attraction in dem Glasfaden in die Höhe und gab in ein Uhrglas entleert mit Eisenchlorid eine dunkelschwarze Färbung. Es scheint, dafs die Leimsäckchen im Innern zuerst viel, später nach längerer Diffusion weniger Gerbsäure enthielten.

Es ist also im Widerspruch mit der Theorie der siebartigen Niederschlagmembranen Gerbsäure von Außen in das Innere der den Leim bedeckenden Niederschlag-Membran eingedrungen und der Vorgang der Diffusion von Leim und Gerbsäurelösung viel complicirter, als die erwähnte Theorie ihn auffasst.

Heidelberg, den 29. October 1876.

X. Ueber das polarisirte Licht des Regenbogens; von J. Dechant,

Prof. am Gymnasium zu Bozen.

Im Bd. 159 dieser Annalen S. 496 theilt Hr. Schiel die Beobachtung mit, daß das Licht des Regenbogens vollständig polarisirt ist. Diese Thatsache beobachtete auch schon früher 1870 Tyndall gelegentlich seiner Reise nach Algerien¹⁾, und er giebt auch die Richtung der Polarisation an, indem er sagt: „In allen Fällen konnte das Licht des Bogens durch ein Nicol'sches Prisma, dessen größere Diagonale den Bogen tangirte, ausgelöscht werden.“

Die Erscheinung findet ihre hinreichende Erklärung in der Reflexion des Lichtes an der Rückwand eines Regentropfens. Denn erstens stimmt die Schwingungsvorrichtung des vom Regenbogen zum Auge gelangenden Lichtes überein mit der Schwingungsrichtung des durch Reflexion erzeugten polarisirten Lichtes. Wenn nämlich das Licht des Regenbogens durch den Nicol, mit der längern Diagonale parallel zur Tangente an den Bogen gehalten, ausgelöscht wird, so schwingt das Licht selbst in der Richtung der längeren Diagonale, also parallel mit der Tangente. Parallel mit der Tangente ist aber senkrecht auf der durch die Sonne, den Regentropfen und das Auge gelegten Ebene;

1) J. Tyndall, In den Alpen, deutsche Ausgabe 1872, S. 382.