

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

1884. Heft IV.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1885.

In Commission bei G. Franz.

Herr W. von Beetz legte vor und besprach eine Abhandlung des Herrn Emanuel Pfeiffer:

„Ueber die electriche Leitungsfähigkeit des kohlensauren Wassers und eine Methode, Flüssigkeitswiderstände unter hohen Drucken zu messen.“

(Mit 2 Tafeln.)

Schon Hittorf hat in einer seiner bekannten Arbeiten¹⁾ über die Wanderung der Ionen während der Electrolyse den Ausspruch gethan, dass in Zukunft die electriche Verhältnisse bei Beurteilung der chemischen Constitution der Körper in zweifelhaften Fällen von entscheidender Bedeutung seien, und seitdem hat sich dieser Satz in einer Reihe von Fragen chemischen Characters bewahrheitet.

Nachdem die electriche Erscheinungen auch in der Frage über die Natur der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten vor Kurzem von F. Kohlrausch²⁾ benützt worden sind, der aus dem Verlaufe der Curve, welche die Beziehung zwischen Procentgehalt und electriche Leitungsfähigkeit bei wässeriger Ammoniaklösung darstellt, den Schluss zog, dass man es bei dieser Verbindung sicher nicht mit einer Lösung von Ammoniumhydrat in Wasser zu thun habe, wie bisher vielfach angenommen wurde, drängte sich mir die Frage auf, wie sich in dieser Beziehung die Lösung von Kohlensäure in Wasser verhalte, welche nur durch Anwendung höherer Drucke erschöpfend behandelt werden kann.

1) Pogg. Ann. 103. 1858. p. 17.

2) Wied. Ann. 6. 1879. p. 189.

In der Absicht, dieser Frage näher zu treten, unterstützten mich sehr wesentlich zwei Punkte:

1. besitzen wir in dem hier als bekannt vorauszusetzenden Cailletet'schen Apparat, in welchem dieser die Verflüssigung der sog. permanenten Gase zeigte, ein Mittel zur verhältnismässig leichten Herstellung hoher Drucke und

2. liegen für die Lösung von Kohlensäure in Wasser die nötigen Hilfszahlen vor, indem vor Kurzem durch von Wroblewsky ¹⁾ die Veränderung der Absorptionscoefficienten von Kohlensäure in Wasser unter hohen Drucken einer Untersuchung unterworfen worden ist, auf dessen Angaben ich mich in vorliegender Abhandlung stützen werde.

Er gibt in einer Tabelle die unter verschiedenen Drucken von einer bis 30 Atmosphären durch 1 ccm Wasser absorbirten Kohlensäuremengen für die Temperaturen 0° und 12°,43 an. Für diese letzteren entwarf ich mir zwei Curven, welche mir die Abhängigkeit des Kohlensäuregehaltes vom Drucke angaben. Die von mir zu lösende Aufgabe bestand sodann nur darin, für das unter irgend einem Drucke mit Kohlensäure gesättigte Wasser die Leitungsfähigkeit zu bestimmen. Denn da ich zwei Versuchsreihen in der Nähe obiger zwei Temperaturen durchführte, so war die Berechnung des entsprechenden Kohlensäuregehalts durch lineare Interpolation aus den Zahlen v. Wroblewsky's gestattet, umsomehr, als in der bekannten Formel Bunsens²⁾

$$c = \alpha + \beta t + \gamma t^2,$$

wo c den Absorptionscoefficienten eines Gases in einer Flüssigkeit bei der Temperatur t und α , β und γ Constanten bedeuten, der Coefficient γ in allen von ihm untersuchten Fällen einen sehr kleinen numerischen Wert besitzt.

1) Wied. Ann. 18. 1883. p. 290.

2) Bunsen. Gasom. Meth.

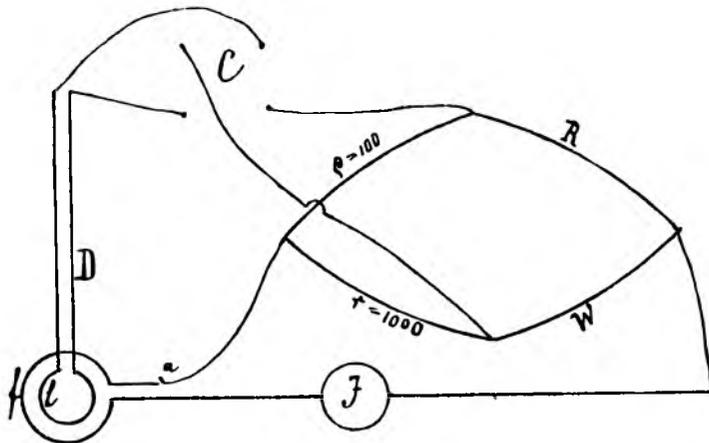
Apparate.

Die Widerstandsbestimmungen geschahen nach der bekannten Kohlrausch'schen Methode mit Wechselströmen.¹⁾

I. Zur Erzeugung der alternirenden Ströme diente der von Kohlrausch angegebene Sinusinductor²⁾, der von dem an citirter Stelle beschriebenen nur darin abweicht, dass er eine Belastung bis zu 30 Kilogramm zuließ, so dass die Tourenzahl des Magneten bis zu ca. 160 in der Secunde gesteigert werden konnte. Ein Bleigewichtssatz gestattete, die Belastung in Intervallen von 3 zu 3 Kilogramm zu variiren.

II. Als strommessendes Instrument benützte ich Kohlrausch's Unifilardynamometer.³⁾

III. Die Ablesung der Ausschläge dieses Spiegelinstrumentes geschah mit Fernrohr und Skala, welch' letztere über 3 m vom Spiegel entfernt aufgestellt war.



Figur 1.

1) Pogg. Ann. 154. 1875. p. 3.

2) Pogg. Ann. Jubelb. p. 292.

3) Pogg. Ann. 15. 1882. p. 556.

IV. Die Widerstandsmessungen wurden nach der Wheatstone'schen Brückenmethode mit Hilfe der grossen Siemens'schen Brücke durchgeführt. Das Schema, nach dem die Messungen vorgenommen wurden, ist aus Figur 1 ersichtlich: J bezeichnet die 4 hintereinander geschalteten Rollen des Sinusinductors, f den festen Multiplicator und l die aufgehängte Rolle des Dynamometers D. ρ , r und R sind die Zweigwiderstände der Siemens'schen Brücke, W der zu messende Flüssigkeitswiderstand. Der Stromschlüssel a blieb fortwährend geschlossen, da die Erwärmung bei den an sich schwachen Strömen und bei den in meinem Fall vorkommenden, meist sehr grossen Widerständen nicht in Betracht kam. Wegen des grossen Betrags dieser letzteren musste bei allen Widerstandsmessungen (die Capacitätsmessungen [s. unten] mit Essigsäure ausgenommen) das Verhältniss

$$\frac{\rho}{r} = \frac{100}{1000}$$

genommen und daher auf den Vorteil der Gleichheit von ρ und r verzichtet werden. In dem zur Rolle l führenden Brückenweig befand sich der Commutator C zum bekannten Zwecke der Präcisirung der Widerstandsmessung, indem nicht die der Beziehung

$$\frac{\rho}{r} = \frac{R}{W}$$

entsprechenden Werte R durch die Nullstellung des Dynamometers ermittelt, sondern für ein zu grosses und zu kleines R je die zwei den beiden Commutatorstellungen entsprechenden Ablenkungen abgelesen wurden.

Vor Anwendung der Siemens'schen Brücke als Messapparat musste untersucht werden, 1. ob sie für die bei Anwendung von Wechselströmen auftretenden Spannungsdifferenzen noch genügend isolirte und 2., ob die Selbstinduction

der Rollen nicht störend wirkt, wenngleich dieselbe bekanntlich bei den Siemens'schen Rheostaten durch biflare Wickelung der Rollen möglichst vermieden ist. Dies geschah in der Weise, dass ich einen bestimmten, von Selbstinduction gewiss freien Widerstand einmal mit alternirenden Strömen und Dynamometer, das andere Mal mit constantem Strom und Galvanometer beobachtete und die Resultate verglich. Als zu bestimmenden Widerstand wählte ich Zinkvitriollösung mit Electroden von amalgamirtem Zink, da hier bekanntlich bei nicht zu starken Strömen keine Polarisation auftritt¹⁾, also die Widerstandsmessung auch mit constantem Strom ausgeführt werden kann. Diese Flüssigkeit wurde in der Weise hergestellt, dass concentrirte Zinkvitriollösung mit Zinkcarbonat gekocht wurde, um die freie Säure zu entfernen, und dass dann nach Entfernung des Zinkcarbonats mittelst Filtration diese concentrirte Lösung mit Wasser so lange verdünnt wurde, bis sich mittelst des Pyknometers das specifische Gewicht 1,285 ergab, welchem Gehalt bei 18^o das Maximum der Leitungsfähigkeit zukommt.²⁾ Als Widerstandsgefäss wählte ich eine über 1,5 m lange, im Innern ca. 11,3 □mm Querschnitt besitzende Glasröhre, welche von 5 zu 5 cm geteilt und mit Quecksilber calibrirt war. Die untere der beiden, die Glasröhre knapp ausfüllenden Zink-electroden war fest eingekittet, die obere mittelst eines angelötheten Drahtes verschiebbar. Auf diese Weise konnten Widerstände bis über 30,000 Siemenseinheiten erzielt werden; ich wählte den zu untersuchenden Widerstand deshalb so gross, um die Brücke unter ungefähr den nämlichen Bedingungen zu prüfen, unter denen ich sie später zu benützen hatte.

Bei der Messung war nun neben dem Dynamometer ein äusserst empfindliches Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer

1) Wiedemann, Galv. 1883, II, p. 794 ff.

2) Wied. Ann. 6. 1879. p. 50.

aufgestellt und wurde unmittelbar nacheinander für die nämliche Stellung der obern Electrode der Widerstand mit constantem Strom und Galvanometer, sowie mit Wechselströmen und Dynamometer gemessen. Aus der Reihe von Vergleichen greife ich ein Beispiel heraus, das die befriedigende Uebereinstimmung beider Messmethoden zeigt. Bei einem ungefähren Widerstand von 27000 Siemenseinheiten ergab sich die Leitungsfähigkeit obiger Lösung für 18°

$$\text{a) für constanten Strom} = 438,9 \cdot 10^{-8},$$

$$\text{b) für Wechselströme} = 439,5 \cdot 10^{-8}.$$

Für gleiche Temperatur und gleichen Gehalt findet sich

$$\text{nach Beetz} \quad 443 \cdot 10^{-8} \text{ und}$$

$$\text{nach Kohlrausch} \quad 452 \cdot 10^{-8}.$$

Hiermit ist die Anwendbarkeit der Brücke für Wechselströme erwiesen.

V. Widerstandsgefässe. Einmal benützte ich für die geringeren Kohlensäuregehalte, die unter gewöhnlichem Atmosphärendruck erzielt werden konnten, zwei Glasgefässe nach Kohlrausch's Angaben¹⁾, nämlich die an eben citirter Stelle mit Nr. 2 und 3 bezeichneten. Das Gefäss Nr. 3 hatte eine kleine Abänderung erhalten, indem sein Boden einen kugelförmigen Glas-Ansatz nach innen trug, so dass zwischen diesem und der äussern Gefässwand die untern Ränder der beiden platinirten Platinelectroden unveränderlich festgelegt waren, was eine Veränderung der Widerstandscapacität unmöglich machte. Wegen der Grösse meiner Widerstände benützte ich zuletzt fast ausschliesslich letzteres Gefäss.

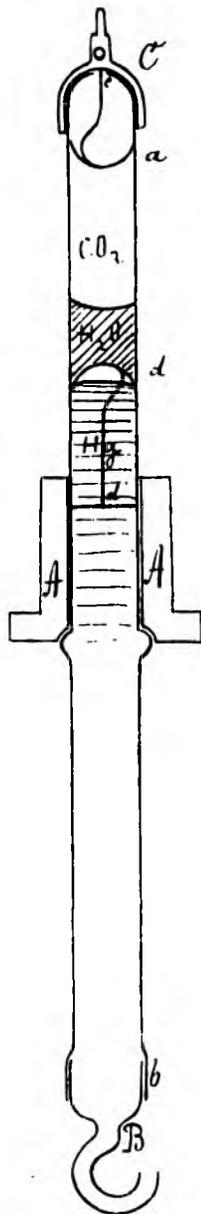
Andererseits bediente ich mich für Kohlensäuregehalte, zu deren Herstellung erhöhter Druck erforderlich war, zweier

1) Wied. Ann. 6. 1879. p. 6 u. Taf. I.

Glasröhren, welche in den Cailletet'schen Apparat eingesetzt wurden.

VI. Hiemit komme ich zum Cailletet'schen Apparat, dessen ursprüngliche Einrichtung ich übergehen kann. Nur der für meine Zwecke getroffenen Abänderungen muss ich näher gedenken. Diese beziehen sich

1. auf die unter V erwähnten Glasröhren, in denen das kohlen-saure Wasser unter Druck untersucht wurde. Nach einer langen Reihe von missglückten Experimenten haben dieselben folgende, aus Figur 2 ersichtliche Gestalt angenommen: die Messingfassung A, in welche Cailletet's Druckröhren eingekittet und mittelst deren sie im Apparat befestigt werden, behielt äusserlich ihre Gestalt bei, nur die innere Bohrung war bedeutend weiter, so dass die beiden von mir zur Anwendung gebrachten Glasröhren, die in der Folge als Druckröhre I und II bezeichnet werden, äussere Durchmesser von 1,7 cm und 1,6 cm erhielten. Die Gesamtlänge betrug ca. 60 cm, diejenige des aus A herausragenden Theils etwa 27 cm; der untere Fortsatz reichte bis auf den Boden des Eisencylinders des Cailletet'schen Apparates und endigte mit einer Verdickung b, in welche das gläserne Verschlussstück B eingeschliffen war. Ohne die Verdickung wäre das Einbringen der schwimmenden Electrode (siehe weiter unten) nicht möglich gewesen, da sich diese ganz eng an die innere Röhrenwand anlegte. Das obere Ende c ist halbkugelförmig abgeschmolzen und hat in der Mitte eine kleine Oeffnung, die einen Platindraht durchlässt. Letzterer trägt an seinem untern Ende ein angenietetes, platinirtes Platinblech a von halbkugelförmiger Gestalt, dessen Rand sich eng an die Glaswand anschliesst bis auf eine Stelle, wo die Electrode eingedrückt ist, um Flüssigkeiten leichter durchzulassen. Das obere Ende des Platindrahtes ist an eine Messingkappe C angelöthet, die von aussen auf der Glasröhre aufsitzt und sie über 1 cm nach abwärts eng umschliesst. Der Verschluss



Figur 2.

der Röhre wird dann dadurch bewerkstelligt, dass Glas und Kappe mit Siegelack zusammengekittet werden. Die Kappe endigt nach oben in eine Spitze, auf die eine Klemmschraube aufgesetzt wird, die als obere Stromzuleitung dient. In einer Durchbohrung der Spitze ist eine zu einem seitlich aufgestellten Stativ führende Kette befestigt, die den Zweck hat, bei etwaigen Zertrümmerungen der Röhre die schwere Metallkappe festzuhalten und unschädlich zu machen.

Die untere Stromzuleitung geschah durch den Apparat selbst. Der Leitungsdraht wurde am Eisenklotz befestigt, in den das Quecksilber eingefüllt war, welches die Druckröhren nach unten abschloss. Auf der Quecksilberoberfläche befand sich ein Schwimmer d, bestehend aus einer der festen Electrode ähnlichen Platinkuppe mit nach abwärts angenietetem Platindraht. In die untere Höhlung der Electrode war ein Glaskörper von einer Grösse eingeschmolzen, dass das Ganze auf dem Quecksilber schwamm und gerade die Kuppe sich auf das Quecksilberniveau auflegte. Das untere Ende des Platindrahtes war horizontal umgebogen und derart zu einem Kreis geformt, dass er sich an die innere Röhrenwand möglichst eng anschloss. Da sich auch die Electrode selbst so gut an dieselbe anschmiegte, als die freie Bewegung erlaubte, so war, wenn sich bei der Com-

pression der Schwimmer auf dem Quecksilber nach aufwärts bewegte, eine Seitenverschiebung nicht möglich.

Der Gang der Versuche wird später unter der Ueberschrift „Versuchsordnung“ genau auseinander gesetzt werden, hier muss ich nur zur Volleudung der Beschreibung bemerken, dass nach Befestigung der Röhre im Cailletet'schen Apparat dieselbe unten durch Quecksilber abgesperrt war, auf dessen Niveau die untere Electrode schwamm. Ueber derselben stand die zu untersuchende Wassersäule und über dieser Kohlensäuregas (siehe Figur 2). Eine Widerstandsbestimmung konnte also erst vollzogen werden, wenn die Compression und Absorption der Kohlensäure soweit vorgeschritten war, dass die obere, feste Electrode bereits in Wasser tauchte. Halbkugelförmige Gestalt hatten die Electroden erhalten, um bei dem gegebenen Röhrenquerschnitt eine möglichst grosse Electrodenoberfläche zu erzielen. Dieselbe betrug bei

Druckröhre I ca. 2,9 □cm,

bei der für höheren Druck bestimmten

Druckröhre II ca. 2,7 □cm,

so dass ich schon aus Kohlrausch's¹⁾ Angaben schliessen durfte, dass sich der Einfluss der Polarisation schon bei mässiger Tourenzahl des Inductors nicht mehr geltend machen würde. In wie weit dies der Fall war, zeigt die nachfolgende kleine Tabelle. Es wurde Maximalessigsäurelösung bei constanter Temperatur und Electrodenentfernung in der Druckröhre I in Bezug auf ihren Widerstand mit verschiedenen Tourenzahlen untersucht. Aus der Abnahme der beobachteten Widerstände ist der Einfluss der Polarisation deutlich ersichtlich, der sich bei geringen Tourenzahlen als Vermehrung des wahren Widerstandes bemerkbar macht. Von

1) Pogg. Ann. Jubelb. p. 301.

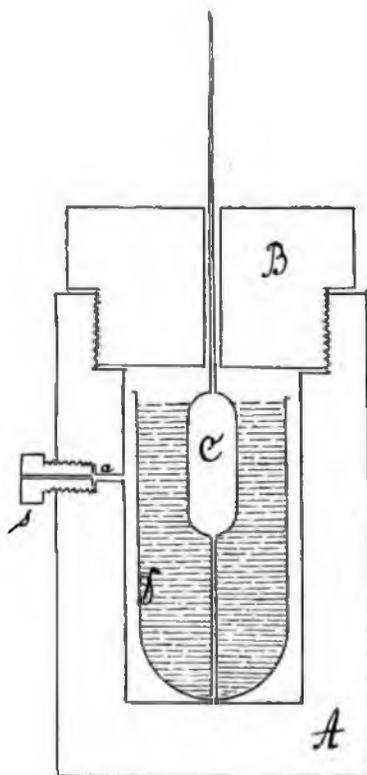
21 Kilo Belastung an werden die Abweichungen unbedeutend und liegen bereits innerhalb der Beobachtungsfehler. Bei den wesentlich grösseren Widerständen, die ich zu untersuchen hatte, war also bei einer Belastung von 21 Kilo umsomehr kein Einfluss der Polarisation zu befürchten.

Tabelle I.

Belastung des Inductors	Tourenzahl des Magnetes	Widerstand
12 Kilo	78	1061,8
15 "	100	1055,0
18 "	127	1048,1
21 "	143	1044,7
24 "	153	1041,8
27 "	160	1042,5

2) Die nächste Abänderung am Cailletet'schen Apparat betrifft das Manometer. Das mit der Presse durch ein Kupferrohr verbundene, bis 300 Atmosphären reichende Bourdon'sche Manometer erwies sich natürlich als viel zu unempfindlich. Auch Versuche mit zwei empfindlicheren Manometern derselben Construction fielen zu meiner Unzufriedenheit aus; selbst die besten Instrumente dieser Art haben immer etwas toten Gang und der Einfluss der Temperatur auf ihre Angaben lässt sich schwer mit Genauigkeit angeben. Ich entschloss mich daher zur Construction eines Luftmanometers (Figur 3). Mit dem eben erwähnten kupfernen Verbindungsrohr war mittelst Ueberfangschraube das Ansatzstück *s* des mit der Bohrung *a* versehenen, kreisrunden Eisenklotzes *A* verbunden. Durch ein in der Mitte kreisförmig durchbohrtes, einzuschraubendes Messingstück *B* wird der Eisenklotz verschlossen. In die Bohrung von *B* ist das Manometer *C* mit Siegellack eingekittet. Es besteht aus

einem Glasgefäß mit zwei nach oben und unten angesetzten Capillarröhren, die Millimeterteilungen tragen. Der Durchmesser im Lichten ist ca. 1,5 mm. Das untere Ansatzstück reicht bis nahe auf den Boden des Eisenklotzes, in den ein



Figur 3.

Glasgefäß D mit sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Quecksilber eingesetzt ist. Das untere Ende des Manometers taucht etwa 9 cm tief ins Quecksilber ein, mit dem eingesetzten Glasgefäß D erzielt man bessere Reinhaltung des Quecksilbers, als wenn letzteres direct in den Eisenklotz gegossen wird. Das obere Ansatzstück hat eine Länge von ca. 60 cm, von denen 50 aus dem Messingstück B hervorschen. Die Volumenbestimmung des Gefäßes sowohl, als die Calibrirung der beiden Capillarröhren geschah durch Quecksilberwägung. Nach sorgfältiger Trocknung wurde das obere Ende zugeschmolzen, das untere offene in Verbindung mit

einer vorgelegten Chlorcalciumröhre über dem Eisenklotz A aufgestellt. Nachdem der Inhalt des Manometers die Zimmertemperatur sicher angenommen hatte, wurde es in das Quecksilber eingesenkt und festgeschraubt. Gleichzeitig wurden die Zimmertemperatur t_0 und der Barometerstand b_0 , in

Atmosphären ausgedrückt, abgelesen. Da auch das Gesamtvolumen v_0 durch die erwähnten Bestimmungen genau bekannt war, so liess sich die im Manometer enthaltene Luftmenge, die manometrische Constante c , berechnen aus der Beziehung

$$c = \frac{b_0 \cdot v_0}{1 + \alpha t_0}$$

wo α der Ausdehnungscoefficient der Luft ist. Die Grösse c schwankte während meiner Versuche zwischen 2,729 und 2,788; denn während der sich über $\frac{1}{2}$ Jahr ausdehnenden Versuche war einige Male eine Reinigung und frische Füllung des Manometers notwendig.

Ueber den aus B hervorragenden Teil des Manometers war eine weite Glasröhre gestülpt, die zur Vermeidung rascher Temperaturschwankungen mit Wasser gefüllt war. Ein Thermometer hing von oben ins Wasserbad. In bekannter Weise ergibt sich der Druck P in Atmosphären, unter dem die Kohlensäure in der Druckröhre steht, aus der Formel

$$P = \frac{c(1 + \alpha t)}{v} = \frac{1}{76} p + w + e - d;$$

hier ist c die oben näher bezeichnete manometrische Constante, v und t Volumen und Temperatur der comprimierten Luft,

p die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen in Druckröhre und Manometer,

w der Quecksilberdruck der Wassersäule,

e die Spannkraft der Wasserdämpfe,

d die Capillardepression im Manometer gegenüber der Druckröhre.

Die 4 letzten Grössen sind in cm ausgedrückt. Höhendifferenzen wurden mittelst des Kathetometers bestimmt. Die Einstellung der Quecksilberkuppe in der Druckröhre liess sich trotz des Schwimmers mit genügender Schärfe feststellen,

um die Angabe der 3. Decimale in den späteren Tabellen gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Der Druck konnte erst von ca. 3 Atmosphären an abgelesen werden, mit wachsendem Druck wurde das Manometer immer unempfindlicher, so dass sich bei den höchsten zur Anwendung gelangten Drucken die Unsicherheit auf einige Einheiten der 2. Decimale erstreckt.

3. Eine weitere Abänderung bezieht sich auf die Verbindung der hydraulischen Presse mit dem Eisencylinder, in den die Druckröhren eingesetzt werden. Es erwies sich nämlich als unmöglich, die Ventile für längere Zeit derart dicht zu halten, wie es für meine Zwecke notwendig war. Von den Bleidichtungen lösen sich insbesondere nach längerem Gebrauch Stücke los, die teilweise in den Ventillagern hängen bleiben. Es wurde deshalb ein Metallhahn im Verbindungsrohr angebracht, der nach erfolgter Sättigung des Wassers und nach Ablesung des stattfindenden Druckes geschlossen wurde, so dass dann während der darauffolgenden Widerstandsmessung Alles unverändert blieb.

4. Das die Druckröhre umgebende Wasserbad war entsprechend der Zunahme des Querschnitts der Röhre erweitert. Die Temperaturen, bei denen ich den Widerstand der Lösungen zu bestimmen hatte, mussten sich aus den oben angegebenen Gründen an die von v. Wroblewsky angewandten Temperaturen 0° und 12°,43 möglichst annähern. Ich verschaffte mir dieselben in folgender Weise:

Um eine um 0° liegende Temperatur zu erhalten, wandte ich zwei grosse, je 15 Liter Inhalt fassende Blechkästen an, die ganz in Filz eingenäht waren. Dieselben waren mit geschabtem Eis und der eine von beiden immer mit Wasser gefüllt. Aus dem hochstehenden Kasten floss das Eiswasser von unten in das Bad; aus dessen oberem Rand war ein Stück ausgesprengt und dadurch dem überfliessenden Wasser an der Aussenseite des Bades eine bestimmte Bahn vorge-

schrieben, in der es in den die Schutzglocke tragenden Teller floss. Dadurch zeigte die wegen der tiefen Temperatur sonst dicht mit Thau beschlagene Aussenwand des Bades an den vom Wasser bespülten Stellen die Druckröhre vollkommen scharf und wurden von dieser Seite her die Einstellungen und Ablesungen in derselben bewerkstelligt. Das im Teller sich ansammelnde Wasser floss von da in den unteren Eiskasten. War sämtliches Wasser durchgelaufen, so wurden die beiden Kästen vertauscht.

Zur Erreichung der 2. Temperatur $12^{\circ},43$ wurde in analoger Weise Wasser aus der Wasserleitung durch das Bad geschickt.

VII. Apparat zur Erzeugung der Kohlensäure. Dieses Gas wurde hergestellt durch Aufgiessen von chemisch reiner, verdünnter Salzsäure auf Marmor mittelst einer langen Trichterröhre. Bei der bekannten Empfindlichkeit des electrischen Leitungsvermögens des reinen Wassers gegen geringfügige Verunreinigungen¹⁾ musste grosse Sorgfalt auf die Reinigung des Gases verwandt werden. Es gieng durch zwei Vorlagen, die mit wässeriger Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gefüllt waren, um sicher jede Spur von mitgerissener Salzsäure zurückzuhalten. Schliesslich wurde es nochmals mit demselben ganz reinen Wasser, das zu den Versuchen selbst diente, gewaschen.

VIII. Der Destillirapparat. Das Wasser, dessen ich mich bei meinen Versuchen bediente, wurde aus einem verzinnnten Kupferkessel zweimal destillirt und kam auf seinem Wege nur mit Zinn und Luft in Berührung. Es hatte, nachdem es mit Luft gesättigt war, eine Leitungsfähigkeit, die nur sehr wenig um 3×10^{-10} schwankte, wenn für Quecksilber von 0° die Leitungsfähigkeit = 1 gesetzt wird.²⁾ Mit

1) Pogg. Ann. Ergbd. VIII. 1876, p. 1 ff.

2) Von nun an soll bei allen auf die Leitungsfähigkeit bezüglichen Zahlen der Factor 10^{-10} fortgelassen werden, so dass sich alle Angaben auf 1×10^{-10} als Einheit beziehen.

Luft wurde es gesättigt, um die Versuchsbedingungen von Wroblewsky's zu erhalten, dessen Zahlen sich auf lufthältiges, destillirtes Wasser beziehen. Ich erhielt obiges reine Wasser ohne besondere Vorsichtsmassregeln, nur musste der Kessel während der Destillation immer ziemlich gefüllt bleiben; wenn derselbe etwa halb geleert war, machte sich ein Steigen der Leitungsfähigkeit des Wassers bemerkbar. Grössere Reinheit des Wassers hätte mir nichts weiter genützt, da dieselbe doch bei den verschiedenen Manipulationen, denen es bis zur Messung im Cailletet'schen Apparat ausgesetzt war, wieder verloren gegangen wäre. Das Nähere über diese Verhältnisse folgt weiter unten.

Versuchsordnung.

1. Für Kohlensäuregehalte, die unter Atmosphärendruck zu erhalten sind, diente das oben erwähnte Widerstandsgefäss Nr. 3. Die Widerstandscapacität desselben wurde mit Essigsäurelösung vom specifischen Gewicht 1,022 und maximaler Leitungsfähigkeit λ bestimmt, welch' letztere als Function der Temperatur ausgedrückt wird durch die Gleichung:

$$10^8 \cdot \lambda = 15,2 + 0,27 (t - 18).^1)$$

Diese Lösung stellte ich mir her durch Mischung von käuflicher, chemisch reiner, concentrirter Essigsäure mit Wasser. Um zu prüfen, ob ich für meine Lösung die Zahl von Kohlrausch zu Grunde legen durfte, wurde sie im Kohlrausch'schen Gefäss Nr. 2 (s. pag. 298) von grösserer Capacität untersucht; es wurde zu diesem Zweck diese Capacität k einmal mit der oben (s. pag. 298) genauer definirten Zinkvitriollösung und dann mit der zu untersuchenden Essigsäurelösung bestimmt. Ich erhielt im 1. Fall

$$k = 0,001123,$$

im 2. Fall

$$k = 0,001130.$$

1) Wied. Ann. 6. 1879. p. 51.

Nachdem ich mich so von der Richtigkeit obiger Formel für meine Lösung überzeugt hatte, bestimmte ich mit ihr die Capacität k_1 des Gefässes Nr. 3 zu

$$k_1 = 0,00001375.$$

Auch bei dieser kleinen Capacität betrug der Widerstand meines reinen Wassers in diesem Gefäss immer noch 50 000 Siemenseinheiten.

Sollte nun die Leitungsfähigkeit eines kohlensauren Wassers bestimmt werden, so wurde das mit reinem Wasser gefüllte Widerstandsgefäss in ein grosses Wasserbad gesetzt, das Ende des Gasentwicklungsapparates, welches aus einer langen, spitz ausgezogenen Glasröhre bestand, bis auf den Boden des Gefässes getaucht und der Durchgang der Kohlensäure so lange fortgesetzt, bis der Widerstand der Lösung sich nicht mehr änderte. Dann wurde nach Entfernung der Glasröhre und Einsetzen des Glasstöpsels der Widerstand definitiv bestimmt. Aus der Temperatur des Bades und dem Barometerstand konnte dann für tiefere Temperaturen nach Bunsen¹⁾, für höhere nach Naccari und Pagliani²⁾ der Gehalt an Kohlensäure berechnet werden.

2. Für höhere Gehalte an Kohlensäure benützte ich die beiden bereits beschriebenen Druckröhren I und II. Bei der Füllung wurden dieselben vertikal aufgestellt, mit der Oeffnung b (Figur 2) nach oben, das Verschlussstück B entfernt, sodann so viel Quecksilber eingegossen, dass das übrig bleibende Volumen der für den Versuch in Aussicht genommenen Kohlensäuremenge entsprach. Hierauf wurde mittelst eines fein ausgezogenen Trichters das Wasser in die Röhre gebracht (die Wassersäule hatte meist eine Höhe unter 1 cm) und die schwimmende Electrode d , mit der Kappe nach unten,

1) Bunsen, *gasom. Meth.* 1877. p. 219.

2) *Fortschr. d. Phys.* 36. p. 258.

in die Röhre geworfen. Das Füllen mit Kohlensäure geschieht alsdann, indem die Ausflussröhre des Kohlensäureapparates so tief ins Gefäss gesenkt wird, bis sein Ende unter Wasser ist. Nachdem der durchgehende Gasstrom alle Luft verdrängt hat und das Ansatzstück B, dessen enges Ende mit dem Finger verschlossen wird, in gleicher Weise mit Kohlensäure gefüllt ist, wird letzteres rasch in die Röhre eingesetzt und diese umgedreht, natürlich die untere Oeffnung immer mit dem Finger verschlossen. Das Quecksilber schliesst dann die Röhre unten ab, die schwimmende Electrode begibt sich an seine Oberfläche und begrenzt die Wassersäule nach unten. Das überschüssige Quecksilber wird jetzt abgelassen und die Röhre im Cailletet'schen Apparat befestigt.

Nunmehr beginnt die Compression und wird so lange fortgesetzt, bis die obere, feste Electrode ganz in Wasser eintaucht. Die Druckröhre trägt eine Millimetertheilung; die Kuppe der schwimmenden Electrode wird auf einen passenden Theilstrich derselben eingestellt und am Manometer der Druck abgelesen. Nun beginnt für diese ausersene Stellung der untern Electrode die Sättigung in ähnlicher Weise, wie sie von Wroblewsky¹⁾ bei seinen Versuchen ausführte. Es wurden geringe Druckschwankungen in rascher Folge hervorgerufen, so dass die schwimmende Kuppe von ihrer früheren Einstellung an gerechnet gleich grosse Oscillationen nach oben und unten vollzog. Dadurch wurde die Flüssigkeit fortwährend zwischen der Glasröhre und den Rändern der festen Electrode durchgepresst und so in derselben Vibrationen und Strömungen erzeugt, welche die Sättigung sehr beschleunigten. Wurde nach einiger Zeit wieder eingestellt, so war in Folge der Absorption der Druck im Manometer gesunken. Nun wurde die Operation so lange wiederholt, bis ein Sinken des Manometers nicht mehr eintrat. Eine weitere Sicherung,

1) Wied. Ann. 18. 1883. p. 291.

dass die Absorption vollendet ist, gibt die hie und da angeordnete Bestimmung des Widerstandes, der mit zunehmender Absorption kleiner und kleiner wird und sich einem Grenzwert nähert. Die Operation der Sättigung währte ca. 1 Stunde. War der stationäre Zustand eingetreten, so wurde die Temperatur des Bades der Druckröhre abgelesen und nach nochmaliger scharfer Einstellung der schwimmenden Electrode der Hahn geschlossen; dann folgte die Ablesung des Quecksilberstands im Manometer und Bestimmung der Temperatur des zugehörigen Wasserbades. Aus diesen Daten lässt sich der Druck und dann der Kohlensäuregehalt der Lösung aus von Wroblewsky's Zahlen ermitteln. Schliesslich erfolgte die Widerstandsbestimmung und dann nochmalige Beobachtung der Temperatur des Bades der Druckröhre. Das Mittel aus dieser und der ersten Temperaturbestimmung galt als Temperatur während der Widerstandsmessung.

Es erübrigt nun noch anzugeben, wie aus dem ermittelten Widerstand die Leitungsfähigkeit bestimmt werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde eine empirische Aichung der beiden Druckröhren auf galvanischem Wege vorgenommen, was in folgender Weise geschah: Bevor ich die Röhren zu obigen Zwecken gebrauchte, wurden sie ganz analog, wie früher beschrieben, mit der schon öfter erwähnten Maximal-essigsäure, Quecksilber und etwas Luft gefüllt. Durch geringe Compressionen der letzteren liessen sich zwischen den beiden Electroden alle gewünschten Flüssigkeitshöhen erzielen. Für eine Zahl von Einstellungen der untern Electrode wurden dann die Widerstände der Essigsäurelösung ermittelt. Die entsprechenden Capacitäten berechnen sich dann als Product dieser Widerstände und der bekannten Leitungsfähigkeiten. Auf Grund dieser Zahlen entwarf ich dann für jede Druckröhre eine Curve, deren Abscissen die Entfernung der Electroden und deren Ordinaten die entsprechenden Capacitäten bezeichnen. Mit Hilfe dieser Curven liess sich dann später

bei den Widerstandsmessungen des kohlensauren Wassers für irgend eine abgelesene Entfernung direct die Capacität angeben. Letztere, durch den beobachteten Widerstand dividirt, ergibt die Leitungsfähigkeit.

Die Entfernung der Electroden brauchte natürlich nicht jedesmal gemessen zu werden, da die obere feststand; es wurde vielmehr immer nur die Einstellung des obersten Punktes der schwimmenden Electrode auf der Teilung der Röhre bestimmt. Durch Spiegelung des Auges am Quecksilber wurde die Parallaxe vermieden und war die Schätzung der Zehntel mm noch vollkommen sicher. In Tafel I sind die beiden Curven für die Capacitäten gezeichnet.

Schliesslich will ich, um einen Blick in den Gang der Beobachtungen und Rechnungen zu geben, ein Zahlenbeispiel durchführen:

Nach vollendeter Sättigung ergeben die Ablesungen am Manometer einen Druck der eingeschlossenen Luft = 13,711 Atmosphären. Mit Hilfe der bereits pag. 304 angeführten Reductionen ergibt sich als Druck, unter dem die Kohlensäure steht: 13,598 Atmosphären. Die Sättigung war erfolgt bei der corrigirten Temperatur $0^{\circ},80$; aus den beiden letzten Zahlen berechnet sich ein Kohlensäuregehalt von 19,95 ccm in einem ccm Wasser. Die Widerstandsbestimmung ergab 7687 S. E. und die Ablesung an der Druckröhre eine Capacität 0,0000762; hieraus folgt die Leitungsfähigkeit $\lambda = 99,1$; die Temperatur des Bades der Druckröhre war vor der Widerstandsbestimmung $0^{\circ},80$, nachher $0^{\circ},76$; also die Temperatur während der Bestimmung $0^{\circ},78$. Die Temperaturcoefficienten waren durch die Vorversuche bereits mit genügender Genauigkeit ermittelt, um bei den geringen Intervallen die Reduction auf 0° (resp. $12^{\circ},5$) vornehmen zu können. Die Zunahme der Leitungsfähigkeit beträgt bei obigem Gehalt 19,95 pro Grad 4,6, so dass sich die Leitungsfähigkeit bei 0° ergibt zu $\lambda_0 = 95,5$.

Bevor ich zur Angabe meiner Resultate gehe, habe ich noch einiger Vorsichtsmassregeln zu gedenken. Die Leitungsfähigkeit des reinen Wassers wird durch Aufnahme von auf anderem Wege nicht mehr bemerkbaren Quantitäten fremder Stoffe bedeutend erhöht: ich musste mich daher vergewissern, ob die beim kohlsauren Wasser beobachteten Leitungsfähigkeiten nur von der Kohlensäure herrühren, oder vielleicht von andern Ursachen. Dies wurde festgestellt, indem ich unter ganz den gleichen Versuchsbedingungen, wie beim kohlsauren Wasser, reines Wasser vornahm. Die Druckröhre wurde nur mit Quecksilber und Wasser gefüllt und die Leitungsfähigkeit bestimmt. Ich erhielt schliesslich ziemlich constant die Werte 5 bis 6, doch nur mit Anwendung der peinlichsten Sorgfalt und Reinlichkeit. Nachdem die Widerstandscapacitäten der Röhren bestimmt waren, mussten sie Tage lang mit dem ganz reinen Wasser stehen gelassen und von Zeit zu Zeit ausgespült werden, bis letzteres bei Untersuchung im Kohlrausch'schen Widerstandsgefäss Nr. 3 keine Erhöhung der Leitungsfähigkeit mehr zeigte. Dies dauerte wegen der Anwesenheit der platinirten Platinelectrode sehr lange. Die schwimmende Electrode konnte leicht durch Auskochen gereinigt werden.

Das zur Füllung dienende Quecksilber wurde nach sorgfältiger Reinigung öfters in feinen Strahlen durch das Wasser gesandt, fortwährend unter letzterem aufbewahrt und mit ihm zu wiederholten Malen heftig geschüttelt, um gewiss Alles, was es ans Wasser abgeben konnte, schon vor den Versuchen abzugeben. Ueberhaupt waren alle Körper, mit denen das Wasser beim Versuch in Berührung kam, schon lange vorher in das gleiche Wasser eingetaucht.

Auch das Glas wird bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Wasser angegriffen, doch geht dieser Angriff viel zu langsam vor sich, als dass er sich während der Dauer eines Versuches geltend machen könnte. Es folgt ein

Beispiel über die Aenderung der Leitungsfähigkeit des reinen Wassers in einer der beiden Druckröhren mit der Zeit:

Gleich nach der Füllung	6,90,
nach 2 Stunden	7,34,
nach 4 Stunden	9,55,
am andern Morgen	12,70,
am andern Abend	15,0.

War mit einer Röhre erreicht, dass in ihr die Leitungsfähigkeit des reinen Wassers um jenes Minimum 5 bis 6 schwankte, dann begannen die Messungen mit Kohlensäure, wobei natürlich genau dieselben Vorsichtsmassregeln innegehalten wurden.

Was die Dauer eines Versuches anlangt, so nahm ich anfangs höhere Wassersäulen, so dass ich mit derselben Füllung mehrere Sättigungsgrade untersuchen konnte, allein die Sättigung nimmt hierbei sehr lange Zeit in Anspruch. Schliesslich wandte ich jedoch kleine Wassermengen von ca. 7 mm Höhe an, so dass ich mit jeder Füllung nur eine Zahl ermittelte. Auf diese Weise wird man von den einer Füllung etwa anhaftenden Fehlern unabhängiger und wird ein und dasselbe Wasser nicht viel über eine Stunde benützt.

Resultate.

In den nachfolgenden Tabellen sind die von mir erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die Tabellen II und III enthalten die directen Beobachtungsergebnisse in der Nähe von 0° und 12°,5. Die entscheidenden Reihen wurden nach zahlreichen vorbereitenden und orientirenden Versuchen in rascher Folge hinter einander gemacht. In den Tabellen bezeichnet

P den Atmosphärendruck und

T die Temperatur im Moment der Sättigung;

Q den hieraus berechneten Kohlensäuregehalt. Die Zahlen bedeuten die von 1 ccm Wasser aufgenommenen Volumina in ccm, auf 0° und 1 Atmosphäre reducirt,

Tabelle II.

P	T	Q	T ₁	λ	Widerstands- Gefäss
0,930	0	0,92	0	26,1	Kohlr. Gef. Nr. 3
0,933	0	0,95	0	25,6	"
0,930	0	1,00	0	27,8	"
0,930	0	1,67	0	32,4	"
0,930	0	1,67	0	32,0	"
0,933	0	1,68	0	32,3	"
3,062	0,95	5,10	0,95	52,8	Druckröhre I
3,436	0,95	5,82	0,98	54,8	"
4,336	0,90	7,30	0,93	60,5	"
4,858	0,90	8,17	0,90	62,6	"
5,662	0,95	9,46	0,91	69,4	"
6,374	0,95	10,55	0,94	72,9	"
7,759	0,90	12,55	0,92	77,9	"
7,988	1,00	12,85	0,98	79,0	Druckröhre II
8,398	0,85	13,44	0,80	79,3	Druckröhre I
8,888	0,90	14,09	0,89	83,8	"
9,414	1,05	14,76	1,08	85,1	Druckröhre II
10,243	0,85	15,93	0,84	92,2	"
10,241	0,75	15,98	0,71	89,3	"
10,713	0,85	16,53	0,81	94,6	"
11,871	0,80	17,95	0,78	96,1	"
12,152	0,85	18,29	0,81	96,2	"
13,516	0,85	19,87	0,89	104,8	"
13,598	0,80	19,95	0,78	99,1	"
16,895	0,80	23,34	0,85	110,7	c

Tabelle III.

P	T	Q	T ₁	λ	Widerstands- Gefäß
0,930	14,99	0,92	14,99	39,3	Kohlr. Gef. Nr. 3
0,933	13,88	0,95	13,88	39,0	"
0,930	12,35	1,00	12,35	39,3	"
0,930	14,20	1,67	14,20	49,3	"
0,930	11,58	1,67	11,58	44,8	"
0,933	13,65	1,68	13,65	48,0	"
3,329	12,84	3,40	12,82	64,8	Druckröhre I
4,054	12,58	4,15	12,62	73,3	"
4,297	12,78	4,34	12,78	77,6	"
6,254	12,47	6,35	12,47	92,7	"
6,866	12,60	6,73	12,59	96,4	"
7,371	12,26	7,33	12,28	97,0	"
7,739	12,38	7,64	12,35	102,8	"
8,855	12,76	8,44	12,76	103,2	"
9,484	12,68	9,09	12,71	110,2	"
10,219	12,49	9,79	12,52	115,4	"
10,849	12,29	10,38	12,33	114,3	"
11,048	12,50	10,46	12,54	121,5	"
14,632	12,38	13,36	12,38	128,9	Druckröhre II
15,389	12,43	13,89	12,41	133,8	"
15,758	12,29	14,25	12,29	135,4	"
17,593	12,97	15,06	12,95	140,2	"
17,290	12,48	15,17	12,48	136,5	"
17,816	12,28	15,70	12,28	136,6	"
18,502	12,87	15,72	12,88	140,8	"
20,801	12,24	17,75	12,23	143,5	"
23,200	12,10	19,45	12,14	152,5	"
25,259	12,94	20,03	12,91	158,1	"

Tabelle IV.

Q	λ_0	Q	λ_0
0,92	26,1	12,85	74,9
0,95	25,6	13,44	75,9
1,00	27,8	14,09	80,0
1,67	32,4	14,76	80,3
1,67	32,0	15,93	88,4
1,68	32,3	15,98	86,1
5,10	50,4	16,53	91,0
5,82	52,2	17,95	92,5
7,30	57,6	18,29	92,5
8,17	59,6	19,87	100,7
9,46	66,1	19,95	95,5
10,55	69,2	23,34	106,8
12,55	74,0		

Tabelle V.

Q	$\lambda_{12,5}$	Q	$\lambda_{12,5}$
0,92	36,6	9,09	109,4
0,95	37,5	9,79	115,3
1,00	39,5	10,38	115,0
1,67	46,9	10,46	121,3
1,67	46,1	13,36	129,4
1,68	46,4	13,89	134,2
3,40	64,2	14,25	136,3
4,15	73,0	15,06	138,2
4,34	77,0	15,17	136,6
6,35	92,8	15,70	137,6
6,73	96,1	15,72	139,1
7,33	97,7	17,75	144,7
7,64	103,3	19,45	154,2
8,44	102,3	20,03	156,2

T_1 die Temperatur während der Widerstandsmessung (Mittel aus den Temperaturen vor und nach der Bestimmung),

λ die electriche Leitungsfähigkeit bei dieser Temperatur.

Die letzte Columne enthält die Angabe des Widerstandsgefäßes, in welchem die betreffende Bestimmung vorgenommen wurde.

Aus diesen beiden Zahlenreihen wurden dann die Leitungsfähigkeiten für genau 0° und $12^\circ,5$ berechnet. Die Reduction wurde mit Hilfe der schon durch Vorversuche hinlänglich genau bekannten Temperaturcoefficienten vorgenommen. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in den Tabellen IV und V zusammengestellt. Q bezeichnet wieder den Kohlensäuregehalt, λ die Leitungsfähigkeit der Lösung. Auf Grund der Tabellen sind dann die beiden Curven auf Tafel II entworfen, welche für 0° und $12^\circ,5$ die Leitungsfähigkeit der Lösungen als Function des Kohlensäuregehaltes darstellen. Die Abscissen sind die von 1 ccm Wasser absorbirten ccm Kohlensäure, wenn die Volumina auf 0° und 1 Atmosphäre reducirt sind. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten den Kohlensäuregehalt in Gewichtsprocenten der Lösung.

Aus den beiden Curven für 0° und $12^\circ,5$ wurde dann die Curve für 18° berechnet und ebenfalls auf Tafel II dargestellt, nur aus dem Grund, um einen directen Vergleich mit den später zu erwähnenden Kohlrausch'schen Leitungsfähigkeiten zu ermöglichen, die sich alle auf 18° beziehen. Die Reduction auf 18° wurde unter der Voraussetzung von Proportionalität zwischen Zunahme des Leitungsvermögens und der Temperatur zwischen 0° und 18° ausgeführt, welche Voraussetzung mit der erforderlichen Genauigkeit zutrifft. (S. auch Tabelle VII.) Auch eine Umrechnung der Gehalte an Kohlensäure auf Molekülzahlen in der Volumeinheit¹⁾ hätte ich auf Grund einer mit meiner Arbeit gleichzeitigen

1) Wied. Ann. 6. 1879. p. 14.

Untersuchung des Herrn Blümcke, der in unserm Laboratorium das specifische Gewicht des kohlensauren Wassers bis zu Gehalten von ca. 35 Volumen Kohlensäure feststellte, durchführen können; allein der Character obiger Curven ändert sich dadurch nicht merklich und ich unterliess deshalb diese Transformation.

Die in der folgenden Tabelle VI berechneten Temperaturcoefficienten haben eine etwas andere Bedeutung als in den öfter citirten Kohlrausch'schen Arbeiten, sie bezeichnen nämlich die Zunahme des Leitungsvermögens zwischen 0° und $12^{\circ},5$ in Teilen des Leitungsvermögens bei 18° . Doch werden sich die der Kohlrausch'schen Definition entsprechenden Temperaturcoefficienten wenig von obigen unterscheiden.

Tabelle VI.

Gehalt an CO_2	Temp.-Coëff.
0,5	0,0197
1	207
2	227
4	256
6	276
8	285
10	283
14	274
18	259
22	246

Auf Tafel II ist der Verlauf des Temperaturcoefficienten graphisch dargestellt. Die Curve wendet ihre concave Seite der Abscissenaxe zu, zeigt eine sehr starke Krümmung und bei ziemlicher Verdünnung ein Maximum.

Zum Schluss möchte ich noch motiviren, weshalb ich nur bis zum Gehalt von ca. 24 Volumen Kohlensäure gelangt bin, während Wasser bei 0° in der Nähe des Lique-

factionsdruckes der Kohlensäure mehr als 30 Volumina der letztern zu absorbiren vermag. Der Grund liegt darin, dass sich meiner Absicht, bis zum Liquefactionsdruck vorzugehen, ein unvorhergesehenes Hindernis in den Weg stellte. Das von v. Wroblewsky¹⁾ bereits näher untersuchte Hydrat der Kohlensäure: $\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ist ein fester Körper, der sich nach von Wroblewsky's Angaben unter einem Druck von 25 bis 30 Atmosphären bei plötzlicher Expansion bildet. Allein die obere, platinirte Platinelectrode ist dem Entstehen des Hydrates so günstig, dass ich mich meist schon bei 20 Atmosphären und ohne dass am Manometer eine Expansion beobachtet werden konnte, nicht mehr von demselben befreien konnte. Sobald die obere Electrode ins Wasser tauchte, überzog sie sich mit einer Schicht des festen Hydrats und damit war eine Widerstandsbestimmung unmöglich. Offenbar rühren diese Erscheinungen von der verdichtenden Wirkung des fein verteilten Platinmoors auf die Kohlensäure her.

Wiewohl ich im Besitz von Zahlen bin, die sich auf beträchtlich höhere Gehalte, als die angegebenen, beziehen, habe ich mich doch auf die in den Tabellen angegebenen Zahlen beschränkt, da den ersteren in Folge der eben beschriebenen Missstände einige Unsicherheit anhängt. Doch darf ich aus ihnen wohl mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen, dass der Character der Curve bis zum Liquefactionsdruck keine wesentliche Aenderung erfährt, und insbesondere, dass kein Maximum mehr einzutreten scheint.

Sollte es mir gelingen, durch eine Abänderung meiner Methode die obigen Missstände zu beseitigen, so werde ich die letzterwähnten Verhältnisse noch einer genaueren Untersuchung unterwerfen.

1) Wied. Ann. 17. 1882. p. 103. ff.

Schlussfolgerungen.

1. Aus obigen Zahlen ist zunächst ersichtlich, dass die Lösung von Kohlensäure in Wasser zu den schlechtleitenden Electrolyten gehört, die bis jetzt bekannt sind. Die einzigen über diesen Gegenstand vorliegenden Angaben sind zwei kurze Notizen in Kohlrausch's Abhandlungen.¹⁾ Herr Professor Kohlrausch hatte die Güte, mir mitzuteilen, dass er beim blossen Ueberleiten von Kohlensäure über sein ganz reines Wasser die Leitungsfähigkeit 20 fand, was mit meinen Zahlen in gutem Einklang steht. Um von den Grössenverhältnissen einen Begriff zu geben, will ich bemerken, dass die höchsten von mir beobachteten Leitungsfähigkeiten etwas über 150 gehen, während unser Brunnenwasser ein Leitungsvermögen von ca. 400 besitzt.

2. Was die chemische Constitution des kohlensauren Wassers anlangt, so hat man dasselbe häufig als eine Lösung der hypothetischen Kohlensäure H_2CO_3 in Wasser angesehen, wohl veranlasst durch manche, dasselbe als Säure characterisirende Eigenschaften (es röthet z. B. Lakmuspapier). Aus meinen Zahlen darf jedoch mit Sicherheit geschlossen werden, dass diese Anschauung unrichtig ist. Denn nach dem Satz von der unabhängigen Wanderung der Ionen²⁾ lässt sich der untere Grenzwert, dem sich die Leitungsfähigkeit nach obiger Annahme mit wachsender Verdünnung nähern müsste, approximativ aus der molekularen Leitungsfähigkeit der einzelnen Componenten berechnen. Für letztere stellt Kohlrausch folgende Zahlen auf:

$$\frac{1}{2} (H_2): u \cdot 10^{10} = 166000$$

$$\frac{1}{2} (CO_2): v \cdot 10^{10} = 36000.³⁾$$

1) Pogg. Ann. Ergbd. VIII. 1876. p. 10 u. 11. Wied. Ann. 6. 1879. p. 191.

2) Wied. Ann. 6. 1879. p. 168.

3) Wied. Ann. 6. 1879. p. 177.

Hieraus ergibt sich durch Addition die molekulare Leitungsfähigkeit von:

$$\frac{1}{2} (\text{H}_2 \text{CO}_3): \lambda \cdot 10^{10} = 202000,$$

also ein Wert, der meine höchsten Leitungsvermögen um mehr als das 1000fache übertrifft.

3. Eine Aenderung des Leitungsvermögens des kohlen-sauren Wassers durch Druckänderung konnte nicht festgestellt werden. Falls eine solche existirt, fällt sie innerhalb meiner Versuchsfehler. Dies Resultat liefert einen Beitrag zur Beantwortung der Frage, ob die Kohlensäure in Lösung als gasförmig oder flüssig anzusehen ist. Wenn man erwägt, wie sehr fast alle physikalischen Eigenschaften der Gase vom Druck abhängig sind, so wird obige Thatsache einen neuen Beleg für die schon öfter aufgestellte Behauptung bilden, dass die Kohlensäure in Lösung flüssig ist.

4. Als kritische Temperatur der Kohlensäure wird $30^{\circ},9$ angegeben. Ueber dieser Temperatur soll Kohlensäure nur in gasförmigem Zustand möglich sein, also müsste, wenn wir das kohlen-saure Wasser unter der kritischen Temperatur als blosse Mischung von flüssiger Kohlensäure mit Wasser ansehen, beim Durchgang durch die kritische Temperatur die sich in Gas verwandelnde Kohlensäure austreten, oder falls sie sich auch als solches noch in Wasser löst, müsste wenigstens in diesem Moment im Verlaufe des Leitungsvermögens irgend eine Unregelmässigkeit sich zeigen.

Durch verschiedene Versuche überzeugte ich mich, dass weit über der kritischen Temperatur noch Kohlensäure in Wasser gelöst wird. Zu diesem Zweck wurde das mit Wasser gefüllte Kohlrausch'sche Widerstandsgefäss Nr. 3 in ein Wasserbad gesetzt, auf eine bestimmte Temperatur gebracht, bei dieser Temperatur durch Einleiten von Kohlensäure mit letzterer gesättigt, was am Constantwerden des galvanischen Widerstandes sichtbar war. Dann wurde mit fallender Temperatur die Leitungsfähigkeit von Zeit zu Zeit bestimmt.

Zuvor hatte ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, dass Wasser, auf eine noch höhere als obige Sättigungstemperatur gebracht und ohne Kohlensäureaufnahme wieder abgekühlt, ihre ursprüngliche Leitungsfähigkeit wieder annahm, so dass also durch die Erwärmung keine fremden Stoffe aus den Platinelectroden ins Wasser übergegangen waren, oder Glassubstanz sich aufgelöst hatte.

In folgender Tabelle ist eine solche Versuchsreihe angegeben:

Tabelle VII.
Wasser, bei 39°,3 mit CO₂ gesättigt.

T	λ beobachtet	λ berechnet
34,9	40,2	39,7
28,8	35,3	34,3
22,4	30,9	30,4
17,2	26,9	26,9
11,6	23,1	23,2
0	15,4	15,4

Hier ist T die Temperatur, λ die Leitungsfähigkeit. In der 3. Reihe sind die Leitungsfähigkeiten berechnet unter der Voraussetzung von Proportionalität zwischen dem Zuwachs der Leitungsfähigkeit und Temperatur. Sie ist hier nur angefügt, weil ich mich auf pag. 317 darauf bezog. Bei Temperaturen von 0° bis 18° ist die Proportionalität vollständig.

Durch den kritischen Punkt geht die Leitungsfähigkeit ohne eine auffallende Erscheinung hindurch. Hieraus darf wohl der Schluss gezogen werden, dass man das kohlensaure Wasser nicht als eine Mischung von flüssiger Kohlensäure und Wasser, sondern als eine chemische Verbindung anzusehen habe.

Obiger bei 39°,3 gesättigten Lösung entspricht, wenn man nach den Curven auf Tafel II aus der Leitungsfähigkeit

15,4 bei 0° auf den Kohlensäuregehalt rückwärts schliesst, ein Gehalt von etwa 0,2 ccm Kohlensäure pro ccm Wasser.

5. Der Verlauf der Leitungsfähigkeit weitaus des grössten Theils der bis jetzt untersuchten Electrolyte ist vom reinen Wasser an gerechnet bis zu Procentgehalten, die den höchsten bei mir vorkommenden entsprechen, eine fast lineare Function des letzteren. Für eine Gruppe von Säuren hat Kohlrausch¹⁾ bereits auf ihr in dieser Hinsicht abweichendes Verhalten hingewiesen. Es zeigen nämlich Oxal-, Wein- und Essigsäure eine auffallende Krümmung in den Curven ihrer Leitungsfähigkeit bereits bei sehr starken Verdünnungen und Kohlrausch spricht an citirter Stelle die Vermutung aus, dass dieser Umstand mit dem Kohlenstoffgehalt obiger Säuren in Verbindung stehe. Der Verlauf der Curven für kohlensaures Wasser bietet ganz die gleichen Erscheinungen dar: das rapide, fast senkrechte Ansteigen bei den grössten Verdünnungen und die aussergewöhnliche Concavität der Curven nach unten.

Auch das anfängliche Ansteigen der Temperaturcoëfficienten ist allen diesen Lösungen gemeinschaftlich.

In dieser Uebereinstimmung liegt also eine Bestätigung obiger Vermutung. (Allerdings zeigt auch wässrige Ammoniaklösung einen analogen Verlauf.)

6. Ein Maximum des Leitungsvermögens vor dem Condensationsdruck der Kohlensäure scheint bei 0° für kohlensaures Wasser nicht einzutreten und sonach überhaupt nicht zu existiren, da nach Verflüssigung der Kohlensäure eine weitere Absorption durch das kohlensaure Wasser nicht mehr stattfindet.

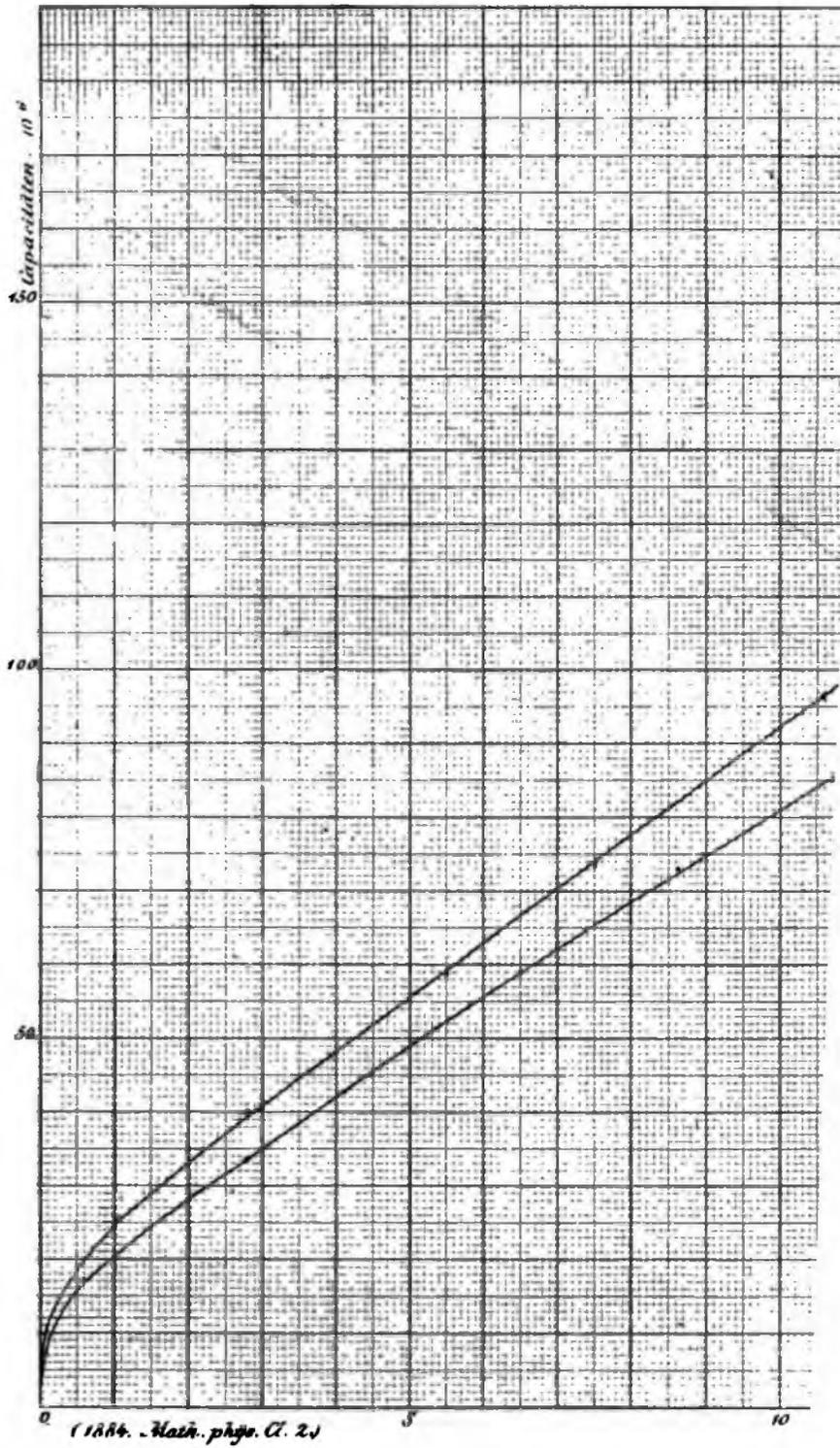
7. Die obigen Punkte möchte ich zum Schlusse in den Satz zusammenfassen: Die Lösung von Kohlensäure in Wasser ist, soweit die Erscheinungen der electricen Leitungsfähig-

1) Pogg. Ann. 159. 1876. p. 263.

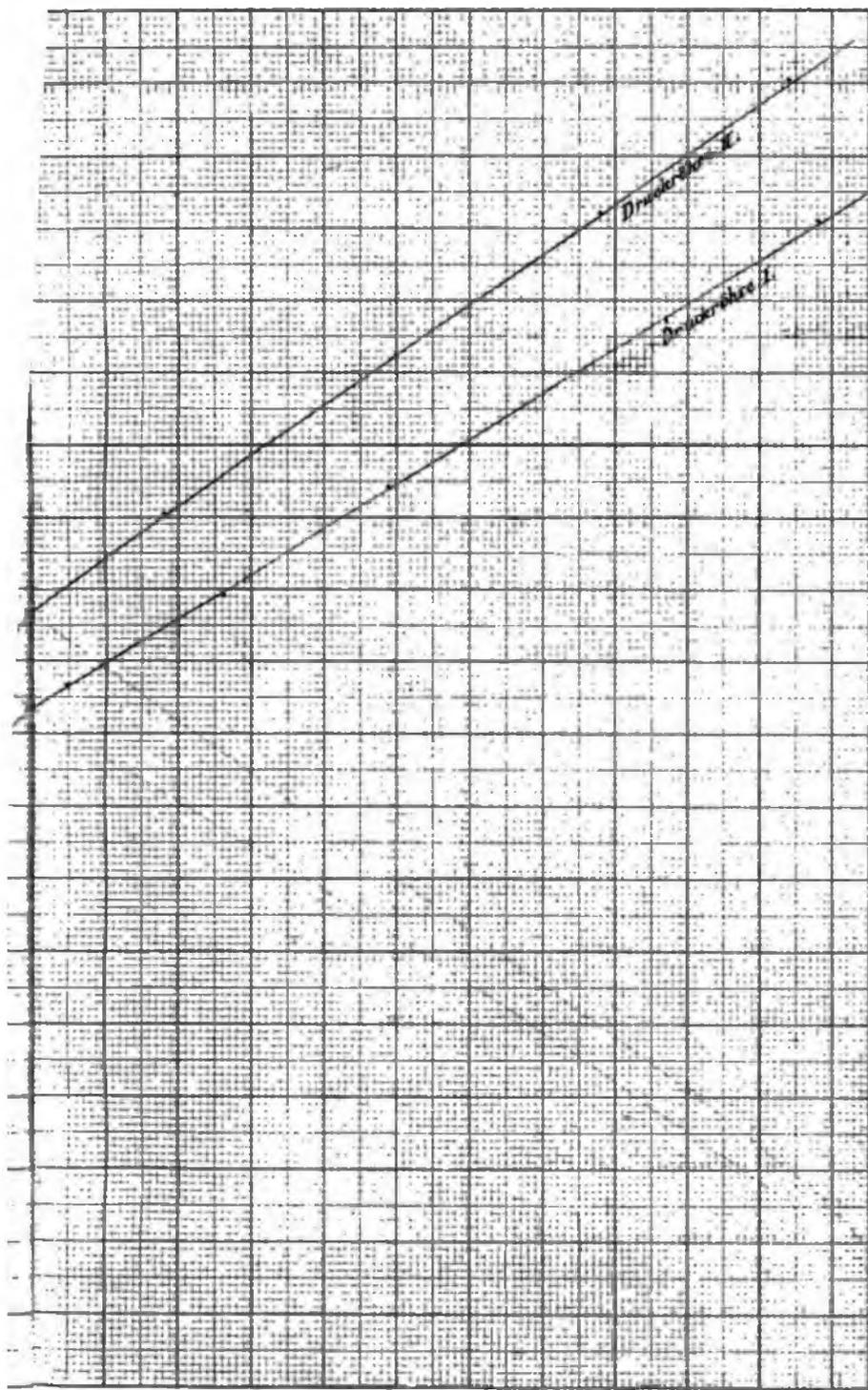
keit einen Schluss zulassen, eine chemische Verbindung von ähnlicher Constitution wie die kohlenstoffhaltigen Körper Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure.

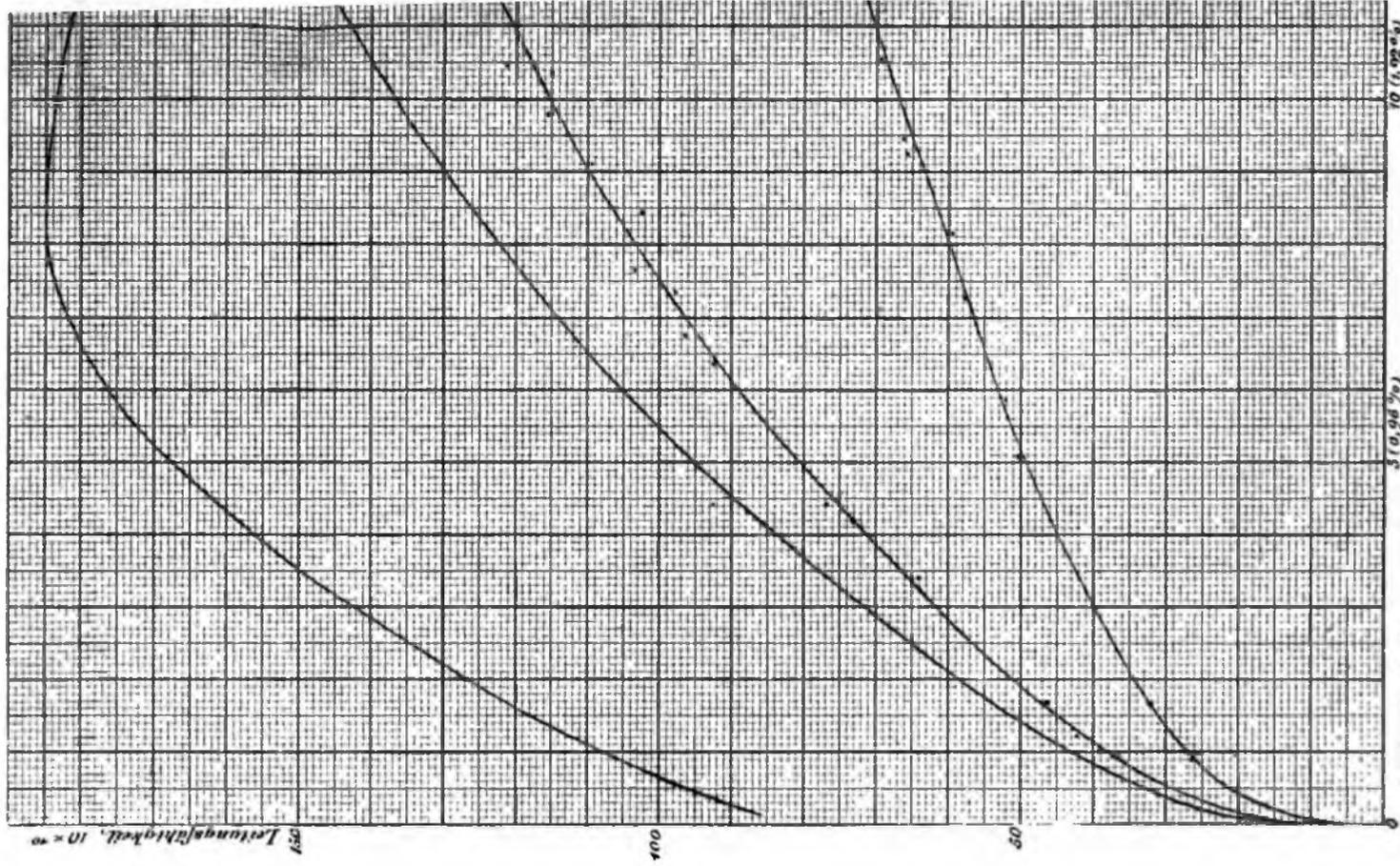
Auf allgemeinere Schlussfolgerungen mich weiter einzulassen, halte ich zum mindesten für verfrüht, da das auf dem einschlägigen Gebiet bis jetzt vorliegende Material noch zu dürftig ist und weitere experimentelle Untersuchungen abzuwarten sind.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, dem Chef unseres Laboratoriums, Herrn Professor Dr. von Beetz, für die Liberalität, mit der er das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichte, meinen besten Dank auszusprechen.



1884. - Math. phys. Cl. 21





(1886. - liaskh. p. 175 (L. 2.)

