V. *Einige Versuche über Diffusion von Gasen
durch den Hydrophan von Czernowitza;
von G. Hüfner.*

(Hierzu Taf. III Fig. 6 u. 7.)

Vor einer Reihe von Jahren hat mein hochverehrter Freund und College, Hr. Prof. von Reusch, in diesen Annalen¹⁾ einige Beobachtungen mitgetheilt, denen zufolge sich der Hydrophan von Czernowitza als ein vorzüglich geeignetes Medium für Diffusionsversuche mit Gasen erwiesen hatte. Eingehendere Untersuchungen sind indessen mit dem interessanten Materiale nicht vorgenommen worden; hauptsächlich wohl deshalb, weil von demselben kaum einem der Forscher, die sich mit dergleichen Fragen befassen mochten, ausreichende Stücke zu Gebote standen. Graham selber, dem Reusch einige Platten davon zugesandt hatte, ist gestorben, wahrscheinlich noch ehe er mit denselben zu experimentiren begonnen hatte. Unterdessen haben sich unsere Vorstellungen vom ganzen Diffusionsvorgange im Vergleiche mit den von Graham gehegten sehr wesentlich geändert. War schon durch Bunsen's Untersuchungen über die Diffusion von Gasen durch Gypsdiaphragmen²⁾ die Gültigkeit der von Graham in all' jenen Vorgängen vermutheten Gesetzmässigkeiten sehr stark erschüttert, so musste dies in erhöhtem Maasse seit den Beobachtungen Mitchell's und Draper's über den Durchgang von Gasen durch Kautschukmembranen und andere häutige Scheidewände der Fall sein, welche darauf hindeuteten, dass man es hier gleichzeitig mit einer Absorption von Gasen durch jene Medien, und zwar mit einer electiven Absorption zu thun habe.

Ich werde im Folgenden einige Versuche über Gasdiffusion und Gasabsorption mittheilen, die ich mit den wenigen Hydrophanplättchen angestellt habe, welche noch im Besitze des hiesigen physikalischen Cabinets verblieben sind, und die mir mein hochverehrter College von Reusch freundlichst zur Benutzung überlassen hat. Rücksichtlich der Behand-

1) v. Reusch, Pogg. Ann. 124. p. 431—448. 1865.

2) Bunsen, Gasometr. Methoden. Braunschweig 1857. p. 209—246.

lungsweise des Hydrophans zum Zwecke der Herstellung dünner Platten, besonders wegen des Schleifens und Polirens derselben, verweise ich auf die Beobachtungen und Vorschriften, welche Reusch in der genannten Abhandlung gegeben hat.¹⁾

1. Um über die Diffusion verschiedener Gase durch eine Hydrophanplatte Versuche anzustellen, bediente ich mich eines Apparates, der im wesentlichen nach dem Muster des Bunsen'schen Diffusiometers²⁾ gebaut ist, dessen Einrichtung und Gebrauch ich hier als allgemein bekannt voraussetzen darf. Nur die Form der gläsernen Theile, in welchen die Diffusion selber vor sich geht, hatte um der besonderen Gestalt des benutzten Mediums, der Hydrophanplatten, willen eine unwesentliche Aenderung erfahren müssen.

Die graduirte und calibrierte Glasröhre *d* (Fig. 6) trägt nämlich an ihrem oberen, weiteren Ende einen konischen Aufsatz *o*, auf dessen glattgeschliffene Ränder das Hydrophanplättchen *p* (von 0,4 mm Dicke) mittelst einer Auflösung von Canadabalsam in Aether luftdicht aufge kittet ist. Ueber dem ganzen konischen Ansätze aber befindet sich, luftdicht aufgeschliffen, die gläserne Kappe *k*, durch deren einander gegenüberstehende und mit Glashähnen versehene Röhrenstücke *b* und *c* das unmittelbare Ueberleiten eines Gasstroms über die Platte ermöglicht wird. Wie beim Bunsen'schen Instrumente trägt das graduirte Rohr ferner ein seitliches, durch den Hahn *r* verschliessbares Ableitungsröhrchen *g*, durch welches sich einmal das Rohr mit verschiedenen Gasen füllen, und durch welches sich andererseits, wenn es nöthig erscheint, zu verschiedenen Zeiten des Versuchs leicht etwas Gas zum Zwecke der Analyse schöpfen lässt.

Es kamen im Verlaufe der Untersuchung zweierlei solcher Röhren zur Verwendung:

1) solche, bei denen der Durchmesser der mit der Platte bedeckten Oeffnung grösser (etwa doppelt so gross), und 2) solche, bei denen derselbe kleiner ist als der Durchmesser des unteren, graduirten und calibrierten Röhrenstücks, aber

1) a. a. O. p. 432.

2) Bunsen, Gasometr. Methoden. I. Aufl. p. 211.

immer noch ebenso gross wie bei der ersten Art. Jene dienten zu denjenigen Versuchen, wo es galt, die Geschwindigkeit des Durchtritts der einzelnen Gase zu messen; letztere da, wo es darauf ankam, dem Rohre in verschiedenen Perioden des Versuchs eine Gasprobe zum Zwecke der Analyse zu entnehmen.

2. Versuche über den Einfluss des Druckes auf die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Gase durch die Platte strömen. — Das Verfahren ist das Bunsen'sche. Man lässt Gas unter verschiedenen Drucken durch die Platte hindurch in die Röhre diffundiren, welche schon vorher mit dem gleichen Gase theilweise gefüllt ist. Der Bau des Apparates, besonders die Qualität und Befestigungsweise der Platte bringen es mit sich, dass, wenn das angewandte Gas nicht gerade atmosphärische Luft sein darf, die vorherige Füllung des Rohres mit dem Gase etwas grössere Sorgfalt und längere Zeit erfordert, als dies in Bunsen's Versuchen mit dem unabweichlich befestigten Gypspropfe nöthig gewesen. Um die Füllung mit einem anderen Gase zu bewerkstelligen, senkt man bei geöffnetem Hahne r , während das einzufüllende Gas gleichzeitig durch die Kappe strömt, das Rohr bis q in Quecksilber, schliesst alsdann r und setzt nun auch q mittelst eines Zweigrohres mit dem Gasometer oder Gasentwicklungsapparate in Verbindung, aus welchem das gewünschte Gas einströmen soll. Dann öffnet man r von neuem und hebt das Rohr in dem Maasse aus dem Quecksilber heraus, als Gas in das erstere eindringt. Ist das Rohr ganz mit Gas gefüllt, so trennt man p wieder vom Gasometer und senkt es bei geöffnetem Hahne r von neuem tief ins Quecksilber ein, um den gasigen Inhalt abermals grösstentheils auszutreiben. Mit diesem Entleeren und Wiederfüllen fährt man so lange fort, bis man annehmen darf, dass das ursprünglich vorhandene Gas bis auf Spuren von dem neuen verdrängt ist, und lässt dann am Ende, um auch diese Spuren zu entfernen, noch etwa 5—10 Minuten lang einen raschen Strom des letzteren durch die Röhre streichen, derart, dass es durch die untere Oeffnung dicht über der vibrirenden Quecksilberoberfläche entweichen muss.

Während alledem streicht auch durch die Kappe über die Platte hin das gleiche Gas. Alle diese Operationen sind nöthig, weil der Hydrophan nicht in gleich hohem Maasse für Gase durchlässig ist wie ein Gypspfropfen, es also auch nicht, wie in Bunsen's Versuchen, gelingen kann, durch blosses Einsenken des Rohres in Quecksilber bei geschlossenem Hahne r alles Gas in kürzester Zeit und, ohne die Platte oder ihre Befestigung zu gefährden, nur durch sie hinauszupressen. Der continuirliche Gasstrom durch die Kappe aber ist nothwendig, weil meinem Apparate bei der ganz anderen Einrichtung und der absichtlichen Vermeidung allen Kautschuks die Bunsen'sche Stopfvorrichtung fehlen muss, durch welche jedem von aussen kommenden fremden Gase der unmittelbare Zutritt zu der Platte verwehrt werden kann. Die Herstellung einer Druckdifferenz geschieht in der Weise, dass man das bis zum Ansätze q in Quecksilber eintauchende Rohr bei geschlossenem Hahne r rasch, und ohne den Gasstrom durch die Kappe zu unterbrechen, emporzieht und dadurch eine Quecksilbersäule im Innern des Rohres über das äussere Quecksilberniveau mit emporhebt. Um aber diese Drucksäule während der ganzen Versuchsdauer in constanter Höhe zu erhalten, bedient man sich des von Bunsen empfohlenen, auf dem äusseren Quecksilberniveau ruhenden, cylinderförmigen Schwimmers aus Cartonpapier, der zwei oder drei Paare einander gegenüberliegender Fenster besitzt, deren untere Ränder sich in genau gemessener Höhe über der Basis des Cylinders befinden. Durch diese Fenster hindurch beobachtet man mittelst Fernrohrs den Stand des Quecksilbers im Diffusiometer. Streicht nun ein Strom vom selben Gase, das sich im Rohre befindet, unmittelbar über die Platte hinweg durch die gläserne Kappe, so sinkt alsbald das Niveau des Quecksilbers im Rohre, und wenn dann der Meniscus der inneren Quecksilbersäule eben mit dem unteren Rande eines der Fenster zusammenfällt, so vermag man diesen Stand dadurch constant zu erhalten, dass man das Diffusimeterrad dreht und damit das Rohr in eben dem Maasse aus dem Quecksilber heraushebt, als das Quecksilber im Innern des Rohres sinkt. Man hat nun nur noch die Zeit zu beob-

achten, während welcher fünf oder auch zehn Theilstriche der allmählich gehobenen Röhre am Fensterrande vorbeipassiren. Um eine möglichst scharfe und auch zur Nachtzeit ausführbare Ablesung zu gestatten, war das Brett des Diffusiometers, vor welchem die Glasgefäße stehen¹⁾, in meinen Versuchen gleichfalls mit einem Fenster versehen, durch welches das Licht einer Petroleumlampe von hinten her auf das Diffusionsrohr fiel. Damit nun die verschiedenen Theile des Apparates nicht etwa durch die von der Lampe ausgestrahlte Wärme ungleich erwärmt würden, war in dieses Fenster eine 2 cm dicke, aus einem Guttapercharinge und zwei Glasplatten gebildete, mit Wasser gefüllte Linse eingeschoben, welche vom Lampenlichte passirt wurde. Das letztere musste ausserdem noch eine mattgeschliffene Glasplatte durchdringen, die davon wie eine helle Scheibe beleuchtet erschien, und von welcher sich nunmehr Theilstriche, Meniscus und Fensterrand des Schwimmers in der entschiedensten Weise abhoben.

Heisse der auf 0° reducirte Barometerstand P , die ebenfalls auf 0° reducirte Höhe der inneren Quecksilbersäule p , die Beobachtungszeit in Secunden t und das während derselben in die calibrierte Röhre eingetretene beobachtete Gasvolumen V , so ist die Einströmungsgeschwindigkeit C , ausgedrückt durch das in der Zeiteinheit eingeströmte und auf den Druck 1 reducirte Gasvolumen:

$$(1) \quad C = \frac{(P - p) V}{t}.$$

Wasserstoff in Wasserstoff.			Sauerstoff in Sauerstoff.		
	I.	II.		I.	II.
Temperat.	23,1°	23,1°	Temperat.	21,5°	21,6°
P	0,7238	0,7238	P	0,7314	0,7314
p	0,0299	0,0448	p	0,0299	0,0448
t	532,0	400,8	t	1274,0	1026,0
V	35,0	40,0	V	20,0	25,0
C	0,04566	0,06776	C	0,01101	0,01673
$\frac{C}{p}$	1,527	1,511	$\frac{C}{p}$	0,368	0,373

1) Vgl. die Abbildung in den Gasometrischen Methoden. I. Aufl. p. 211.

Kohlensäure in Kohlensäure.			Luft in Luft.		
	I.	II.		I.	II.
Temperat.	21,4°	21,4°	Temperat.	21,0°	21,6°
<i>P</i>	0,7274	0,7274	<i>P</i>	0,7289	0,7289
<i>p</i>	0,0299	0,0448	<i>p</i>	0,0299	0,0448
<i>t</i>	678,0	879,0	<i>t</i>	1417,0	697,0
<i>V</i>	10,0	20,0	<i>V</i>	20,0	15,0
<i>C</i>	0,01029	0,01553	<i>C</i>	0,009866	0,01471
$\frac{C}{p}$	0,344	0,346	$\frac{C}{p}$	0,329	0,325

Zu diesen Versuchen ist noch Folgendes zu bemerken. 1) Der angewandte Sauerstoff war direct aus chlorsaurem Kali bereitet und in einem Gasometer über luftfreiem Wasser aufgefangen worden; 2) das Wasserstoffgas wurde aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und hierauf der Reihe nach erst mit übermangansaurem Kali, dann mit Kalilauge, sodann mit destillirtem Wasser und zuletzt mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen; 3) die Kohlensäure, durch Salzsäure aus Kalkspath gewonnen, wurde erst durch eine Lösung von kohlensaurem Natron und zuletzt gleichfalls durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. 4) Auch die Luft strömte aus einem Gasometer heraus und kam, ebenso wie alle übrigen Gase, mit der Hydrophanplatte nicht eher in Berührung, als bis sie durch Schwefelsäure getrocknet worden. In den Pausen zwischen den verschiedenen Versuchsreihen ging die Reinigung der Hydrophanplatte von dem zuletzt diffundirten Gase immer nur langsam von statten; es dauerte bisweilen Stunden lang, bis das frühere Gas von dem neu angewandten vollständig verdrängt war, und bis einige Gleichmässigkeit und Regelmässigkeit in den Gang der neuen Versuche kam. Immerhin zeigen die Resultate der vorstehenden Versuche deutlich genug, dass die Geschwindigkeit der Gasdiffusion durch den Hydrophan innerhalb gewisser, allerdings nicht weit gezogener Grenzen der Druckdifferenz proportional ist. Ob freilich diese Proportionalität auch für grössere Druckdifferenzen gültig bleibt, darf fraglich erscheinen.

3. Aus den oben erwähnten, im Juli des Jahres 1881 ausgeführten Versuchen hatte sich ergeben, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch den Hydrophan etwas grösser sei wie diejenige der atmosphärischen Luft. Im darauf folgenden November wurden die Versuche über Diffusionsgeschwindigkeit mit Sauerstoff und Luft wiederholt und ausserdem noch solche mit reinem Stickstoff ausgeführt. Es diente dazu der gleiche Apparat wie früher und auch dieselbe Platte (dieselbe war gar nicht abgenommen worden); die Temperatur freilich hatte sich unterdessen bedeutend niedriger gestellt. Der Stickstoff, aus atmosphärischer Luft durch Glühen mit metallischem Kupfer dargestellt und wiederum über luftfreiem Wasser aufgefangen, wurde, wie die anderen Gase, in schwefelsäure-trockenem Zustande in die Röhre gefüllt und auch über die Platte geleitet.

Sauerstoff in Sauerstoff.		Stickstoff in Stickstoff.		Luft in Luft.	
Temp. . .	8,7°	Temp. . .	8,6°	Temp. . .	8,7°
<i>P</i> . . .	0,7279	<i>P</i> . . .	0,7279	<i>P</i> . . .	0,7277
<i>p</i> . . .	0,0449	<i>p</i> . . .	0,0449	<i>p</i> . . .	0,0449
<i>t</i> . . .	1518,0	<i>t</i> . . .	1392,0	<i>t</i> . . .	1387,0
<i>V</i> . . .	35,0	<i>V</i> . . .	35,0	<i>V</i> . . .	35,0
<i>C</i> . . .	0,01575	<i>C</i> . . .	0,01718	<i>C</i> . . .	0,01718

Wie man sieht, haben diese neuen Versuche das Resultat ergeben, dass bei gleicher Druckdifferenz die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs kleiner ist wie diejenige der atmosphärischen Luft; also das umgekehrte Verhältniss wie die früheren. Dieses Ergebniss kann indess nicht Wunder nehmen in Anbetracht des Umstandes, dass beide Grössen überhaupt sehr nahe nebeneinander liegende Werthe haben, sodass jedenfalls schon geringe und vielleicht nicht einmal controlirbare Aenderungen der Versuchsbedingungen ihr wahres Verhältniss gar zu leicht zu stören im Stande sind. Eine wichtige Versuchsbedingung war ja in der That verändert, — die Temperatur. Sodann aber ist daran zu erinnern, dass der Hydrophan selber ein erstaunlich heikles Material, und dass er namentlich in hohem Maasse hygroskopisch ist.¹⁾ Indessen dürfte dafür, dass die zuletzt erhal-

1) Vgl. die Abhandlung von Reusch, l. c. p. 436.

tenen Werthe den Vorzug verdienen, der Umstand sprechen, dass auch die Geschwindigkeit des Stickstoffs grösser wie diejenige des Sauerstoffs gefunden ward; und wenn in der That die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gasgemisches wie Luft gleich der Summe der Producte aus Partialdruck und Partialgeschwindigkeit der einzelnen Componenten ist, z. B.:

$$(2) \quad C_i = p_n C_n + p_o C_o,$$

worin C_i , C_n , C_o die Geschwindigkeiten der Luft, des Stickstoffs und des Sauerstoffs, p_n und p_o die Partialdrücke des Stickstoffs und Sauerstoffs in der Luft bedeuten, so ist das durch den Versuch gefundene Resultat ein leidlich zufriedenstellendes:

	direct gefunden	nach Gleich. (1) ber.
C_i	0,0172	0,0169

4. Der Graham'sche Satz, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Gase sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus deren specifischen Gewichten verhalten, dürfte zwar nach dem oben bereits Angeführten kaum noch ernsthaft Vertheidiger finden; immerhin ist es doch interessant genug, die von mir am Hydrophan gefundenen Werthe mit den nach Graham's Hypothese verlangten zu vergleichen. C_h bedeutet im Folgenden die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, C_k diejenige der Kohlensäure; die übrigen Zeichen behalten ihre bereits oben angegebene Bedeutung. Alle Werthe für C beziehen sich natürlich auf eine gleich grosse Druckdifferenz, und zwar auf eine solche von 0,0449 mm.

	Gefunden	Nach Graham verlangt	
$\frac{C_h}{C_o}$	$\frac{0,08776}{0,01673} = 4,0502$	$\frac{\sqrt{1,1056}}{\sqrt{0,0692}} = 3,995$	nach im Juli bei einer mittleren Temperatur von 22° ausgeführten Versuchen.
$\frac{C_o}{C_k}$	$\frac{0,01673}{0,01553} = 1,077$	$\frac{\sqrt{1,5202}}{\sqrt{1,1056}} = 1,172$	
$\frac{C_n}{C_o}$	$\frac{0,01718}{0,01575} = 1,090$	$\frac{\sqrt{1,1056}}{\sqrt{0,9713}} = 1,067$	nach im November bei 8,7° ausgeführten Versuchen.
$\frac{C_o}{C_i}$	$\frac{0,01575}{0,01688} = 0,933$	$\frac{\sqrt{1,0000}}{\sqrt{1,1056}} = 0,951$	

Man sieht, dass auch die vorstehenden Versuche Zahlenwerthe geliefert haben, die sich den verlangten annähern, und die man daher wohl noch als Stützen der von Graham gehegten Anschauung anführen könnte. Es wird sich indessen aus dem Folgenden ergeben, dass der Diffusionsvorgang beim Hydrophan wie beim Kautschuk durch Absorptionsvorgänge complicirt ist.

5. Um zu erfahren, wie sich das Verhältniss der Diffusionsgeschwindigkeiten gestalten würde, wenn man zwei verschiedene Gase gegen einander, z. B. Wasserstoff gegen Sauerstoff diffundiren liesse, wurde das Diffusionsrohr mit Wasserstoffgas gefüllt und nunmehr über die Platte ein Strom von Sauerstoff geleitet. Es wurde ausserdem wie in Bunsen's entsprechenden Versuchen dafür Sorge getragen, dass die Quecksilberniveaus während des ganzen Verlaufes der Diffusion innen und aussen soviel wie möglich gleich blieben, dass namentlich das innere Niveau während der ganzen Beobachtungszeit höchstens $\frac{1}{10}$ eines Millimeters über das äussere hervorragte, — eine Bedingung, deren Einhaltung durch regelmässiges aber langsames Drehen des Diffusimeterrades mit Leichtigkeit zu erreichen ist. Nun ist es, wie Bunsen gezeigt hat, gar nicht möglich, durch blosser Beobachtung des Quecksilberstandes festzustellen, ob in einer gewissen Periode des Diffusionsvorganges, wo das Quecksilber nicht mehr steigen will, sondern für einige Zeit stille steht, überhaupt noch eine Diffusion von Gas von innen nach aussen stattfindet; denn allerdings kann dann schon durch die geringste, nicht mehr wahrnehmbare Druckdifferenz ebenso viel Gas von aussen durch die Platte gepresst werden, als von innen durch Diffusion austritt. Man wird also das Verhältniss der bei der Diffusion ein und austretenden Gasvolumina nicht, wie es früher geschah, aus dem anfangs in der Diffusionsröhre vorhandenen und dem nach eingetretenem Stillstande der Quecksilbersäule übrig bleibenden Gasvolumen bestimmen können. Welches dieses Verhältniss sei, wird sich vielmehr nur durch eine Analyse des in letzterem Zeitpunkte im Rohre vorhandenen Gasgemisches feststellen lassen.

Ich habe nun bei einem solchen Versuche, wo Wasser-

stoff nach aussen und Sauerstoff ins Rohr hinein diffundirte, zu zwei verschiedenen Zeitpunkten der Diffusion etwas Gas aus dem Rohre entnommen und analysirt. Zu diesem Versuche benutzte ich, wie oben bemerkt, ein etwas weiteres Diffusionsrohr, dessen gasiger Inhalt bedeutend genug ist, um ausser dem Verluste durch Diffusion auch noch den, der durch zweimalige Gasentnahme aus dem Ansätze q entsteht, ohne Gefahr für die Möglichkeit einer genauen Ablesung zu ertragen. Um letzteres bei der von mir verwandten Einrichtung des Diffusiometers, d. h. beim Mangel des Bunsen'schen Stopfapparates, dessen Anbringung hier nicht thunlich war, dennoch zu können, bedient man sich des Kunstgriffes, dass man im Momente, wo die Diffusion still stehen soll, durch Oeffnung eines Quetschhahnes, der sich an einer Hebevorrichtung befindet, welche ihrerseits vermittels eines Zweigrohres mit dem Gasleitungsrohre in Verbindung steht, soviel Quecksilber aus einem höher stehenden Gefässe in die Kappe und auf die Platte laufen lässt, dass letztere davon vollständig bedeckt wird. Auf solche Weise ist der Zutritt zur und der Durchgang von Gasen durch die Platte plötzlich ebenso aufgehoben, wie durch den eingeschlifften Glasstopfen Bunsen's, und man kann jetzt durch Eindrücken des Rohres in Quecksilber leicht soviel Gas bei q herausdrängen, als zur Analyse hinreichend ist. Soll hierauf die Diffusion wieder in Gang gesetzt werden, so entfernt man das Quecksilber rasch durch gelindes Neigen des Apparates, während der Sauerstoffstrom bereits wieder durch die Kappe streicht. Auf ebensolche Weise wird eine zweite Gasprobe geschöpft, nachdem erst die Diffusion wieder längere Zeit im Gange gewesen.

Im ersten Versuche dieser Art betrug das Volumen des im Rohre enthaltenen Wasserstoffs im Momente, wo die Diffusion begann, 47,67 ccm. Als sich hierauf die Gasmenge unter constant gehaltenem Drucke durch Diffusion bis auf 38,67 ccm vermindert hatte, wurde eine Gasprobe geschöpft, die sich folgendermassen zusammengesetzt zeigte.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Angewandtes Gas	61,2	0,3007	13,6°	17,53
Nach der Explosion	49,1	0,2854	15,5°	13,26

I.

Wasserstoff	=	16,11
Sauerstoff	=	1,42
		<u>17,53</u>

Die 38,67 ccm des im Rohre enthaltenen Gasgemisches bestanden demnach aus 35,54 ccm Wasserstoff und 3,13 ccm Sauerstoff. Also betrug die Menge des vom Anfange der Diffusion an bis zum Momente der Gasentnahme ausgetretenen Wasserstoffs $47,67 - 35,54 = 12,13$ ccm, gegen 3,13 ccm eingetretenen Sauerstoffs; und es ergibt sich somit für das Verhältniss der bis dahin ausgetauschten Gasvolumina der Werth $12,13/3,13 = 3,87$, also ein geringerer Werth, als der von Graham verlangte: 3,99. Die Diffusion wurde nun fortgesetzt und nach etwa 10 Minuten eine neue Gasprobe genommen. Das Gasvolumen hatte am Anfange der zweiten Diffusionsperiode 30,85 ccm betragen, und als die Probe geschöpft wurde, nur noch 23,10 ccm. Das Resultat der zweiten Analyse war folgendes:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 m Druck
Angewandtes Gas	65,2	0,3023	15,6°	18,66
Nach der Verpuffung	18,5	0,2554	15,6°	4,37

II.

Wasserstoff	. .	13,90
Sauerstoff	. . .	4,76
		<u>18,66</u>

Das im Augenblicke der Unterbrechung der Diffusion vorhandene Gasvolumen von 23,10 bestand also aus 5,89 Sauerstoff und 17,21 Wasserstoff. Nun waren aber laut dem Ergebniss der ersten Analyse in dem Anfangsvolumen 30,83 enthalten gewesen, 2,495 Sauerstoff und 28,335 Wasserstoff: folglich waren während der zweiten Diffusionsperiode ausgetreten $28,335 - 17,210 = 11,125$ Wasserstoff, und eingetreten $5,890 - 2,495 = 3,395$ Sauerstoff. Das Verhältniss

der ausgetauschten Gasvolumina hatte sich demnach in dieser zweiten Diffusionsperiode geändert; denn es war nur noch $11,125/3,395 = 3,28$.

Da in Bunsen's, mit Gyps angestellten Versuchen das Verhältniss der bezüglichen Gasvolumina während der ganzen beobachteten Diffusionsdauer constant blieb, so konnte der Verdacht aufsteigen, dass die Ursache der Aenderung des bewussten Verhältnisses in meinen Versuchen durch die Versuchsweise selbst, und zwar namentlich durch die Manipulationen verschuldet sei, durch welche unmittelbar vor Beginn der zweiten Diffusionsperiode die Platte von dem über ihr liegenden Quecksilber gereinigt wurde. In der That konnte während dieser, wenn auch nur wenige Secunden in Anspruch nehmenden Manipulationen der Stand des Quecksilbers im Rohre nicht beobachtet, der Druck nicht constant erhalten werden.

Um diese etwaige Fehlerquelle zu vermeiden, wurde nunmehr das fragliche Verhältniss in zwei getrennten Versuchen ermittelt. In einem nahm man die Gasprobe schon nach dem ersten Drittel des ganzen Diffusionsverlaufs, im zweiten Versuche erst gegen das Ende desselben. Beide Versuche wurden mit dem gleichen Apparate und den gleichen Gasen, und, soweit dies mit Hülfe des Diffusiometerrades möglich war, unter Einhaltung desselben Druckes ausgeführt.

Nach der Analyse der dem ersten Versuche entnommenen Gasprobe war das Verhältniss $H_2/O_2 = 3,80$; nach der der zweiten $= 3,62$. Also sprechen auch diese Werthe dafür, dass sich das Verhältniss der durch den Hydrophan ausgetauschten Gasvolumina im Verlaufe der Diffusion ändert, und dass zwar dieser Quotient gegen das Ende zu kleiner wird.

Bunsen führte derartige Versuche mit einem Rohre aus, das in Wasser stand, — ein Umstand, der ihm gestattete, die Bedingung steter Gleichheit des Druckes im Inneren des Diffusionsrohres mit grösserer Schärfe einzuhalten. In meinen Versuchen stand, wie schon bemerkt, das Diffusionsrohr stets in Quecksilber; ein Versuch, das Experiment über Wasser auszuführen, zeigte, dass man sich

damit die Frage nur complicire. Stellt man den Versuch über Quecksilber an, so werden, wie bekannt und wie vorauszusehen, die Zeiten, innerhalb deren sich bei gleichbleibendem Drucke das im Rohre vorhandene Gasvolumen (die Füllung des Rohres mit Wasserstoff vorausgesetzt) um gleiche Raumtheile vermindert, im Verlaufe der Diffusion immer länger und länger; arbeitet man dagegen mit Wasser, so werden diese Zeiten immer kürzer und kürzer, wie folgender Versuch, der über Wasser angestellt wurde, beweisen kann.

Nummer der Ablesung	Wasserstand im Diffusionsrohre	Zeit in Minuten	Dauer des Vorüberganges von je fünf Theilstrichen
1	140	—	—
2	135	2' 34"	2' 34"
3	130	5' 2"	2' 28"
4	125	7' 22"	2' 20"
5	120	9' 38"	2' 16"
6	115	11' 48"	2' 10"
7	110	13' 57"	2' 9"
8	105	16' 4"	2' 7"
9	100	18' 7"	2' 3"

Das letztere Resultat scheint mir damit zusammenzuhängen, dass der Hydrophan eben so ausserordentlich hygroskopisch ist. Infolge hiervon vermindert sich während des schleunigen Austrittes des Wasserstoffgases auch noch die Tension des Wasserdampfes im Innern des Rohres, und durch diese Verminderung der Tension, vereint mit dem Austritte des Wasserstoffs, scheint nun eben jene aus der starken Abnahme der Druckdifferenzen hervorgehende Wirkung übercompensirt zu werden, welche bei Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, auch bei gleichbleibendem Drucke, eine stete Verlangsamung im Steigen des Quecksilbers zur Folge hat. Von diesem Langsamer- und immer Langsamerwerden giebt aber derselbe über Quecksilber angestellte Versuch ein Beispiel, an dessen Ende die zuletzt erwähnte zweite Gasprobe für die Analyse geschöpft wurde.

Nummer der Ablesung	Quecksilber- stand im Diffusions- röhre	Zeit zwischen je zwei Ablesungen	Nummer der Ablesung	Quecksilber- stand im Diffusions- röhre	Zeit zwischen je zwei Ablesungen
1	140,0	1' 24"		110,0	
2	135,0	1' 29"	8	105,0	1' 40"
3	130,0	1' 31"	9	100,0	1' 47"
4	125,0	1' 36"	10	95,0	1' 42"
5	120,0	1' 35"	11	90,0	1' 50"
6	115,0	1' 38"	12	85,0	1' 54"
7	110,0		13	80,0	1' 54"

Die vorstehende Tabelle giebt zugleich einen Beweis für das Vorkommen von Störungen und Unregelmässigkeiten im ganzen Diffusionsvorgange, die unter den herstellbaren Bedingungen wohl kaum vollständig zu vermeiden sind. So ist es denn auch möglich, wo nicht wahrscheinlich, dass der oben gesuchte Quotient der ausgetauschten Gasvolumina unter idealen Bedingungen während der ganzen Versuchsdauer der gleiche bleibt, und dass nur infolge der steten Druckdifferenz von etwa $\frac{1}{10}$ mm Quecksilber am Ende mehr Sauerstoff in die Röhre hinein und weniger Wasserstoff hinaus diffundirt ist, als ohne diese Druckdifferenz geschehen wäre.

6. Nun kam zum Schlusse die fundamentale Frage: Wirken beim Durchgange der untersuchten Gase durch Hydrophan vielleicht spezifische Anziehungen mit, welche zwischen den Moleculen des Gases und den Porenwandungen des Hydrophans vorhanden sind? Giebt es also spezifische Absorptionscoëfficienten dieses Materials für die verschiedenen Gase, — etwa wie beim Kautschuk, — oder verhält sich der Hydrophan in dieser Beziehung ganz dem Gypse gleich, bei welchem Bunsen nur die Abwesenheit solch' spezifischer Absorptionen constatiren konnte?

Zu einer allseitigen Beantwortung dieser Frage wäre es nun freilich wünschenswerth gewesen, dass mir mindestens 20—25 g des kostbaren Hydrophans zu Gebote gestanden hätten; allein das Gesamtgewicht dessen, was mir aus dem hiesigen physikalischen Cabinet geliefert werden konnte, betrug nicht mehr als 3,3165 g, was bei einem specifischen Ge-

wichte von 2,158¹⁾ (8,0° C.) nur das geringe Volumen von 1,5368 cm ausmacht. — Bei einer so kleinen Grösse des mir zu Gebote stehenden Hydrophanvolumens mochte der Erfolg absorptiometrischer Versuche von vornherein wohl sehr zweifelhaft erscheinen; indessen ist es doch geglückt, auch mit diesem wenigen Materiale Resultate zu erzielen, durch welche die Hauptfrage, die nach der blossen Existenz specifischer Absorptionscoëfficienten, vollkommen, und zwar in positivem Sinne gelöst wird.

Zu den Versuchen diente ein Apparat, der im Principe dem von v. Wroblewski bei seinen Untersuchungen über die Absorption der Gase durch Kautschuk benutzten²⁾ vollständig gleich ist und sich nur in der Form und in den Grössenhältnissen von jenem unterscheidet. Derselbe besteht (s. Fig. 7) aus dem kugelförmigen Gasbehälter *a*, dem Recipienten für die Hydrophanplatten *b* und dem U-förmig gebogenen Manometerrohre *c*. Zwischen *a* und *b* ist ein gut schliessender, einfach durchbohrter Glashahn *d* eingeschaltet, während die beiden, mit aufgezätzter Millimetertheilung versehenen Schenkel des Manometers an der Rundung des *U* durch den Zweiweghahn (Schwanzhahn) *s* voneinander getrennt sind. An das offene Ende des äusseren Manometerschenkels ist ein Röhrenstück angekittet, welches seinerseits vermöge eines Glasschliffes an die Sprengel'sche Pumpe³⁾ passt und so jederzeit die luftdichte Verbindung des Apparates mit dieser vermitteln kann. Der Recipient *b* kann an seinem weiten, offenen Ende durch die aufgeschliffene Glasplatte *g* vollständig luftdicht verschlossen werden.

Vor der Ausführung des Versuchs wird der ganze Apparat, in dessen Recipienten sich die Hydrophanplatten befinden, erst vollkommen luftleer gepumpt, die Platten sodann noch während einer Nacht im Vacuum liegen gelassen und am Morgen die etwaigen Bläschen, die unterdessen noch aus dem Hydrophan ausgetreten sind, durch erneute Thätigkeit der

1) Siehe Reusch a. a. O. p. 436.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. 8, p. 35. 1879.

3) Siehe meine Beschreibung einer bequemen Form der Sprengel'schen Pumpe Wied. Ann. 1. p. 629. 1877.

Sprengel-Pumpe herausgeholt. Die Evacuierung wird erst dann als vollendet angesehen, wenn das fallende Quecksilber plötzlich heftig zu hämmern beginnt, und auch nicht das geringste Bläschen im Fallrohre mehr sichtbar ist. Hierauf wird nach Schliessung des Hahnes *d* vom äusseren Schenkel des Manometers aus trocknes Gas in den Apparat geleitet. Anfangs lässt man das Gas durch den Schwanzhahn *s* ins Freie treten; sobald man aber gewiss sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Manometerschenkel vertrieben ist, dreht man den Hahn und lässt nun das Gas in die Kugel *a* einströmen. Ist dies geschehen, und ist auch der Gasraum durch neue passende Stellung von *s* von der äusseren Luft abgesperrt, so füllt man den offenen Manometerschenkel mit Quecksilber und öffnet den Hahn *s* von neuem, damit das Metall auch in den zweiten Schenkel hinübertreten kann.

Zum Zwecke der Messung des Anfangsvolumens hat man nun nicht allein den Stand beider Quecksilbersäulen an der Scala des Kathetometers abzulesen, sondern zugleich auch denjenigen der inneren Säule auf der betreffenden Manometerscala zu beobachten. Sind die Beobachtungen beendet, so öffnet man den Hahn *d* und schreitet zur zweiten Volumenbestimmung erst nach etwa 16—20 Stunden. Zum Schlusse sei bemerkt, dass der durch die Glasplatte *g* verschlossene Recipient *b* um grösserer Sicherheit willen während dieser ganzen Zeit soweit unter Quecksilber getaucht steht, dass der Luft aller Zutritt zu der Fuge vollständig versperrt ist.

Der ganze Apparat gestattet vermöge seiner Verhältnisse und namentlich wegen der Anwendung eines ziemlich engröhrigen, heberförmigen Manometers auch geringe Aenderungen des Volumens noch mit grosser Genauigkeit festzustellen.

Ich gebe im Folgenden das Beispiel eines einzelnen solchen Versuchs, der mit Kohlensäure angestellt wurde, die, wie früher, aus Kalkspath und Salzsäure gewonnen, mit kohlensaurem Natron gewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet war. Dabei bedeutet:

- t* die Temperatur,
- b* den herrschenden Barometerstand,
- θ* die Temperatur des Barometers,

b'	die Niveaudifferenz der beiden Quecksilbersäulen im Manometer,	
V	das beobachtete Gasvolumen,	} vor der Absorption;
P	den Druck,	
V_{om}	das auf 0° u. 1 m Druck reduc. Gasvolumen,	
v	das Volumen der Hydrophanplatten,	
V'	das beobachtete Gasvolumen,	} nach der Absorption.
p	den Druck,	
V'_{om}	das auf 0° u. 1 m Druck reduc. Gasvolumen,	

Vor der Absorption	Nach der Absorption
$t = 7,2^{\circ}$	$t = 7,3^{\circ}$
$b = 0,7273$	$b = 0,7334$
$\vartheta = 10,0^{\circ}$	$\vartheta = 15,0^{\circ}$
links ¹⁾ = 679,05	links = 667,0
rechts = 689,10	rechts = 785,0
$b' = -10,05$	$b' = -118,0$
Thlg $r = 22,0$	Thlg $r = 118,8$
$V = 128,92$	$V' = 140,88$
$P = 0,7160$	$p = 0,6136$
$V_{om} = 89,93$	$V'_{om} = 84,22$

$$v = 1,5368.$$

Definirt man den Absorptionscoefficienten, α , eines Gases für einen absorbirenden Körper, wie ich es früher gethan ²⁾, ganz allgemein und ohne Rücksicht auf irgend welchen Druck, als das Verhältniss des absorbirenden Körpervolumens zum absorbirten Gasvolumen, das letztere reducirt auf 0°, so ergibt sich im vorliegenden Falle der Werth desselben für eine bestimmte Temperatur aus der Gleichung:

$$(3) \quad \alpha = \frac{V_{om} - V'_{om}}{p v}.$$

Der Absorptionscoefficient, α , der Kohlensäure für den Hydrophan ist demnach bei der Temperatur 7,25°:

$$\alpha = 6,05.$$

1) „Links“ bedeutet hier immer den Quecksilberstand im äusseren Manometerschenkel, abgelesen an der Kathetometerscala; „rechts“ denjenigen im inneren Schenkel.

2) Hüfner, Wied. Ann. 1. p. 633. 1877.

Folgende Tabelle enthält die Resultate der verschiedenen, mit verschiedenen Gasarten ausgeführten Absorptionsversuche zusammengestellt.

Gasart	Temperatur	Absorptions-coëfficient	Gasart	Temperatur	Absorptions-coëfficient
Kohlensäure	4,5°	5,375	Wasserstoff	11,4°	0,03898
	7,1°	5,992		11,8°	0,05106
	7,3°	6,050	Sauerstoff	10,2°	0,8292
	9,8°	7,031			
	10,3°	7,067			
	10,4°	6,911	Luft	10,2°	0,7938
	13,1°	6,226			

Ich bemerke, dass in den Zwischenpausen zwischen den Versuchsreihen mit verschiedenen Gasen die Hydrophanstücke immer erst wieder für einige Stunden in Alkohol-Aether gelegt und nach dessen Verdunstung gelinde in einem trocknen Porzellanschälchen erhitzt wurden. Hinsichtlich des Wasserstoffs habe ich nachzutragen, dass ich seinen Absorptionscoëfficienten in zwei (bei 8,6° und bei 5,5° angestellten) Versuchen sogar = 0 fand; gewiss ein Beweis dafür, dass derselbe in Wirklichkeit eine sehr kleine Grösse ist.

Da übrigens bei der Kleinheit des absorbirenden Hydrophanvolumens absolut genaue Bestimmungen der gesuchten Grössen ja doch nicht zu erwarten waren, so habe ich auch die Vervielfältigung der Versuche bei verschiedenen Temperaturen unterlassen. Die ohnedies erlangten Resultate sind schon bemerkenswerth genug. So ist namentlich die Beobachtung interessant, dass der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure anfangs mit steigender Temperatur wächst, um dann von 10° aufwärts wieder abzunehmen; aber wichtiger ist es zu sehen, dass gerade dasjenige Gas, das am raschesten durch den Hydrophan diffundirt, den geringsten Absorptionscoëfficienten aufweist, während von den drei übrigen Gasen, deren C-Werthe (siehe oben p. 258 u. 260) doch einerlei Grössenordnung angehören, nur Sauerstoff und Luft auch annähernd gleiche Absorptionscoëfficienten besitzen; die Kohlensäure aber einen nahezu zehnmal so grossen; — welch' letztere Thatsache es nun auch verständlich macht, weshalb bei keinem der untersuchten Gase soviel Zeit verfliesst, ehe Regelmäs-

sigkeit in den Gang der Diffusion bei constanten Druckdifferenzen kommt, als gerade bei der Kohlensäure.

7. Schliesst man sich der neuerdings von v. Wroblewski¹⁾ gehegten und vertheidigten Vorstellung an, dass sich Gase in absorbirenden Substanzen nach den Gesetzen der Wärmeleitung in festen Körpern verbreiten, so ist die auf 0° und 1 m Druck reducirte Gasmenge Q , welche in der Zeiteinheit bei einer bestimmten Temperatur durch eine absorbirende Substanz diffundirt, abhängig, 1) von der Grösse der Oberfläche des absorbirenden Mediums, Ω , 2) vom Sättigungsunterschiede, u , auf beiden Seiten der Platte; sie wird ferner 3) abhängen von der Dicke des absorbirenden Mediums, d , und 4) von einem gewissen specifischen Widerstande, w , der durch die Natur des absorbirten Gases bedingt ist. Letzteren beiden Grössen wird sie umgekehrt, der erstgenannten direct proportional sein.

Da nun der Grad der Sättigung, S , seinerseits bedingt ist durch den Werth des für die bezügliche Temperatur gültigen Absorptionscoëfficienten α_s , sowie durch den Druck b , unter welchem die Absorption erfolgt, ausgedrückt in mm Quecksilber und bezogen auf 1 m Quecksilberdruck als Einheit, also $S = \alpha_s b$; und da ferner der Sättigungsunterschied auf beiden Seiten der Platte, $u = \alpha_s (b - b')$, worin b' den Druck im Innern des Rohres bedeutet, daher auch $= \alpha_s p$, d. h. dem Druckunterschiede proportional ist, wie er z. B. in den unter § 2 beschriebenen Versuchen gesetzt wurde, so hat man:

$$(4) \quad Q = \alpha_s p \cdot \frac{\Omega}{dw}.$$

Auf p. 257 wurde das in der Zeiteinheit in die Diffusionsröhre eingeströmte und auf den Druck 1 reducirte Gasvolumen als Maass für die Einströmungsgeschwindigkeit gewählt und als C bezeichnet. Reducirt man diese Grösse auch noch auf 0°, so wird Q identisch mit $C/(1 + 0,00366 \vartheta)$, und man erhält dann:

$$(5) \quad w = \frac{\alpha_s p \cdot \Omega (1 + 0,00366 \vartheta)}{dC}.$$

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 2. p. 481—513. 1877; 4. p. 288 bis 277. 1878; 7. p. 1—13. 1879; 8. p. 29—52. 1879.

Ω war in den unter § 2 beschriebenen Versuchen immer = 105,6 qmm, $d = 0,4$ mm. Benutzt man nun ferner die oben für die vier verschiedenen Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Luft¹⁾ und Kohlensäure gefundenen C -Werthe, und zwar immer diejenigen, die für $p = 0,0449$ gelten, und erlaubt man sich ausserdem, für die wahren α s, d. h. für diejenigen, welche für die gleichen Temperaturen gelten würden, bei denen die bezüglichen C gefunden wurden, einstweilen die experimentell für niedrigere Temperaturen bestimmten²⁾ einzusetzen, so erhält man nach dieser Gleichung für die verschiedenen Gase folgende Werthe von w , die ich mit den entsprechenden Werthen von α und s (= spec. Gew.) in nachstehender Tabelle zusammengestellt habe.

Gasart	w	s	α
Wasserstoff . . .	7,3956	0,0692	0,03898
(Luft)	565,13	1,0000	(0,79380)
Sauerstoff . . .	643,93	1,1056	0,82920
Kohlensäure . . .	5816,6	1,5202	7,06700

Wie man sieht, steht der Durchgangswiderstand der untersuchten Gase in einer unverkennbaren Beziehung ebenso zum Absorptionscoëfficienten wie zum specifischen Gewichte; denn alle drei wachsen in gleichem Sinne: allein, wenn schon das Wachsthum der Absorptionscoëfficienten dem Wachsthum der specifischen Gewichte nicht einfach proportional ist, so ist dies zwischen w und s noch viel weniger der Fall. Welche speciellen Beziehungen da obwalten mögen, bin ich nicht in der Lage zu untersuchen, besonders da für die verschiedenen α nicht die geforderten genauen Werthe vorhanden sind.

1) Die für Luft gefundenen Werthe sind nur deshalb mit aufgeführt, weil sie vorliegen. Zu Schlüssen möchte ich sie natürlich nicht verwerthen.

2) Für Sauerstoff und Luft darf dies wohl ohne Schaden geschehen; denn der gedachte Temperaturunterschied beträgt hier nur 1,5 Grad. Ob das Gleiche auch für Wasserstoff und Kohlensäure thunlich ist, scheint freilich minder gewiss; doch dürften, wenngleich der Temperaturunterschied hier über 10° ausmacht, auch da die Fehler keine zu grossen sein; wenigstens nicht so gross, dass die offenbare Beziehung zwischen s , α und w verdeckt würde.

Ich beschränke mich hier darauf, auf das Bestehen eines Zusammenhanges zwischen den drei Grössen überhaupt hinzuweisen und zugleich daran zu erinnern, dass Beziehungen zwischen w und s auch schon von Fr. Exner¹⁾ und von Wroblewski²⁾ nachgewiesen sind.

Tübingen, im März 1882.

VI. Allgemeine Formeln für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen; von W. Voigt.

Einleitung.

Allgemeines.

Die Erscheinungen der Elasticität, die sich bei krystallinischen Körpern der exacten Beobachtung darbieten, sind 1) die räumliche Compression beliebiger Stücke bei allseitigem Druck, 2) die Winkelveränderungen, welche Prismen bei ein- oder allseitigem Druck zeigen, 3) die Biegung, 4) die Drillung von Stäben. Die ersteren beiden Methoden erfordern zwar weniger grosse Krystalle, sie gewähren aber, soweit meine Erfahrungen reichen, auch einen geringeren Grad der Genauigkeit, als die letzteren. Da sich nun überhaupt die Wissenschaft erst seit kurzem der experimentellen Untersuchung der Elasticitätsverhältnisse von Krystallen zugewandt hat, ist begreiflich, dass bisher nur solche Mineralien vorgenommen worden sind, welche die Anfertigung von Stäbchen für Biegung und Drillung gestatten.

Während aber die Theorie der Compression und Winkeländerung bei ein- und allseitigem Druck äusserst einfach ist³⁾, da die Lösungen durch Einführung linearer Functionen

1) Fr. Exner, Wien. Anzeiger p. 194. 1874.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. 8. p. 52. 1879.

3) Herr Geh. Rath F. Neumann hat sie wiederholt in seinen Vor-
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI