3. Die Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol zwischen -67° und $+45^{\circ}$ C. In- und Evasionscoefficient bei 0° ; von Christian Bohr.

Für die Theorie von der Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten wird es von Interesse sein, Absorptionswerte bei niedrigeren Temperaturen, als bisher geschehen ist, festzustellen. Zu diesem Zwecke ist die unten im Abschnitt I beschriebene Reihe von Versuchen ausgeführt worden, durch welche die Absorption der Kohlensäure in Alkohol bei Temperaturen bis -67° C. bestimmt wurde. Der Abschnitt II enthält die Bestimmung des In- und Evasionscoefficienten der genannten Stoffe bei 0° . Es wird hier nachgewiesen werden, dass die früher¹⁾ mit Bezug auf Wasser und Kohlensäure benutzte Auflösung des Absorptionscoefficienten in die genannten Coefficienten auch bei der Untersuchung der Aufnahme von Kohlensäure in Alkohol Anwendung findet. Den Wert der Coefficienten bei anderen Temperaturen als 0° mitzuteilen wird sich mir hoffentlich später die Gelegenheit darbieten.

I.

Die Absorption der Kohlensäure in Alkohol ist mittels des Bunsen'schen Absorptiometers früher von Carius²⁾ für das Temperaturintervall von ca. $3-23^{\circ}$ C. untersucht worden. Die Werte sollen zum Vergleich mit den von mir gefundenen, mit denen sie gute Uebereinstimmung zeigen, unten tabellarisch angeführt werden. Ausser Carius' Untersuchungen liegen in Betreff der hier behandelten Frage meines Wissens nur noch Versuche von O. Müller³⁾ vor. Der Hauptzweck dieser Arbeit ist die Bestimmung der Löslichkeit der Kohlensäure in Mischungen von Alkohol und Wasser, wodurch es gelingt, ein Minimum der Absorption bei ca. 28 Gewichtsprocent Alkohol zu

1) Ch. Bohr, Wied. Ann. **68**. p. 500. 1899.

2) Carius, Lieb. Ann. **94**. p. 135. 1855.

3) O. Müller, Wied. Ann. **37**. p. 24. 1889.

constatiren. Gelegentlich gerät der Verfasser hierdurch zur Anstellung einer Bestimmung mit 99proc. Alkohol bei 20,3° die einen Wert des Absorptionscoefficienten von ca. 2,6 ergibt. Meinen Versuchen zufolge wird der Wert, wie unten zu ersehen, 2,96 betragen, in naher Uebereinstimmung mit Carius, der 2,93 findet; die von Müller angewandte Methode ist indes, wie der Verfasser selbst (l. c. p. 31) hervorhebt, nicht ohne Fehlerquellen, die wohl die Abweichung erklären mögen.

Zu den Bestimmungen wandte ich zwei verschiedene Verfahrensgattungen an, von denen die unten zuletzt beschriebene wesentlich zur Controle der Werte für die niedrigen Temperaturen diene.

Bei der *ersten Methode* wird der Alkohol vorerst durch Durchleitung mit Kohlensäure gesättigt, worauf die Menge der Kohlensäure an einer Probe der Flüssigkeit bestimmt wird. Um die Temperatur während der Durchleitung constant zu erhalten, ist das Gefäß mit Alkohol von einem Mantel umgeben, der je nach den Umständen von Wasser mit constanter Temperatur durchströmt, oder, wenn es sich um niedrigere Temperaturgrade handelt, mit Eis oder mit einer Kältemischung von fester Kohlensäure in Aether gefüllt wird. Das Gefäß mit Alkohol ist nach unten mit einer engen, einen Hahn tragenden Röhre versehen, die durch den Boden des umgebenden Mantels hinausragt und dazu dient, nach der Sättigung Proben der Flüssigkeit zu entnehmen. Hinsichtlich der Durchleitung ist übrigens nur zu bemerken, dass die Kohlensäure erst völlig getrocknet und vorgewärmt wurde, um darauf, indem sie durch eine im oben erwähnten Mantel angebrachte Waschflasche mit Alkohol passirt, genau auf die Versuchstemperatur eingestellt und mit Alkoholdampf gesättigt zu werden, bevor sie in das eigentliche Absorptionsgefäß eintritt. Die Temperatur wurde mittels eines Weingeistthermometers gemessen, das mit dem *Luftthermometer* direct verglichen worden war, nach welchem die unten angegebenen Temperaturen überall corrigirt sind. Das Barometer und der Druck über der Absorptionsflüssigkeit wurden während der Durchleitung abgelesen, die ca. 6 Stunden lang dauerte, welche Zeit sich als genügend erwiesen hatte, um die Sättigung zu erzielen. — Bei der Bestimmung der Menge Kohlensäure, die

sich nach Sättigung in einer Probe des Alkohols fand, musste man von dem Verfahren der Entgasung der Flüssigkeit absehen, weil es Schwierigkeiten darbot, das evacuirte Gas völlig von Alkoholdampf zu befreien. Man bediente sich deshalb des Aufnehmens der Probe in eine alkalische Flüssigkeit, welche die Kohlensäure band, worauf die Menge der letzteren bestimmt wurde. Es wurden mehrere Methoden versucht, die aus verschiedenen Gründen kein genaues Resultat gaben, und die wir deshalb hier übergehen; nur sei genannt, dass die Aufnahme der Probe in eine Lösung von KOH in Alkohol, wodurch sich äthylkohlensaures Kali bildet, das durch gleiche Teile Aether gefällt und gewägt wurde, ebenfalls keine brauchbaren Resultate ergab. Es bildet sich nämlich ausser äthylkohlensaurem Kali einiges kohlensaures Kali in je nach den Umständen wechselnder Menge, die z. B. nach der Zeit, während der die Probe vor der Fällung mit Aether ruhig steht, variirt. Hierdurch können sich bedeutende Fehler einschleichen, trotz guter Uebereinstimmung der Doppelbestimmungen, wenn diese genau auf dieselbe Weise ausgeführt werden.

Das Verfahren, das sich zuletzt als das zweckmässigste erwies, ist folgendes. Ein Literkolben, der mit zwei angeschmolzenen Röhren mit Schwanzhähnen versehen ist, deren eine bis ungefähr an den Boden reicht, wird luftleer gemacht, und eine angemessene Menge Barytwasser eingesaugt. In diese Kolben nimmt man aus dem Absorptionsgefässe durch die oben erwähnte, in dessen Boden angebrachte Röhre eine Probe des mit Kohlensäure gesättigten Alkohols auf, dessen Menge man durch Wägen bestimmt. Darauf dampft man den Inhalt des Kolbens im Vacuum bis zum Trocknen ein, und in den luftleeren Kolben wird zur Decomposition der kohlensauren Barytverbindungen verdünnte Salzsäure eingesaugt. Die Menge der Kohlensäure bestimmt man dadurch, dass man, indem die Flüssigkeit in dem Kolben schliesslich zum Sieden gebracht wird, einen Strom kohlensäurefreien Gases durch diesen und darauf durch ein System von Trockenröhren und durch einen Liebig'schen Kugelapparat mit Kalilauge saugt, in welcher letzteren die Kohlensäure unter den üblichen Cautelen aufgenommen und durch Wägen bestimmt wird. In untenstehender

Tab. 1 finden sich die auf diese Weise gefundenen Versuchsergebnisse. Die erste Columne enthält die Temperatur in $^{\circ}\text{C}.$; die zweite Columne den Absorptionscoefficienten α , berechnet als diejenige bei 0° und 760 mm gemessene Anzahl ccm Kohlensäure, welche bei einem Absorptionsdruck von 760 mm in 1 ccm Alkohol, bei der bezüglichen Temperatur gemessen, aufgenommen wird. Bei der Umrechnung der Werte des Absorptionsdruckes auf 760 mm kam das Henry'sche Gesetz zur Anwendung. Da dessen Gültigkeit unter den hier besprochenen Verhältnissen nicht näher untersucht ist, namentlich nicht bei so niedrigen Temperaturen, wird in der dritten Columne zugleich der Druck (P) angegeben, unter dem die Absorption stattfand. Die zu dieser Bestimmung erforderliche Tension des Alkoholdampfes für die betreffende Temperatur ist Regnault's Tabellen¹⁾ entnommen; da diese nicht weiter als bis $-20^{\circ}\text{C}.$ hinab gehen, wurden die Werte für die niedrigeren Temperaturen graphisch extrapoliert, was keine Fehler von Bedeutung geben kann, da der absolute Wert der Tension schon bei -20° im Vergleich mit dem gesamten Absorptionsdruck ein geringer (3,3 mm) ist. Der zu den Versuchen angewandte Weingeist besass bei $12,4^{\circ}$ ein spezifisches Gewicht von 0,7990 und enthielt mithin 99,0 Gewichtsprocente Alkohol.

Tabelle 1.

t°	α	P	t°	α	P
- 65,3	39,38	737,3	9,8	3,58	736,2
- 27,0	9,36	743,9	21,0	2,93	712,8
- 12,4	6,19	745,4	35,7	2,39	652,0
- 0,2	4,46	752,6	47,7	1,97	559,0
- 0,2	4,46	753,2			

Durch Interpolation nach der Formel²⁾ $\alpha(T - n) = K$ wurde aus den Versuchen die untenstehende Tab. 2 über die Werte von α berechnet; die Variation von n mit der Temperatur ist zwischen -12° und 36° sehr gering und auch rücksichtlich der übrigen Temperaturintervalle ist die Formel als Interpolationsformel brauchbar, mit Ausnahme der Strecke

1) H. Landolt u. R. Börnstein, Tabellen p. 70. 1894.

2) Chr. Bohr, Wied. Ann. **62**, p. 644. 1897.

zwischen $-65,3^{\circ}$ und -27° , wo das Sinken von n so beträchtlich ist, dass die Formel sich zwischen zwei so entfernten Temperaturen nicht benutzen lässt. Für dieses Temperaturintervall werden sich die Bestimmungen in den nach der unten beschriebenen Methode ausgeführten Versuchen finden.

Wie oben kürzlich berührt, wurde α auf die Weise berechnet, dass man bestimmte, wie viele Cubikcentimeter Kohlensäure (0° und 760 mm) von einem gewissen Gewicht Alkohol, nach Abzug des Gewichtes der hierin enthaltenen Kohlensäure, absorbirt werden, worauf die Gewichtsmenge des Alkohols für dasjenige Volum umgerechnet wurde, welches er nach Recknagel's Angaben¹⁾ für 99,3 proc. Alkohol bei der betreffenden Temperatur haben würde. Da das Volumen des Alkohols aber durch Absorption von Kohlensäure zunimmt, entsprechen die angegebenen α nicht gänzlich dem Absorptionscoefficienten, wenn man unter diesem wie gewöhnlich die in 1 ccm Flüssigkeit, hier kohlensäurehaltigen Alkohol, enthaltene Gasmenge versteht. Auch diese letztere Grösse ist deshalb unter der Bezeichnung α_1 unten angegeben, indem ich nach Ångström²⁾ den Ausdehnungscoefficienten des Alkohols bei Absorption von Kohlensäure als 0,0018 bei 0° gerechnet habe, welcher Wert dem von Blümcke³⁾ angegebenen, 0,0020, nahe liegt. Dass ich überhaupt nicht nur α_1 berechnet habe, liegt darin, dass man gezwungen ist, einen bei 0° gefundenen Wert des genannten Ausdehnungscoefficienten anzuwenden, indem für so niedrige Temperaturen wie die, um welche es sich bei unseren Versuchen zum Teil handelt, keine directen Bestimmungen vorliegen. Es würde hierdurch eine Unsicherheit in den Angaben der eigentlichen Versuchsergebnisse eintreten und ich zog es deshalb vor, sowohl von α als von α_1 die Werte zu geben; man ersieht übrigens, dass der Unterschied zwischen α und α_1 nur bei sehr niedrigen Temperaturen Bedeutung erhält.

Des Vergleiches wegen sind in der letzten Columnne der Tab. 2 die, wie oben erwähnt, von Carius ausgeführten Bestimmungen zwischen 3 und 23° C. aufgenommen.

1) H. Landolt u. R. Börnstein, Tabellen p. 104. 1894.

2) K. Ångström, Wied. Ann. 33. p. 223. 1887.

3) A. Blümcke, Wied. Ann. 30. p. 243. 1887.

Tabelle 2.

Absorption der Kohlensäure in 99 proc. Alkohol.

° C.	α	α_1	α nach Carius	° C.	α	α_1	α nach Carius
— 65	38,41	35,93	—	10	3,57	3,55	3,51
— 25	8,75	8,61	—	15	3,25	3,23	3,20
— 20	7,51	7,41	—	20	2,98	2,96	2,95
— 15	6,59	6,51	—	25	2,76	2,74	2,76
— 10	5,75	5,69	—	30	2,57	2,56	—
— 5	5,01	4,96	—	35	2,41	2,39	—
0	4,44	4,40	4,33	40	2,20	2,19	—
5	3,96	3,93	3,89	45	2,01	2,00	—

Die andere, namentlich bei niedrigen Temperaturen benutzte Methode ist absorptiometrisch und besteht in der Messung derjenigen Menge Kohlensäure, welche bei einem Sinken der Temperatur von 0° bis auf einen niedrigeren Wärmegrad in einem gewissen Rauminhalt Alkohol aufgenommen wird.

Durch den im Gefässe *a* (vgl. die Figur) befindlichen Alkohol wird fortwährend aus der in der Nähe des Bodens von *a* ausmündenden Röhre *c* ein Strom von Kohlensäure geleitet, der im Apparate circulirt. Die Circulation wird mittels zweier mit Quecksilber gefüllter kleiner Pumpen *f* hergestellt. Die Stempel in diesen werden durch einen Motor zu gleicher Zeit und mit gleich grossen Excursionen in verschiedener Richtung in Bewegung gesetzt, sodass der eine aufsteigt, während der andere absteigt; indem der Raum über dem Quecksilber in den Pumpen auf die in der Figur angegebene Weise mit den Quecksilberventilen *n* in Verbindung steht, wird bei jedem Pumpenschlag eine gewisse Menge Gas durch das Rohr *c* ausgetrieben, während zugleich eine ebenso grosse Gasmenge aus dem Rohre *m* in die andere Pumpe aufgesaugt wird. Hierdurch entsteht eine fortwährende Circulation der

Kohlensäure im Apparate durch die Flüssigkeit in *a* hindurch, ohne dass eine merkbare Schwankung des Druckes eintritt. Durch das von *m* abzweigende Seitenrohr communicirt das Innere des Apparates mit der Quecksilbersperrflasche *p*, der Phosphorsäureröhre *r* und der Gasuhr *s*, die wieder mit einem in der Figur nicht angegebenen Spirometer in Verbindung steht, welches reine Kohlensäure vom Drucke der Atmosphäre enthält. Der übrige Teil des Apparates wird im Folgenden zugleich mit dem Verfahren beim Anstellen eines Versuches beschrieben werden.

Im Behälter *a* werden ca. 220 ccm Alkohol eingebracht und man füllt das *a* umgebende Glas *b* mit Eis; den Schwanzbahn *q* dreht man quer, sodass er die Passage durch die Röhre *m* versperrt, während durch seinen Schwanz Communication des äusseren Raumes mit dem oben im Glase *a* mündenden Teil der Röhre *m* entsteht. Sind die Pumpen in Bewegung gesetzt, so wird aus dem Spirometer Kohlensäure durch die Gasuhr, die Trockenröhre und die Sperrflasche *p* hindurch in den Apparat eingesaugt und Kohlensäure durch den Alkohol in *a* hindurch am Hahne *q* aus dem Apparat ausgetrieben. Hat dieses Durchleiten lange genug gedauert, um den Apparat mit Kohlensäure zu füllen und den Alkohol bei 0° damit zu sättigen, so dreht man den Hahn *q* so, dass die Communication mit dem äusseren Raum unterbrochen, die Röhre *m* aber passirbar wird. Die Kohlensäure wird nun anfangen durch die Flüssigkeit zu circuliren, und wenn die Absorption beendet ist und die Temperatur constant bleibt, keine Kohlensäure mehr durch die Gasuhr eintreten, wenn die Circulation auch stundenlang fortgesetzt wird. Nun entfernt man das Eis von *b* und ersetzt es durch eine Kältemischung, sodass die Temperatur in *a*, die an einem Weingeistthermometer abgelesen wird, zum Sinken kommt; es wird dann noch mehr Kohlensäure in Alkohol absorhirt, und aus dem Spirometer tritt durch die Gasuhr Kohlensäure ein, bis im Apparate wieder atmosphärischer Druck herrscht. Wird die Temperatur in *a* constant gehalten, so hört dieses Einsaugen von Kohlensäure allmählich auf, und man liest darauf die Gasuhr ab. Hierauf bringt man wieder die Temperatur in *a* zum Sinken; es findet aufs neue Absorption statt, und auf diese Weise fährt man

fort, bis man den niedrigsten Temperaturgrad, den man zu beobachten wünscht, erreicht hat. Man kann darnach die Kältemischung in *b* wieder durch Eis ersetzen, den Stand des Quecksilbers in der Sperrflasche *p* mittels eines in der Figur nicht angegebenen Hahnes senken und die Verbindung mit der Gasuhr umlegen, sodass man die Kohlensäure, die jetzt, während die Pumpen ununterbrochen in Gang bleiben, aus dem Apparat entweicht, zu messen vermag. Die gesamte Menge, die entwichen ist, wenn die Temperatur in *a* wieder 0° wird, soll der Summe sämtlicher während des Versuches beobachteter Absorptionen entsprechen, was denn auch mit hinlänglicher Genauigkeit der Fall ist.

Ueber die technischen Details ist folgendes in Kürze zu bemerken. Die aus Zinn verfertigte Gasuhr (*s*) ist nach vorn durch eine Glasplatte verschlossen, die mit einer in den Rand eingeritzten cirkularen Einteilung versehen ist. Die Gasuhr enthält übrigens nur die Trommel, während der gewöhnliche Zählapparat weggelassen ist; mittels eines an der Trommel angebrachten Zeigers sind an der Glasscheibe Bruchteile einer Umdrehung abzulesen, während jede ganze Umdrehung, die hier 200 ccm entsprach, dadurch angegeben wird, dass der Zeiger beim Passiren des Nullpunktes an ein dünnes Goldblättchen anstösst, wodurch ein elektrischer, ein Zählwerk in Bewegung setzender Strom geschlossen wird. Durch diese Einrichtung der Gasuhr erzielt man eine sehr leichte und sichere Bewegung der Trommel, indem man es zugleich ermöglicht, die Gasuhr ganz unter Wasser anzubringen, was für die Messung der Temperatur des eintretenden Gases von Bedeutung ist; der Wasserbehälter, in welchem die Gasuhr angebracht war, ist in der Figur nicht angegeben. Das Barometer und die Temperatur der Gasuhr wurden während des Versuches beobachtet, um das Volumen der durch die Gasuhr gehenden Kohlensäure auf 0° und 760 mm reduciren zu können. Der Absorptionsdruck im Apparat wurde mittels des Barometerstandes, der Höhe des Quecksilbers in der Flasche *p* und der Tension des Alkoholdampfes bei der betreffenden Temperatur bestimmt.

Es wurde eine Correction der Abkühlung des im Glase *a* über dem Alkohol stehenden Gases, wie auch der Abnahme

der Dampftension in diesem Raum unternommen; in den übrigen Teilen des Apparates war die Temperatur fast constant, und kleinere Schwankungen waren wegen des verhältnismässig geringen Volumens ohne Bedeutung.

Ferner wurde die Zusammenziehung des Alkohols bei Abkühlung wie auch dessen Ausdehnung durch Absorption von Kohlensäure berücksichtigt; diese beiden Correctionen hoben sich fast gegenseitig, würden aber jedenfalls nur geringe Bedeutung gehabt haben, da jede für sich (bei $-67,3^{\circ}$) höchstens 16 ccm betrug, während das Volumen der durch die Gasuhr eintretenden Kohlensäure zu gleicher Zeit ca. 8 Liter war.

Die in der Figur angegebenen Recipienten d dienten zur Absperrung von Gasproben während des Versuches, um später ihre Reinheit prüfen zu können; ursprünglich waren sie übrigens aus Rücksicht auf mögliche Absorptionsbestimmungen an Mischungen von Gasarten angebracht.

Um Diffusion der Kohlensäure zu vermeiden, waren die einzelnen Teile des Apparates in der Regel zusammengeschmolzt, an den wenigen Stellen, wo kurze Kautschukverbindungen zur Anwendung kamen, waren diese mit Lack überzogen.

In untenstehender Tab. 3 finden sich die Ergebnisse der einzelnen Versuche angeführt. Der benutzte Weingeist hatte bei 15° ein specifisches Gewicht von 0,7979 und enthielt 98,7 Gewichtsprocent Alkohol. Der Weingeist war also ein wenig schwächer als der vorher benutzte, und dementsprechend war die Absorption von Kohlensäure bei 0° ein wenig geringer. α und P bezeichnen übrigens dieselben Grössen wie oben; auch hier sind die Temperaturgrade nach dem Luftthermometer corrigirt.

Tabelle 3.

Versuch 1.			Versuch 2.		
t°	α	P	t°	α	P
-0,5	4,40	736,6	-0,5	4,40	737,9
-13,4	5,92	744,1	-32,7	11,15	749,3
-20,4	7,31	746,1	-42,2	15,56	750,4
-27,1	8,98	748,3	-50,0	21,28	751,0
			-57,4	29,30	751,4
			-67,3	44,77	751,8

Hieraus ist zur Supplirung und Controle der nach der Durchleitungsmethode gefundenen Werte untenstehende Tab. 4 berechnet unter Benutzung der Interpolationsformel $\alpha(1 - n) = K$, die sich hier wegen des geringeren Abstandes zwischen den einzelnen Bestimmungen besser bei den niedrigeren Temperaturen anwenden lässt, indem n und K für je zwei Temperaturen bestimmt werden. α_1 bezeichnet wie oben, p. 248, den Absorptionscoefficienten, so wie dieser unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Alkohols während der Absorption berechnet wird.

Tabelle 4.

Absorption von Kohlensäure in 98,7 proc. Alkohol.

$^{\circ}C$	α	α_1	$^{\circ}C$	α	α_1
0	4,35	4,31	— 50	21,28	20,49
— 10	5,43	5,38	— 60	31,25	29,59
— 20	7,25	7,16	— 65	39,89	37,22
— 30	9,97	9,79	— 67	44,07	40,83
— 40	14,25	13,89			

Bei -65° ist der Unterschied zwischen den nach den beiden Methoden gewonnenen Werten ca. 3,7 Proc. des Wertes, was unter Rücksichtnahme auf die Schwierigkeit, so niedrige Temperaturen völlig constant zu erhalten, wie auch auf die grosse Wirkung, welche kleinere Temperaturunterschiede bei diesen Wärmegraden auf die Absorption üben (man vergleiche die Werte -65° und -67°), recht befriedigend zu nennen ist.

II.

Die Evasion der Kohlensäure aus dem Alkohol bei 0° wurde nach der in einer früheren Abhandlung¹⁾ gegebenen Methode (l. c. p. 507) bestimmt.

Auch der angewandte Apparat war in allem Wesentlichen derselbe wie der dort beschriebene; nur enthielt der Kolben N (Fig. l. c. p. 508) concentrirte Schwefelsäure, und zwischen N und der Gasuhr war ein grosser Chlorcalciumbehälter eingeschoben, sodass die Luft getrocknet wurde, bevor sie in die

1) C. Bohr, Wied. Ann. 68. p. 500. 1899.

Flasche Q eintrat, die Alkohol von demselben Procentgehalt wie der zum Versuche benutzte enthielt. Uebrigens war der ganze Gebrauch des Apparates, die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers, die Menge des während einer Minute über die Oberfläche der Flüssigkeit hinübergesaugten Gases ganz ebenso wie bei den früheren Versuchen mit Wasser, auf die wir verweisen können.

Wie in der oben erwähnten Abhandlung (l. c. p. 507) angeführt, lässt sich die Evasionsconstante für den Apparat mit der gegebenen Füllung mit Flüssigkeit und Oberfläche berechnen als

$$b = \frac{\log x_0 - \log x}{t \log e},$$

wo x_0 die am Anfang des Versuches in der ganzen Flüssigkeitsmenge enthaltene Kohlensäuremenge ist, während x diejenige Kohlensäuremenge bezeichnet, welche in der Flüssigkeit zurückbleibt, nachdem während t Minuten kohlensäurefreies Gas über die Oberfläche gesaugt ist.

In untenstehender Tab. 5 finden sich bei verschiedener Dauer des Uebersaugens unternommene Bestimmungen von b . Die Rubriken von x_0 und x geben die Kohlensäuremenge (ccm, 0° und 760 mm) der Flüssigkeit zu Anfang, bez. am Schlusse des Versuches an; t giebt die Dauer des Versuches in Minuten an. Die Temperatur ist überall 0° C. Der Apparat enthielt 84ccm Alkohol von 99,3 Gewichtsprocent. Die Oberfläche war 19,56 qcm.

Tabelle 5.

t	x_0	x	b
10	374,8	107,0	0,125
20	369,9	33,3	0,121
30	374,6	9,8	0,121

Trotz der grossen Variation der Werte von x überschreiten die Abweichungen der durchschnittlich 0,122 betragenden Evasionsconstante nicht 3,2 Proc. des Wertes.

Der *Evasionscoefficient* oder diejenige Menge Kohlensäure,

welche während einer Minute durch 1 qcm der Oberfläche entweicht (ccm, 0° und 760 mm) ist also (l. c. p. 514)

$$\beta = 0,122 \cdot \frac{84}{19,56} = 0,524.$$

Demnach wird der *Invasionscoefficient* bei 0° oder diejenige Menge Kohlensäure, welche während einer Minute durch 1 qcm der Oberfläche eindringt, wenn der Druck der Kohlensäure 760 mm beträgt,

$$\gamma = \alpha \beta,$$

wo α der Absorptionscoefficient bei 0° ist (l. c. p. 516). Eine specielle Bestimmung von α für den angewandten Alkohol (99,3proc.) ergab 4,532. Hieraus erhält man

$$\gamma = 4,532 \cdot 0,524 = 2,375.$$

Zur Controle dieses Wertes wurde das in der öfters citirten Abhandlung (l. c. p. 517) beschriebene Verfahren angewandt, wonach während der Zeit t Kohlensäure unter dem Drucke P über die Oberfläche des ursprünglich kohlensäurefreien Alkohols hinübergeleitet und die darauf in der Flüssigkeit enthaltene Kohlensäure x bestimmt wird. Ist die Evasionsconstante b , so findet man die während einer Minute durch die ganze Oberfläche eingedrungene Kohlensäuremenge

$$G = \frac{b x}{1 - e^{-bt}},$$

und hieraus wieder den Invasionscoefficienten

$$\gamma = \frac{G}{s} \cdot \frac{760}{P}.$$

Bei unserem Versuche, der bei 0° angestellt wurde, betrug das Volumen des Alkohols 84 ccm, die Oberfläche 19,56 qcm; $t = 10'$; $P = 739,9$; $x = 270,5$; $b = 0,122$. Hieraus findet man

$$G = 46,83 \quad \text{und} \quad \gamma = 2,459.$$

Die Uebereinstimmung mit dem oben als $\alpha \beta$ gefundenen Werte 2,375 muss als genügend betrachtet werden, da die Abweichung ca. 3,4 Proc. des Wertes ist und der Invasionsversuch wegen des grossen Wertes von γ erschwert wird.

Hält man die hier für Alkohol gefundenen Werte von α , β und γ mit den früher für Wasser gefundenen zusammen, so bekommt man für 0°

	β	γ	α
Wasser	0,077	0,132	1,713
Alkohol	0,524	2,375	4,532

Der verhältnismässig grosse Absorptionscoefficient des Alkohols entsteht also, trotzdem sein Evasionscoefficient 6,8 mal so gross ist als der des Wassers, dadurch, dass der Invasionscoefficient 18 mal so gross für Alkohol als für Wasser ist.

Wegen des Einflusses, den β auf die relative Sättigung hat, die während einer gewissen gegebenen Zeit dadurch erreicht wird, dass man Kohlensäure über die Flüssigkeit hinweg leitet (l. c. p. 524¹⁾, wird der Alkohol verhältnismässig schneller gesättigt werden als Wasser; ist das Verhältniss der Oberfläche zum Volumen = $\frac{1}{5}$, so wird bei 0° dasselbe Sättigungsprocent, das der Alkohol in 10' erreicht, vom Wasser erst in 68 Minuten erreicht werden.

1) In der am citirten Ort angeführten Formel — nicht aber in den daselbst stehenden Berechnungen — ist vor dem Exponenten der Zahl e ein Minuszeichen ausgefallen.

(Eingegangen 14. December 1899.)