

VII. *Ueber Diffusion und Absorption durch Kautschuk; von H. Kayser.*

§ 1. Trotz vielfacher Versuche über die Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen¹⁾, seien sie flüssig oder fest, ist über das Wesen des Vorganges noch recht wenig bekannt; sogar darüber, in welchem Zustande wir uns das Gas während der Diffusion zu denken haben, ob flüssig oder gasförmig, sind die Ansichten getheilt.

Schon vor längerer Zeit²⁾ bin ich zufällig auf die Diffusion durch Fettschichten aufmerksam geworden; ich habe gleich damals begonnen, die Diffusion durch Flüssigkeiten zu untersuchen, wurde aber in der Arbeit unterbrochen; dieselbe ist neuerdings auf meine Veranlassung von Joh. Müller³⁾ fortgesetzt worden; sie lieferte das Resultat, dass die diffundirende Menge proportional dem Querschnitt, umgekehrt proportional der Dicke der Schicht sei, ferner proportional dem Absorptionscoëfficienten und der Wurzel aus der absoluten Temperatur; letzteres Resultat ist allerdings zweifelhaft. Die Diffusion nahm ab mit steigender Temperatur, ganz wie die Absorption.

Nun habe ich früher für Fett, für welches zweifellos auch die Absorption mit steigender Temperatur abnehmen wird, zunehmende Diffusion gefunden, und dasselbe Resultat hatten Graham für Kautschuk und Luft, Wroblewski für Kautschuk und CO₂ erhalten. Dies war für mich die Veranlassung ebenfalls Versuche über Kautschuk anzustellen, und namentlich den Einfluss der Temperatur zu untersuchen.

1) Mitchell, Pogg. Ann. 129. p. 550. 1866; Graham, Pogg. Ann. 129. p. 549. 1866; Wroblewski, Pogg. Ann. 158. p. 539. 1876; Wied. Ann. 8. p. 29. 1879; Exner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 70. p. 465. 1875 und 75. p. 263. 1877; Pranghe, Dissertation Bonn 1877; Stefan, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 77. p. 371. 1878.

2) Kayser, Wied. Ann. 21. p. 495. 1884 und 23. p. 416. 1884.

3) Joh. Müller, Ueber die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol. Dissertation, Erlangen 1891.

§ 2. Ich denke mir den Vorgang der Diffusion durch absorbirende Substanzen folgendermaassen: wenn die absorbirende Substanz auf einer Seite in Berührung mit dem Gase ist, so sättigt sie sich mit demselben, und zwar absorbiert die äusserste Schicht je nach Druck und Temperatur des Gases ein ganz bestimmtes Quantum. Von der Grenzschicht verbreitet sich das Gas allmählich durch die ganze Substanz, um auf der anderen Seite, wenn hier der Partialdruck des betreffenden Gases kleiner ist, auszutreten. Die Geschwindigkeit des Durchströmens wird nun abhängen 1) von der Differenz der in den beiden Grenzschichten absorbirten Mengen; sie wird dieser Differenz proportional sein, da dieselbe den treibenden Druck darstellt; 2) von der Dicke der Schicht, sie wird ihr umgekehrt proportional sein müssen; 3) von der Temperatur. Diese beeinflusst die Diffusion, schon dadurch, dass sie die in den Grenzschichten absorbirten Mengen ändert; ausserdem aber muss, wenn man denkt, dass das Gas gasförmig diffundiert, die Moleculargeschwindigkeit wachsen, und zwar proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur. Dieser Fall scheint also nach den oben erwähnten Versuchen von Müller bei der Diffusion von NH_3 durch Wasser und Alkohol vorzuliegen.

Es lässt sich aber sehr wohl auch noch ein anderer Einfluss der Temperatur denken. Man kann sich vorstellen, das Gas ströme durch die absorbirende Schicht unter einem reibungsartigen Widerstand, welcher von der chemischen Affinität herrührt, die die Absorption bedingt. Da aber mit steigender Temperatur die Absorption geringer wird, wird auch dieser Widerstand geringer werden, die Diffusionsgeschwindigkeit wird schneller wachsen, als der Zunahme der Moleculargeschwindigkeit entspräche.

Jedenfalls werden wir die in der Zeiteinheit diffundirende Gasmenge darstellen können durch die Gleichung:

$$M = \frac{(A_{p,t} - A_{p,i})}{D} q \delta_t,$$

wenn wir mit q den Querschnitt der absorbirenden Schicht, mit D ihre Dicke bezeichnen, wenn ferner unter $A_{p,t}$ und $A_{p,i}$ die von der Volumeinheit an den beiden Grenzflächen absorbirten Gasmengen verstanden werden, wobei der Partial-

druck des Gases zu beiden Seiten p und p_1 genannt ist, die Temperatur auf beiden Seiten gleich t vorausgesetzt ist, wenn endlich δ_t die Geschwindigkeit des Gases in der absorbirenden Schicht darstellt. Nehmen wir $q = 1$ und $D = 1$, so ist also:

$$M = (A_{p,t} - A_{p_1,t}) \delta_t.$$

Der erste Factor nimmt mit steigender Temperatur ab, der zweite zu, M wird also ebenfalls abnehmen oder wachsen können, je nachdem δ sich langsamer oder schneller ändert, als der erste Factor.

§ 3. Es handelt sich zunächst darum, $A_{p,t}$ zu bestimmen, d. h. den Absorptionscoefficienten als Function des Druckes und der Temperatur. Wroblewski hat die Absorption des Kautschuks für mehrere Gase untersucht; er fand, dass dieselbe dem Druck proportional sei, d. h. dass das Henry'sche Gesetz gelte, und dass sie eine lineare Function der Temperatur sei. Da aber das Temperaturintervall bei Wroblewski viel zu klein war, um brauchbare Schlüsse zu ziehen (bei H nur 5°), und da Kautschuk ein sehr variabler Körper ist, habe ich für meine Kautschuksorte die Bestimmung wiederholt.

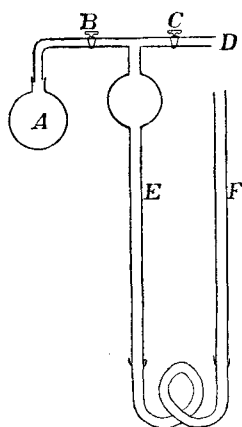


Fig. 1.

Der Kautschuk hatte die Form einer 0,25 mm dicken Membran und war vulcanisirt. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurde er unter der Luftpumpe eine halbe Stunde gekocht, dann die Bestimmung im Pyknometer ausgeführt. Zwei Beobachtungen zwischen 18 und 20° ergaben 0,9468 und 0,9442, als Mittel 0,9455, welcher Werth benutzt worden ist.

Zur Messung der Absorption diente der in Fig. 1 skizzierte Apparat: die mit Schliff versehene Kugel A nahm den Kautschuk auf; sie war angeschmolzen an ein T-förmiges Stück mit 2 Hähnen B und C ; das Ende D führte zur Quecksilberpumpe und zum Gasbehälter. E ist ein durch eine Kugel

vergrössertes genau kalibriertes Rohr, welches durch einen Schlauch mit dem beweglichen Rohr *F* verbunden ist. *E* und *F* waren mit Quecksilber gefüllt. Zuerst wurde bei geöffneten Hähnen bis auf etwa 0,01 mm evacuiert; gleichzeitig wurde *A* auf 100° erhitzt und 24 Stunden so erhalten, dann wird *B* geschlossen, Gas eingelassen, *C* geschlossen. Nachdem Druck, Volumen und Temperatur des in *E* befindlichen Gases abgelesen ist, wird *B* geöffnet, worauf das Gas zum Theil nach *A* strömt. Die Absorption ist daraus zu erkennen, dass während der folgenden 15—30 Min. das Quecksilber in *E* noch steigt. Schliesslich wird wieder Druck, Volumen, Temperatur des Gases in *E* abgelesen; addirt man dazu das im freien Raum von *A* befindliche Gas, und subtrahirt das ganze Volumen von dem eingelassenen, so hat man das absorbirte Volumen.

Die Absorption war nach etwa 1 Stunde vollendet. Ich habe mehrfach den Versuch 3 bis 5 Tage fortgesetzt, aber nie nach der ersten Stunde eine weitere messbare Absorption gefunden; eine definitive Ablesung hat indessen nie früher als 3 Stunden nach Zutritt des Gases stattgefunden.

Ich habe mit zwei Apparaten der beschriebenen Form gearbeitet; der eine enthält 158,22 cm³ Kautschuk, der andere 176,59 cm³.

Was zunächst den Einfluss des Druckes betrifft, so mögen zwei beliebig herausgegriffene Versuchsreihen mit CO₂ angeführt sein.

Temp.	Druck	Absorbirt. Volum.	Berechnet	Diff.
15°	125,7 mm	30,40 cm ³	28,28	+ 2,12
„	315,0 „	71,62	70,88	+ 0,74
„	543,7 „	121,76	122,33	− 0,57
„	757,2 „	168,86	170,37	− 1,51
„	975,0 „	218,58	219,38	− 0,80
19°	570,58 „	117,92	120,11	− 2,19
„	738,94 „	155,34	155,55	− 0,21
„	860,90 „	183,24	181,22	+ 2,02
„	991,28 „	209,75	208,66	+ 1,09
„	1125,64 „	236,34	236,95	− 0,61

Die unter „Berechnet“ angeführten Zahlen sind nach den Gleichungen $A_p = 0,2250p$ und $A_p = 0,2105p$ berechnet. Also ist, wie Wroblewski richtig gefunden hatte, das

Henry'sche Gesetz auch für die Absorption durch Kautschuk gültig.

In den obigen Tabellen ist das absorbierte Volumen stets auf 0° und 760 mm Druck reducirt, und das soll überall geschehen. Nennen wir dann Absorptionscoefficient A das bei 760 mm Druck von 1 cm³ Kautschuk absorbierte Volumen, so können wir schreiben $A_p = A \cdot p/760$.

Um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, wurde das Gefäß A bis dicht an den Hahn in Eis oder Wasserbädern von verschiedener Temperatur gehalten. Für die Absorption der CO₂ habe ich etwa 30 Versuche ausgeführt, will aber nur die Mittel für die verschiedenen Temperaturen angeben:

Temp.	A	berechnet	Diff.
0	1,3817	1,3507	+0,0310
16	1,0670	1,0850	-0,0180
38	0,7623	0,7966	-0,0343
48	0,6931	0,6951	-0,0020
62	0,6255	0,5838	+0,0417
74	0,4986	0,5272	-0,0286

Daraus ergibt sich, dass A_t nicht der Temperatur proportional abnimmt, sondern langsamer. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung gibt:

$$A_t = A_0 + Bt + Ct^2 = 1,3507 - 0,018081t + 0,049213t^2,$$

wonach obige Zahlen berechnet sind.

Ganz ebenso sind Versuche mit Wasserstoff gemacht. Auch hier erwies sich A_p proportional dem Drucke. Der Einfluss der Temperatur ergibt sich aus folgenden Zahlen, welche wieder Mittel aus je mehreren Beobachtungen sind:

Temp.	A	berechnet	Differenz
0	0,01292	0,01278	+0,00014
8	0,01208	0,01141	+0,00067
12	0,00958	0,01078	-0,00120
49	0,00658	0,00667	-0,00010
66	0,00585	0,00585	+0,00003

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung gibt hier:

$$A_t = A_0 + Bt + Ct^2 = 0,01278 - 0,00018t + 0,05113t^2.$$

Wroblewski hatte aus seinen Versuchen fälschlich geschlossen, dass beim Wasserstoff A_1 mit der Temperatur wachse. Für A_0 hat er gefunden:

bei CO_2 : 1,2779, bei H : 0,02050.

§ 4. Zur Messung der diffundirenden Gasmenge habe ich dieselbe Methode benutzt, welche Hr. Müller auf meinen Vorschlag angewandt hat: soviel Quecksilber in den Diffusionsapparat einfließen zu lassen, dass der Gasdruck constant bleibt; dann ist das zugeflossene Quecksilbervolumen direct gleich dem diffundirten Gasvolumen. Der benutzte Apparat ist in der Figur 2 skizzirt.

A ist ein Trichter, auf welchen ein Messingring B aufgekittet ist; auf ihn ist die stark gespannte Kautschukmembran C aufgekittet; um ihr noch mehr Festigkeit gegen Biegung nach unten zu geben, war in die freie Oeffnung des Messingringes ein weitmaschiges Drahtnetz eingelöthet, auf welchem also

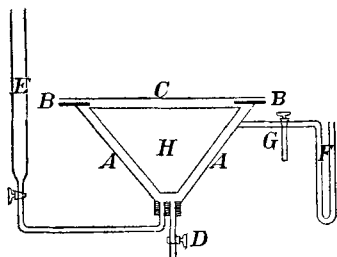


Fig. 2.

die Membran aufliegt. Am besten erwies sich zur Befestigung der Membran ein Kitt, der aus Kautschuk, Wachs, Schellack gemischt war; derselbe hält an Metall sehr fest und ist nicht so spröde wie Siegellack. In die untere Oeffnung des Trichters war ein Glashahn D und ein Rohr eingekittet, welches zu der durch einen Hahn verschliessbaren, in $\frac{1}{6}$ cm³ getheilten Bürette E führte. In die Trichterwand war seitlich ein Loch gebohrt und hier ein Manometer F eingekittet; ein Dreiweghahn G ist eingeschaltet. Als manometrische Flüssigkeit habe ich Glycerin benutzt. E ist mit Quecksilber gefüllt.

Zur Anstellung eines Versuches, z. B. mit CO_2 , wird dieselbe durch D eingeleitet und strömt durch G aus. Ist man sicher, dass alle Luft entfernt ist, so schliesst man D , stellt G um, sodass F mit A communicirt. Das Gas diffundirt, das Manometer sinkt; nun wird der Hahn, welcher E abschliesst, geöffnet und der Zufluss von Quecksilber so

regulirt, dass das Manometer constanten Druck anzeigt. Da der Apparat desto empfindlicher ist, d. h. das Manometer ein desto kleineres entweichendes Gasvolum anzeigt, je kleiner der freie Raum in *A* ist, so war derselbe dadurch verkleinert, dass ein etwas kleinerer Trichter *H* hineingesetzt war, dessen Ausflussröhre abgesprengt und verkittet, und dessen obere Oeffnung auch durch eine Glasplatte verkittet war. Der freie Raum in *A* betrug etwa 100 cm³, die Diffusionsöffnung 100 cm². Wasserstoff, als leichteres Gas, wurde durch *G* eingeleitet. — Zur Messung der Temperatur befand sich unmittelbar über der Membran ein in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheiltes Thermometer.

Als Beispiel sei eine ganze Beobachtungsreihe mit CO₂ angeführt.

1	2	3	4	1	2	3	4
0	10 ^h 10 ^m	14	15,15	20	11 ^h 4 ^m	14	15,3
5	24	14	15,15	25	18	13	15,3
10	38	13	15,2	30	31	13	15,3
15	51	13	15,15	35	44	13	15,35
20	11 4		15,3	40	57	14	15,4

Die erste Spalte enthält die Ablesungen an der Bürette, die zweite die Zeit, die dritte die Zahl der Minuten, welche zur Diffusion von 5 cm³ nöthig waren, die vierte endlich die Temperatur. Diese darf sich während eines Versuches nur wenig ändern, wenn derselbe brauchbar sein soll, weil sonst der ganze Apparat als Luftthermometer wirkt. Die Dicke der Membran wurde nachträglich bestimmt, indem das die Oeffnung bedeckende Stück herausgeschnitten und gewogen wurde. Sie lag bei den benutzten vier Membranen zwischen 0,008 und 0,015 cm. Durch Division mit der Dicke in die pro Minute diffundirte Gasmenge wurde auf Einheit der Dicke reducirt.

Das Gas diffundirte stets bei Atmosphärendruck; Wroblewski hat gefunden, dass die Diffusion dem Drucke proportional sei, was übrigens selbstverständlich ist, da die Absorption dem Drucke proportional ist; die diffundirte Menge muss daher wegen des wechselnden Atmosphärendruckes durch Multiplication mit $760/p$ noch auf Normaldruck reducirt werden.

Es ist klar, dass diese Art der Messung nicht die wahre Menge des diffundirten Gases ergibt; denn wenn CO_2 oder H nach aussen geht, geht gleichzeitig ein Diffusionsstrom von Luft nach innen, und die Beobachtung ergibt nur die Differenz zwischen den beiden diffundirten Mengen. Die Diffusion der Luft kann aber nur gering sein; anderenfalls könnte man nicht constante Werthe für die in je 5 Minuten diffundirte Gasmenge bei langen Beobachtungsreihen erhalten, da der Partialdruck der Luft im Inneren allmählich wachsen, die Diffusion also abnehmen müsste. Wir wollen also vorläufig von der Luft absehen.

Ich habe je 20 Versuche im verschieden geheizten Zimmer zwischen 9° und 33° ausgeführt. Ich gebe wieder nur die Mittelwerthe an; die einzelnen Beobachtungen schwanken sehr bedeutend, weichen bis zu 30 Proc. vom Mittel ab. Die Zahlen M der folgenden Tabellen bedeuten also die auf 0° und 760 mm reducirte Menge Kohlensäure, welche durch 1 cm^2 einer 1 cm dicken Membran diffundirt.

Temp.	$10^6 M$ beob.	$10^6 M$ ber.	Differenz
9,0	21,956	21,269	+0,687
15,5	41,975	40,302	+1,673
18,5	45,752	49,086	-3,334
28,0	79,542	76,903	+2,639
30,4	79,944	83,930	-3,986
33,4	95,038	92,715	+2,323

M ist berechnet nach der Gleichung:

$$10^6 M = -5,084 + 2,9281 t.$$

Die Diffusion beginnt danach erst bei etwa $+2^\circ$ und nimmt von da an proportional der Temperatur zu.

Die entsprechenden Zahlen für Wasserstoff sind:

Temp.	$10^6 M$ beob.	$10^6 M$ ber.	Differenz
12,8	14,774	16,728	-1,954
17,0	22,511	20,405	+1,894
20,6	24,540	23,557	+0,983
27,8	29,396	29,861	-0,465
30,7	31,803	32,401	-0,598

M ist berechnet nach der Gleichung:

$$10^6 M = 5,520 + 0,8756 t.$$

Wenn man extrapolieren dürfte, würde also die Diffusion bei etwa -6° C. beginnen.

§ 5. Die diffundierende Gasmenge M sollte durch die Gleichung: $M = (A_{pt} - A_{p,t}) \delta_t$ gegeben sein. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung ist der Partialdruck p_1 auf der äusseren Seite der Membran stets 0, also $M = A_{pt} \delta_t$. Wir können daher δ_t , die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas bei der Temperatur t durch die Membran hindurchgeht, berechnen: $\delta_t = M/A_{pt}$. In der folgenden Tabelle ist diese Rechnung für $p = 760$ mm und die Temperaturen, für welche die Diffusion beobachtet ist, ausgeführt, indem die Werthe A_{pt} für diese Temperaturen mittelst der Interpolationsformel berechnet wurden. Die Tabelle für CO_2 ist:

Temp.	$10^6 M$	A	$\delta \cdot 10^{+6}$	δ berechnet	Differenz
9,0	21,956	1,1950	18,373	14,378	+ 3,995
15,5	41,975	1,0920	38,439	38,612	- 0,173
18,5	45,752	1,0472	43,690	49,798	- 6,108
28,0	79,542	0,9161	86,827	85,219	+ 1,608
30,4	79,944	0,8856	90,271	94,167	- 3,896
33,4	95,038	0,8491	111,928	105,353	+ 6,575

die δ_t sind berechnet nach der Gleichung:

$$10^6 \times \delta_t (-19,179 + 3,7285 t) \frac{\text{cm}}{\text{min}}.$$

Es findet sich somit das Resultat, dass die Geschwindigkeit der CO_2 im Kautschuk bei etwa 5° gleich 0 ist, bei steigender Temperatur aber derselben proportional wächst.

Die gleiche Rechnung für Wasserstoff gibt:

Temp.	$10^6 \times M$	A	$\delta \times 10^6$	$\delta \times 10^6$ ber.	Differenz
12,8	14,774	0,010 49	1408	1492	- 84
17,0	22,511	0,009 74	2311	2158	+ 153
20,6	24,540	0,009 09	2700	2729	- 29
27,8	29,396	0,007 81	3764	3871	-107
30,7	31,803	0,007 23	4399	4330	+ 69

die δ sind berechnet nach der Formel:

$$10^6 \times \delta = (-537,6 + 158,6 t) \frac{\text{cm}}{\text{min}}.$$

Es findet sich also bei beiden Gasen, dass die Geschwindigkeit proportional der Temperatur wächst, dass so-

mit ein anderes Verhalten vorliegt, als bei der Diffusion durch Flüssigkeiten, und man könnte daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass der Durchgang nicht in Gasform stattfindet. Auffallend ist, dass für beide Gase in der Nähe von 0°C die Geschwindigkeit 0 wird; das deutet darauf hin, dass dies eine Wirkung des Kautschuks ist; wir können uns vielleicht denken, dass bei 0° die Anziehung der Kautschukmoleculë auf Gase so gross geworden ist, dass dieselben durch die Zwischenräume nicht mehr hindurchgehen können.

Die Geschwindigkeit des Wasserstoffs ist sehr viel grösser, als die der CO_2 . Wroblewski glaubt das Gesetz aufstellen zu können, dass sich die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Gase umgekehrt wie die Wurzel aus ihrer Dichte verhalte; dass dies nicht zutrifft, zeigen obige Zahlen, aber auch schon die Thatsache, dass bei verschiedenen Temperaturen das Verhältniss der δ ein ganz verschiedenes ist. Es ist daher auch nicht möglich, wie es Wroblewski that, nach diesem Gesetz die Gegendiffusion der Luft zu berechnen, und die für H und CO_2 gefundenen Werthe damit zu corrigiren.

Hannover, April 1891.
