

## I. Ueber die Diffusion der Gase durch die Wandung der Seifenblasen.

Von Dr. Friedrich C. G. Müller.

---

Die ersten Versuche über die Diffusion der Gase rühren von Dalton her. Er bediente sich bekanntlich zweier Flaschen, welche durch einen Hahn mit einander in Verbindung standen. Die eine wurde mit Kohlensäure, die zweite mit Luft gefüllt. Es zeigte sich, dass, wenn auch die Flasche mit der schwereren Kohlensäure zu unterst stand, sich bald nach der Oeffnung des Hahns ein gleichmässiges Gemenge beider Gase in beiden Flaschen befand. Das nämliche Gesetz offenbart sich auch schon in der einfachen Thatsache, dass ein offener mit Kohlensäure gefüllter Cylinder nach kurzer Zeit nur Luft enthält, indem die Kohlensäure sich trotz ihrer Schwere in die Luft verbreitet.

Ein weit grösseres Interesse bieten die Diffusionserscheinungen, wenn beide Gase durch eine poröse Scheidewand von einander getrennt sind. Eine solche Scheidewand, z. B. eine Platte von unglasirtem, gebranntem Thon, hindert die Vermischung der Gase durchaus nicht. Die ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand verdanken wir Graham. Dieser Forscher stellte auch zuerst fest, dass die verschiedenen Gase mit verschiedener Geschwindigkeit durch ein poröses Diaphragma strömen und leitete aus seinen Beobachtungen das Gesetz ab, dass die Schnelligkeit der Diffusion der Wurzel aus der Dichte des betreffenden Gases umgekehrt proportional ist. Demnach muss Sauerstoffgas, welches 16 mal schwerer als Wasserstoff ist, 4 mal langsamer durch die poröse Scheidewand dringen. Daraus folgt, dass, wenn ein Gefäss mit Wasserstoff mit einem zweiten voll Sauerstoff durch eine poröse Scheidewand communicirt, eine Verdichtung im zweiten und eine Verdünnung im ersteren entstehen muss; denn aus dem Wasserstoffbehälter strömt 4 mal so viel Gas in den Sauerstoffbehälter, als aus dem letzteren in den ersteren übertritt.

Das Graham'sche Diffusionsgesetz stimmt nun mit dem Gesetz über die Ausflussgeschwindigkeit der Gase aus feinen Oeffnungen in dünner Wand überein. Darauf gründet Graham auch eine Erklärung des Vorganges. Er setzt, im Einklang mit der mechanischen Theorie der Gase, voraus, dass sich ein Gas in ein anderes verbreite, wie in den luftleeren Raum. Die Poren in der Thonplatte können dann als Oeffnungen in dünner Wand angesehen werden, woraus dann unmittelbar folgt, dass sich die ausgetauschten Gasmengen umgekehrt wie die Wurzeln aus den Dichtigkeiten verhalten. — Indessen stimmt dieser Satz schon mit Grahams eigenen Beobachtungen nicht sonderlich, und später hat Bunsen darauf hingewiesen, dass dies auch nicht anders erwartet werden könne. Die Poren in einer Scheidewand kann man ja unmöglich als feine Oeffnungen in dünner Wand auffassen, sondern sie sind vielmehr äusserst feine Canäle. In Bezug auf das Ausfliessen von Gasen durch sehr feine Röhren hat aber Girard experimentel festgestellt, dass es bei grösserer Röhrenlänge schliesslich für alle Gase mit derselben Geschwindigkeit erfolgt. Deswegen kann das Graham'sche Gesetz nur bei äusserst dünnen Scheidewänden volle Gültigkeit beanspruchen.

Die in Rede stehende Thatsache hat man nun für die verschiedensten porösen Substanzen bestätigt gefunden, ja mehrere Metalle, wie Gusseisen und Platin, haben sich als nicht völlig gasdicht erwiesen. Doch gibt es manche Substanzen, von denen bis heute noch nicht bewiesen ist, ob sie für Gase durchdringlich sind; dahin gehört vor allen Dingen das Glas. Andererseits ist man für alle den Gasaustausch gestattenden Substanzen im Stande, das Vorhandensein von Poren entweder direct nachzuweisen, oder doch aus den Aggregationsverhältnissen zu schliessen. Daraus ergibt sich, dass man von einer Diffusion durch die leeren Räume zwischen den Moleculen eines festen Körpers nichts weiss. Selbst wenn alle festen Substanzen ohne Ausnahme Gase diffundiren liessen, so wäre das doch kein Beweis, dass die Gasmoleculé durch die Intermolecularräume eines derselben gedrungen seien, weil es nicht möglich ist zu beweisen, dass irgend ein fester Körper keine eigentliche Poren besitzt.

Ganz anders steht es mit tropfbaren Flüssigkeiten. Bei der freien Verschiebbarkeit der Flüssigkeitstheilchen kann es aus mechanischen Gründen niemals zur Bildung von Hohlräumen kommen: Die Flüssigkeiten sind, abgesehen von den leeren Zwischen-

räumen zwischen ihren Moleculen, durchaus homogen. Von einem Durchgang der Gase durch Porencanäle, ähnlich denen einer porösen Platte, kann also bei Flüssigkeiten nicht die Rede sein. Wenn letztere Gasen einen Durchtritt gestatteten, so geschähe es eben nur vermittels der Intermolecularräume.

Ogleich nun bis jetzt die Möglichkeit einer wahren Diffusion durch Flüssigkeitsschichten experimentel nicht bestätigt ist, pflegt man ihr Vorhandensein doch hier und da als unzweifelhaft anzusehen. Um die neueste Auslassung über diesen Punkt zu citiren, erwähnen wir eine diesen Sommer von Reusch gemachte Mittheilung über von ihm angestellte Versuche über die Diffusion zwischen trockner und feuchter Luft, (Pogg. Ann. CLII, 366) bei denen sich die feuchte Luft in einem Rohr befand, welches oben durch eine poröse Hydrophanplatte geschlossen und unten, wie fast stets bei ähnlichen Versuchen, mit Wasser abgesperrt war. Man liest nun pag. 366 wörtlich: „Es kommt aber noch ein Umstand in Betracht, der die Erscheinung weiter complicirt. Die äussere trockne Luft communicirt mit der inneren feuchteren auch durch das Sperrwasser und man wird annehmen dürfen, dass die Luft auch durch das Wasser von Aussen nach Innen diffundire. Die Stärke dieses Stroms wird unter Anderem wohl auch von der durchmessenen Wasserstrecke, welche sich in Folge der Verdunstung stetig ändert, abhängen.“ Wir meinen, man wird nicht wie Herr Reusch annehmen dürfen, dass durch Wasser zwischen feuchter und trockner Luft ein Diffusionsstrom stattfindet. Abgesehen davon, dass er uns noch auseinander setzen müsste, wie trockene Luft es macht, um trocken in die Oberfläche des Wassers einzudringen, hätte H. R. sich daran erinnern müssen, dass man Wasserstoff, also das am leichtesten diffundirende Gas, wochenlang unter einer mit Wasser abgesperrten Glocke rein aufbewahren kann. Wenn es eintritt, dass Gase eine Schicht Sperrwasser durchdringen, so geschieht es ganz langsam und beruht auf ganz anderen Gründen, als die Diffusion durch poröse Platten. Es erklärt sich nämlich so, dass das Sperrwasser einerseits von dem Gase bis zur Sättigung löst und dasselbe dann auf der andern Seite zum Theil wieder ausdunsten lässt. Den Mechanismus einer wahren Diffusion müssen wir uns aber so vorstellen, dass die Gasmoleculle durch die Intermolecularräume eines flüssigen Diaphragmas unbehindert durchfliegen. Dieser Vorgang wird sich aber nicht nur rasch vollziehen, sondern es muss dabei das Gra-

ham'sche Gesetz hervortreten, die leichteren Gase müssen schneller als die schwereren hindurchdringen. Ein derartiger Vorgang ist bis jetzt nicht bekannt, geschweige denn genauer studirt worden.

Es ist mir nun gelungen, ein einfaches Experiment ausfindig zu machen, welches auf das schlagendste beweist, dass sehr dünne Flüssigkeitsschichten wie eine poröse Thonplatte sich verhalten und eine energische Gasdiffusion gestatten. Als sehr dünne Flüssigkeitsschicht habe ich nämlich die Wandung der Seifenblasen gewählt. Ueber den ersten entscheidenden Versuch findet man bereits eine kurze Mittheilung im diesjährigen Novemberheft der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Derselbe wurde folgendermassen ausgeführt.

Man erzeugt Seifenblasen mit Hilfe eines dünnen, rechtwinklich gebogenen Gasrohrs, welches an seinem einen Ende mit einem kleinen Rand versehen ist, um den Blasen eine grössere Stützfläche zu bieten. Ueber das andere Ende ist ein Stück Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn geschoben. Nachdem mit dem Munde eine Seifenblase hervorgerufen, schliesse man den zuvor geöffneten Hahn. Alsdann schiebt man das Rohr und die mit Luft gefüllte Blase von unten in eine mit Wasserstoff gefüllte Glocke. Nach etwa 30 Secunden zieht man heraus, schwenkt die Blase ab und sie wird bis unter die Zimmerdecke steigen. Nähert man sie statt dessen der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so verpufft sie mit einer grossen gelben Flamme. — Will man nur die Brennbarkeit des Inhalts der Seifenblase zeigen, so thut an Stelle des Wasserstoffs auch Leuchtgas gute Dienste.

Diese Versuche zeigen also, wie in wenigen Secunden eine erhebliche Quantität Wasserstoff in das Innere einer Seifenblase durch die Wandung derselben zu dringen vermag. Zum guten Gelingen muss die Blase etwa 3 Ctm. Durchmesser haben und glänzende Farben zeigen. Dies wird dadurch erreicht, dass man nicht die erste Blase benutzt, welche nach dem Eintauchen des Rohrs in Seifenbrühe entsteht, sondern jene, wie auch die zweite abschleudert, nachdem sie etwa 1 Ctm. dick geworden. Die dritte ist alsdann so dünnwandig, dass sie sofort die schönsten Interferenzfarben zeigt. Uebrigens ist mir der Versuch auch wiederholt gelungen, als sich noch kein Farbenspiel zeigte. Es versteht sich von selbst, dass man durch Probiren eine gute Beschaffenheit der Seifenlösung erzielen muss, wenn sich die Blasen lange genug halten sollen. Meiner Erfahrung nach eignet sich die sogenannte

Bittermandelseife (weiss und mit Nitrobenzol parfümirt) am besten.

Seitdem habe ich dem Experiment noch verschiedene Abänderungen gegeben. Ich theile aber hier nur noch die beste Weise den Versuch anzustellen mit, welche sich durch Leichtigkeit und Sicherheit der Ausführung auszeichnet und zugleich einen überraschenden Vorlesungsversuch darbietet.

Wie beim soeben beschriebenen Experiment spannt man eine Glasglocke mit der Oeffnung nach unten in ein Stativ und füllt sie durch einen hineingeschobenen Schlauch aus der Gasleitung mit Leuchtgas. Dann schiebt man wie oben das gebogene Rohr mit einer luffterfüllten Seifenblase darunter. Um das Rohr nicht mit der Hand halten zu müssen, klemmt man dasselbe in ein kleines Stativ. Nach einer halben Minute wird die Blase ein brennbares Gemisch von Leuchtgas und Luft enthalten. Um dies zu demonstrieren, lässt man das Rohr sammt der Blase ruhig an seinem Platz, entfernt aber den Schlauch mit dem Quetschhahn. Wie bekannt zieht sich nun die Blase wie ein elastischer Kautschukballon langsam zusammen und treibt ihren Inhalt aus dem Rohr hinaus. Nähert man nun dem Ende des Rohrs eine Flamme, so entzündet sich das ausströmende Gas, und es wird ein kleines Flämmchen sichtbar, welches so lange brennt, bis sich die Blase ganz zusammengezogen hat, worüber etwa 10 Secunden vergehen. Das Flämmchen ist freilich nicht weithin sichtbar, sein Vorhandensein lässt sich aber einfach dadurch auf grosse Distanzen zeigen, dass man ein Hölzchen daran entzündet, oder einen feinen Platindraht darin glühend macht. Damit die Flamme gut entsteht, hat man das Rohr in eine schlanke Spitze ausgezogen; indessen darf man wegen des geringen Drucks die Brennöffnung nicht viel kleiner als 1 Millimeter machen.

Der so ausgeführte Versuch ist gerade dadurch viel sicherer, weil man die Blase nicht wieder unter der Glocke fortzunehmen braucht, wobei sie leicht zerplatzt. Ferner besorgt man das Aufblasen erst in der Glocke, wenn das zuvor in Seifenbrühe getauchte Rohr festgeklemmt ist. Auch kann man die Blase dreist 4–5 Ctm. dick werden lassen.

Viel schöner als mit Leuchtgas nimmt sich für Vorlesungszwecke der soeben angegebene Versuch mit Aethylengas aus. Dann ist das entstehende Flämmchen nicht nur 1 Ctm. gross, sondern hell leuchtend, so dass es auf grosse Entfernungen ge-

sehen werden kann. Statt einer unten offenen Glocke muss man dabei eine mit dem Halse nach unten gerichtete Kochflasche nehmen, welche mit einem lose schliessenden, das Gasrohr mittels einer Durchbohrung durchlassenden, Kork verschlossen ist. Denn das Aethylengas hat fast dasselbe spec. Gewicht, wie die Luft, wesshalb es aus einer offenen Glocke leicht entweicht.

Bei der Ausführung der mitgetheilten und noch mitzutheilenden Versuche ist ein einfacher Kunstgriff, wodurch die Haltbarkeit der so vergänglichen Seifenblasen ausserordentlich vermehrt wird, von grosser Wichtigkeit. Man befeuchtet nämlich die Glocke vor dem Versuche inwendig mit Wasser. Dadurch wird die Luft resp. das Gas in ihr mit Feuchtigkeit gesättigt, sodass die Verdunstung der Seifenblasen nur ganz langsam vor sich gehen kann. Das schnelle Zerplatzen derselben an freier Luft rührt nur daher, dass sie durch Verdunstung schnell dünner werden; daher zeigen sie einen schnellen Wechsel ihrer Interferenzfarben und beständige Fluctuationen auf ihrer Oberfläche; unmittelbar vor dem Platzen documentiren die auftretenden schwarzen Flecke, dass die Dicke der Wandung ihr Minimum erreicht hat. Unter einer Glocke mit feuchter Luft erscheinen die Blasen ruhig und halten sich in der Regel über 4 Minuten, während sie an der Luft selten eine Minute aushalten; einige Mal habe ich sogar Blasen beobachtet, die sich über 7 Minuten hielten.

Die besprochenen Experimente beweisen unzweideutig, dass die dünne Flüssigkeitsschicht, wie sie die Wandung der Seifenblasen bildet, den Gasen einen schnellen Durchtritt gestattet. Es erübrigt nun noch festzustellen, dass hierbei auch eine wahre Diffusion stattfindet, dass also die Gasmoleculc, wie durch die Poren poröser Diaphragmen, frei durch die Intermolecularräume der Flüssigkeitsschicht fliegen. Mit andern Worten, es muss gezeigt werden, dass dem Graham'schen Gesetze ertsprechend die leichteren Gase schneller hindurch dringen, als schwere.

Es ist nun klar, dass wenn dieses Verhältniss besteht, sich die Dimension der Blasen ändern muss, wenn man die obigen Versuche mit Wasserstoff oder Leuchtgas ausführt. Bringen wir nämlich eine mit Luft gefüllte Blase in Wasserstoffgas, so muss sie dicker werden, denn der leichtere Wasserstoff dringt bedeutend rascher hinein, als die Luft heraus. Füllt man umgekehrt eine Blase mit Wasserstoff, so wird sie an der Luft bald kleiner wer-

den müssen, weil der Wasserstoff rascher nach aussen durchtritt, als die Luft nach innen.

Man ist nun in der That unter Umständen im Stande, mit blossen Augen zu bemerken, dass mit Wasserstoff gefüllte Blasen an der Luft kleiner werden. Zur wissenschaftlichen Feststellung der Thatsache ist aber eine exacte Messung erforderlich. Ich führte dieselbe mittels eines grösseren Fernrohrs aus, dessen Ocular ich mit einer in Glas geritzten Mikrometerscala versah. Mit diesem Fernrohr beobachtete ich aus 6 Meter Entfernung die Blasen und konnte so ihren Durchmesser, sowie dessen Veränderungen, bis auf  $\frac{1}{2}$  Millimeter genau messen. Das zur Erzeugung der Blasen dienende Rohr war, wie beim zuletzt beschriebenen Experiment, mit der Mündung nach oben in ein Stativ geklemmt. Die Stellung, welche dieses einnehmen musste, damit die entstehenden Blasen genau ins Gesichtsfeld des Fernrohrs fielen, war auf dem Tische markirt. An einem zweiten Stativ war, wie oben, die Glasglocke befestigt. Da man die Blase durch die Wandung der Glocke beobachten muss, so darf letztere nicht zu klein sein, damit die vom Rande der Blasen ausgehenden Lichtstrahlen nicht zu schräg durch die Glaswandung gehen und so eine starke Brechung erfahren. Die Glocke wird inwendig ebenfalls mit Wasser befeuchtet, natürlich nicht an der dem Beobachter zugewandten Seite. — Die einzelnen Beobachtungen wurden nun so ausgeführt, dass man jedesmal das Rohr mit dem Stativ unter der Glocke fortnahm, in Seifenlösung tauchte und wieder an den richtigen Platz brachte. Alsdann wurde die Blase einerseits mittels eines Wasserstoff-Gasometers erzeugt, während sich in der Glocke Luft befand; andererseits erzeugte man sie mittels eines luftefüllten Gasometers, während die Glocke Wasserstoff resp. Leuchtgas enthielt. Diese Manipulationen liess ich aber durch einen Gehülfen besorgen, während ich selbst am Fernrohr stand.

Die in der angegebenen Weise ausgeführten messenden Versuche zeigten nun ohne Ausnahme auf das schlagendste, dass die Wandung der Seifenblasen eine ähnliche Rolle spielt, wie poröse Scheidewände. So oft man den Versuch anstellt, wird eine mit Wasserstoff gefüllte Blase in einer Umgebung von atmosphärischer Luft beträchtlich kleiner, umgekehrt nimmt eine mit Luft gefüllte Blase in einer Wasserstoff-Umgebung bedeutend an Volum zu. Die Grösse der Volumveränderung hängt natürlich von der Wandstärke der Blase ab. Wenn man übrigens durch gehörige An-

feuchtung der Glocke und vorsichtige Herstellung der Seifenbrühe dafür sorgt, dass sich die Blasen auch nur 3 Minuten halten, so wird man deren Durchmesser sich, selbst bei Anwendung von Leuchtgas, um  $\frac{1}{4}$  verlängern oder verkürzen sehen. Zuweilen ist es mir gelungen, eine diametrale Verlängerung um ein  $\frac{1}{3}$  zu beobachten, was mehr als eine Verdoppelung des Volums bedeutet.

Als ich statt des Wasserstoffs Aethylengas anwandte, konnte keinerlei Volumveränderung der Blase constatirt werden, was auch ganz in der Ordnung ist, da die Dichtigkeit des Aethylens nur unbedeutend von der der Luft abweicht. — Zur Controle wurden auch noch luffterfüllte Blasen in einer Umgebung von Luft untersucht, wobei sich durchaus keine Aenderung ihrer Durchmesser zeigte.

Nach diesen Versuchen kann über die Natur der in Rede stehenden Vorgänge kein Zweifel mehr sein: Es liegt eine wahre Diffusion vor und die Intermolecularräume gestatten den Gasmoleculen einen freien Durchgang.

Hieran knüpft sich die einfache, für die Theorie der Flüssigkeiten bedeutsame Folgerung, dass die Abstände der Flüssigkeitsmolecüle eine beträchtliche Grösse haben müssen, da ja das Aethylen, dessen Molecüle 6 Atome enthalten, ebenso schnell hindurchdringt, wie der Stickstoff und Sauerstoff der Luft.

Noch deutlicher spricht in dieser Hinsicht die Diffusion des Aetherdampfs, welche zu veranschaulichen mir nach einigen vergeblichen Bemühungen schliesslich auf's beste gelungen ist. Die Schwierigkeit liegt darin, dass es nicht möglich ist, in reinem Aetherdampf auch die kleinste Blase zu erzeugen, weil die Seifenlösung darin ihren Zusammenhang sofort verliert. Selbst in einen Cylinder, worin man etwas Aether umgeschwenkt hat, zerplatzt sofort jede eingetauchte Blase. Der Versuch gelingt nur, wenn der Aetherdampf sehr stark mit Luft verdünnt ist. Man wendet deshalb am zweckmässigsten ein nach unten spitz zulaufendes Weinglas an, in welches man, ohne umzuschwenken, etwas Aether giesst. Erzeugt man nun mit dem oben benutzten Rohre eine Blase von höchstens 1 Ctm. Durchmesser und hält sie etwa 8 Secunden lang mitten in das Weinglas, so lässt sie sich nach dem Herausnehmen entzünden. Statt die Blase selber anzuzünden, lässt man weit zweckmässiger ihren Inhalt, wie es auch oben geschah, aus der Spitze austreten und entzündet ihn dort. Es bildet sich dann eine blaue Flamme. Schon ein Eintauchen von 6 Secunden



ist ausreichend, um das Flämmchen zu erzeugen. Desshalb ist dieser Versuch selbst für Vorlesungszwecke sicher genug; übrigens sei bemerkt, dass sich die kleinen Blasen bis zu 15 Secunden halten können. — Genau wie mit Aether lässt sich das Experiment auch mit Schwefelkohlenstoff anstellen.

Das Aethermolecül besteht aus 15 Atomen, seine empirische Formel ist ja  $C_4 H_{10} O$ . Trotzdem dringen, wie der Versuch zeigt, diese relativ grossen Molecüle mit der grössten Leichtigkeit durch die Zwischenräume zwischen den Molecülen einer Flüssigkeit. Obgleich man nun auf Grund theoretischer Erwägungen schon längst die Ansicht ausgesprochen hat, dass auch bei Flüssigkeiten und festen Körpern die Moleculardistanzen relativ sehr gross seien, so bilden doch meine Experimente den ersten tatsächlichen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme. Ich behalte es mir vor, an einem andern Ort eine genauere theoretische Erörterung der in vorstehender Abhandlung mitgetheilten That-sachen zu geben.

Osnabrück, den 9. Dec. 1874.