

Über die Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Alkohol.

Von

W. Timofejew.

(Mit einer Textfigur.)

Die Absorptionserscheinungen von Gasen in Flüssigkeiten waren in einigen Beziehungen so vollständig von Bunsen und seinen Schülern untersucht worden, dass während vieler Jahre sich die Forscher diesem Gebiet fernhielten. Die wenigen Arbeiten über diese Frage behandelten meist nur die weitere Entwicklung derselben und die von Bunsen und seinen Schülern gefundenen Daten wurden als richtig anerkannt. Von Zeit zu Zeit wurden aber in der Litteratur Zahlen verzeichnet, welche von den Bunsenschen Zahlen bedenklich abwichen. Zum Beispiel haben Naccari und Pagliani¹⁾ die Versuchsdaten von Chanikow und Luginin berechnet und den Absorptionskoeffizienten um $10^{1/2}$ Prozent grösser als den Bunsenschen gefunden. Auch Setschenoff²⁾ hat ein anderes Resultat als Bunsen erhalten. L. Winkler³⁾ giebt für die Absorption von Sauerstoff im Wasser einen um 18.5 Prozent bei 0° und fast um 10 Prozent bei 20° grösseren Koeffizienten u. s. w.

Auffällig schien auch die Angabe, dass während fast bei allen Gasen die Absorption sich mit der Temperatur ändert, dies in einigen Fällen nicht beobachtet wurde; so lösen sich Wasserstoff in Wasser und Sauerstoff und Kohlenoxyd in Alkohol mit konstantem Koeffizient in dem Temperaturintervall von 0° bis 20° .

Diese Thatsache liess mich die Absorptionsversuche mit diesen Gasen wiederholen und diese Daten von Bunsen und Carius noch einmal prüfen.

Die Versuche habe ich nicht im Bunsenschen Absorptiometer, sondern in einem Apparate, welcher nach der Idee Prof. Ostwalds konstruirt war, gemacht. Der Apparat bestand aus zwei Hauptteilen — einer Gasbürette und einem Absorptionsgefäss.

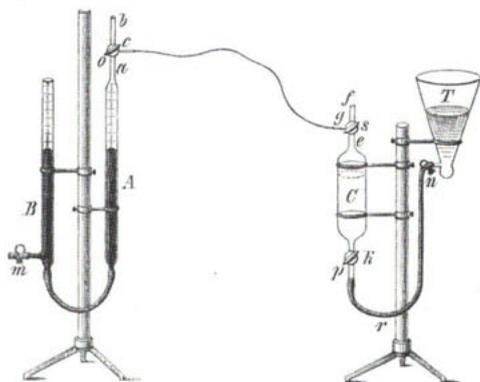
Die erste stellte eine gewöhnliche Bürette *A* mit Millimetertheilung dar, welche oben in ein Kapillarrohr *a* überging; dieses Rohr ist mit

¹⁾ Nuovo Cimento (3) 7, 80. 1880.
Nr. 5, 7. 1875.

²⁾ Mém. Ac. Sc. Petersb. 12,
Berl. Ber. 22, 1772. 1889.

einem gut eingeschliffenen Dreiweghahne *o* verschlossen, welcher die Möglichkeit, den Raum der Gasbürette mit zwei Kapillarröhren *b* und *c* in Verbindung zu bringen, gab. Der untere Teil der Gasbürette hatte eine Verengung, wie solche bei gewöhnlichen Titrierbüretten sich findet, welche mit Hilfe eines halbmeterlangen dickwandigen Kautschukrohres mit einer anderen Bürette *B* vereinigt ist. Diese letzte ist oben geöffnet und hat unten ein Seitenrohr, welches mit einem Kautschukrohre und einem Quetschhahne verschlossen werden kann.

Bei meinen Versuchen habe ich zwei Gasbüretten von verschiedenen Dimensionen gebraucht, eine war von ungefähr 40 ccm Inhalt und jedem Millimeterteil entsprach ein Volum von ungefähr $\frac{1}{10}$ ccm, die andere fasste 180 ccm und jedem Millimeterteil entsprach ein Volum von ungefähr $\frac{1}{2}$ ccm.



Als Absorptionsgefäß gebrauchte ich weite Pipetten *C* von 300 und 110 ccm Inhalt, welche oben auch ein Kapillarrohr *e* mit eingeschliffenem Dreiweghahn *s*, unten ein nichtkapillares Rohr mit gewöhnlichem Hahn *k* trugen. Die Gasbürette war mit dem Absorptionsgefäße mit Hilfe eines kapillaren Bleirohres vereinigt, welches eingekittet war ¹⁾ in

die etwas erweiterten Enden der Kapillarröhren *c* und *g* von der Gasbürette und dem Absorptionsgefäße. Das Volum des Gefäßes *C* war durch Wägung des leeren und mit Wasser angefüllten Gefäßes bestimmt. Die Gasbüretten waren sorgfältig mit Quecksilber calibriert.

Als wichtigste Aufgabe erschien die vollkommene Entgasung der Flüssigkeit, welche zur Absorption gebraucht werden sollte. Um die besten Resultate zu bekommen, hielt ich das Kochen der Flüssigkeit unter gleichzeitigem Auspumpen für nötig. Diese Operation führte ich folgendermassen aus: Das Wasser wurde bei gewöhnlichem Drucke in einer einen halben Liter fassenden Druckflasche *T* mit Seitenrohr gekocht; dann wurde das Seitenrohr der Flasche mit der Wasserluftpumpe vereinigt und das Auspumpen begann, während die Flüssigkeit sich allmählich abkühlte. Diese Operation dauerte $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden. Als die Flüssigkeit vollkommen entgast war, worüber man ein Urteil durch die

¹⁾ Als Kitt diente Asphalt und Siegelack.

deutlich metallischen Töne, welche die Flüssigkeit beim Schütteln gab, erhalten konnte, wurde der Quetschhahn n geschlossen und die Druckflasche von der Wasserluftpumpe abgetrennt. Der Alkohol wurde in derselben Weise bearbeitet, nur mit dem Unterschiede, dass die Druckflasche zuerst mit einem umgekehrten Kühler und dieser dann mit der Pumpe vereinigt war.

Die Füllung des Absorptionsgefässes mit der schon entgasten Flüssigkeit wurde in folgender Weise ausgeführt: die Druckflasche wurde mit Hilfe eines dickwandigen Kautschukrohres r mit dem unteren Ende p des Absorptionsgefässes C , das obere Ende f mit der Pumpe vereinigt und diese letztere wurde in Wirkung gesetzt.

Nach dem Verlauf einiger Minuten wurde der Quetschhahn n geöffnet und der ganze Raum des Kautschukrohres r und des Absorptionsgefässes C mit den Dämpfen der Flüssigkeit aus der Druckflasche T ausgespült; dann wurde die Druckflasche in umgekehrter Lage höher, als das Absorptionsgefäss, gestellt und die Flüssigkeit trat in das Absorptionsgefäss ein. Wenn das Gefäss C mit Flüssigkeit vollkommen erfüllt und die letztere schon in das Kapillarrohr f gestiegen war, wurde der Hahn s und gleichzeitig die Hähne k und n geschlossen.

Zuletzt wurde die Druckflasche T von dem Kautschukrohre und das Kapillarrohr f von der Pumpe abgetrennt und das Absorptionsgefäss samt dem Kautschukrohre r (welches immer mit dem Quetschhahne n verschlossen war), in einen grossen mit Wasser gefüllten Cylinder, wo es eine bestimmte Temperatur annehmen musste, untergetaucht.

Die Füllung des Absorptionsgefässes mit der Flüssigkeit bietet einige Schwierigkeiten dar und führt bei geringster Undichtigkeit der Hähne s und k zum Misslingen der Versuche; darum müssen alle Hähne gut eingeschliffen und sehr sorgfältig gefettet sein.

Wenn die Absorptionsversuche mit Wasser ausgeführt wurden, kam solch ein Misslingen nicht oft vor; bei Arbeiten mit Alkohol dagegen griffen die Dämpfe von Alkohol die fetten Schichten des Hahnes an und führten oft zum Misslingen.¹⁾ Durch folgende Erscheinung konnte ich konstatieren, wann der Hahn fest hielt und wann nicht. Wenn das Absorptionsgefäss mit Flüssigkeit erfüllt und in den Cylinder mit Wasser eingetaucht war, erfolgte eine grössere oder geringere Abkühlung der eingeschlossenen Flüssigkeit und das Erscheinen eines Dampfbläschens inmitten des Gefässes. Wenn der Hahn s gut hielt, stieg das Bläschen aus dem Innern der Flüssigkeit empor und blieb bei dem Eingange in

¹⁾ H. Müller beklagt sich in seiner Abhandlung über Absorption von CO_2 durch Alkohol auch über diesen Übelstand. Wied. Ann. 37, 32. 1889.

das Kapillarrohr e , welches ganz mit Flüssigkeit erfüllt war, stehen; wenn aber der Hahn nicht hielt, kam das Bläschen oben vom Hahne und trieb die Flüssigkeitssäule nach unten.

Nachdem das Gefäß C genügende Zeit in dem Cylinder mit Wasser geblieben war und die Temperatur des Wassers angenommen hatte, öffnete ich den Quetschhahn n und den Hahn k ; die Flüssigkeit, welche in dem Gummischlauche r sich befand, trat wegen des atmosphärischen Druckes in das Gefäß C ein und liess das Dampfbläschen verschwinden; auf diese Weise war das Absorptionsgefäß C , nachdem der Hahn k geschlossen wurde, vollkommen mit der entgasten Flüssigkeit erfüllt. Diese ergänzende Anfüllung des Absorptionsgefäßes C konnte keinen Fehler mit sich bringen, indem der Quetschhahn n jede Verbindung mit der Luft beseitigte und die Möglichkeit der Diffusion der Gase durch die Wände des Gummischlauches verhindert oder auf Null reduziert wurde; denn der obenerwähnte Gummischlauch befand sich nicht in der Luft, sondern in dem Wasser. Nach Beendigung dieser Operation wurde der Gummischlauch von dem Rohre p getrennt und das Absorptionsgefäß C von neuem in das Wasser eingetaucht, in welchem man mit Hilfe des Rührwerkes eine gleichmässige Temperatur erzeugte.

Die dritte dem Versuche vorangehende Operation war die Füllung des Apparates mit dem Gase. Die Gasbürette A war bis zum Hahne o mit Quecksilber gefüllt und das Rohr b mit dem ableitenden Rohre des gasentwickelnden Apparates vereinigt; anfangs drängte das Gas die Luft aus den Kapillarröhren hinaus, dann öffnete man den Quetschhahn m , das Quecksilber floss aus den Gasbüretten A und B und das Gas trat in die Gasbürette A ein. (Vorher liess man in die Bürette A ein oder zwei Tröpfchen Wasser bez. Alkohol eintreten; das Gas war vor dem Eintreten schon mit den Dämpfen des Wassers bez. Alkohols etwas gesättigt.)

Wenn die Gasbürette mit dem Gase gefüllt war, liess man sie einige Zeit stehen, damit das Gas die Zimmertemperatur annahm und stellte das Quecksilber in den beiden Büretten auf dasselbe Niveau. Diese Stellung wurde mit dem Kathetometer abgelesen und dabei auch Barometerstand sowie Temperatur des Zimmers notiert.

Nachdem der Apparat vollkommen zu dem Versuche bereit war, wurde das Absorptionsgefäß C aus dem Wasser geholt, durch Drehung des Hahnes s in Kommunikation mit der Gasbürette gebracht und durch den Hahn k ungefähr 20 ccm der Flüssigkeit ablaufen gelassen. Das abgelaufene Volum wurde durch Messen oder durch Wägung bestimmt.

Bei den Versuchen mit Alkohol war auf die Spitze des Rohres p vor dem Eintragen des Absorptionsgefäßes in Wasser ein Stück Gummi-

schlauch aufgezogen worden, um die Mischung des Alkohols mit dem Wasser zu vermeiden. In dieser Weise wurde später nur reiner Alkohol in das Messkölbchen von 20 ccm Inhalt eingegossen.

Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit befand sich ein Gasvolum in dem Absorptionsgefäße und machte ein Durchschütteln möglich. Es wurde das Absorptionsgefäß in horizontaler Lage so kräftig geschüttelt, als das die Elastizität des Bleirohres erlaubte. Nach einhalb- oder minutenlangem Schütteln wurde das Absorptionsgefäß für einige Zeit in das Wasserbad eingetaucht, dann nochmals geschüttelt und wieder eingetaucht u. s. w. Das Austreten der Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäße und ebenso die Gasabsorption beim Schütteln verursachten ein Steigen des Quecksilbers in der Bürette *A*; darum goss man von Zeit zu Zeit Quecksilber in die Bürette *B* hinzu, um das gleiche Niveau in den beiden Büretten herzustellen.

Wenn die Gasabsorption sich ihrer Grenze näherte, liess das Steigen des Quecksilbers in der Bürette *A* nach. Wenn nach dem wiederholten Schütteln das Niveau in dieser Bürette unverändert geblieben war, stellte man das Quecksilber in den beiden Büretten auf das gleiche Niveau und bewerkstelligte die Ablesung durch das Kathetometer; dabei wurden auch der Barometerstand und die Temperaturen der Luft und des Wassers in dem Cylinder beobachtet. Der Versuch war dann beendet. Indem ich die Temperatur des Wassers veränderte, konnte ich neue Bestimmungen der Absorption bei den anderen Temperaturen machen.

Wegen der Unmöglichkeit, hier einen Thermostat anzuwenden, musste ich die Konstanz der Temperatur des Wassers durch stetiges Umrühren unter allmählichem Zusatze kalten oder warmen Wassers oder Eintragen kleiner Eisstückchen erzielen.

Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten war folgende. Bezeichnen wir das Gasvolum, welches aus der Bürette *A* bei der Temperatur ϑ entnommen ist, mit Q , das Gasvolum, welches in dem Absorptionsgefäße *C* bei der Temperatur t sich findet, mit q , den Barometerstand mit p und die Dampfdrucke des Lösungsmittels bei den Temperaturen ϑ und t mit h_ϑ und h_t , so wird das Volum des absorbierten Gases auf 0° reduziert gleich

$$\frac{Q}{1 + \alpha \vartheta} \cdot \frac{p - h_\vartheta}{760} - \frac{q}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p - h_t}{760}$$

Da die Absorption bei dem Partialdrucke $p - h_t$ stattfand, so wird das bei dem normalen Drucke absorbierte Gasvolum gleich

$$\left[\frac{Q}{1 + \alpha \vartheta} \cdot \frac{p - h_\vartheta}{760} - \frac{q}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p - h_t}{760} \right] \cdot \frac{760}{p - h_t}$$

oder
$$= \frac{Q}{1 + \alpha \vartheta} \cdot \frac{p - h_s}{p - h_t} - \frac{q}{1 + \alpha t}$$

und der Absorptionskoeffizient gleich

$$\left[\frac{Q}{1 + \alpha \vartheta} \cdot \frac{p - h_s}{p - h_t} - \frac{q}{1 + \alpha t} \right] \frac{1}{v},$$

wo v das Volum der absorbierenden Flüssigkeit bedeutet. (Die Drucke sind auch auf 0° reduziert.)

Die Formel ist in solcher Gestalt nur für den ersten Versuch anzuwenden; zur Berechnung der folgenden Versuche muss man noch einige Berichtigungen einfügen: bei der Änderung der Zimmertemperatur von ϑ in ϑ^1 ändert sich das Gasvolum, welches in der Gasbürette bleibt; bei der Änderung der Temperatur des Wassers bez. der Temperatur der Absorption von t in t_1 ändern sich die Volume des Gefässes C , der absorbierenden Flüssigkeit und infolgedessen das Gasvolum q . Die Volumänderung der Flüssigkeit wegen der Gasabsorption habe ich dabei vernachlässigt, denn nach Versuchen von K. Angström¹⁾ ist sie sehr gering und liegt in dem Gebiete der Versuchsfehler.

Ausser dem Absorptionskoeffizienten habe ich auch die Löslichkeit nach der Formel $\beta_1 = \beta \cdot \frac{760 - h_t}{760}$, wo β Absorptionskoeffizient ist, berechnet.

In der folgenden Tabelle sind Daten von meinen Versuchen über die Absorption des Wasserstoffs in Wasser zusammengestellt.

I. Tabelle.
Wasserstoff in Wasser.

| Nr | Zahl der Versuche | Temperatur | β beobachtet | β berechnet | Differ. |
|----|-------------------|------------|--------------------|-------------------|------------|
| 1 | 4 | 1.4 | 0.021295 | 0.021264 | + 0.000031 |
| 2 | 6 | 8.35 | 0.020044 | 0.020045 | - 0.000001 |
| 3 | 5 | 13.0 | 0.019174 | 0.019322 | - 0.000148 |
| 4 | 4 | 18.45 | 0.018629 | 0.018571 | + 0.000058 |
| 5 | 5 | 25.7 | 0.017789 | 0.017728 | + 0.000061 |

Diese Tabelle zeigt, dass im Mittel meine Zahlen für den Absorptionskoeffizienten mit den von Bunsen für Wasserstoff gegebenen ($\beta = 0.01930$) stimmen, aber sich von jenen in dem Sinne unterscheiden, dass sie einen Temperaturkoeffizienten aufweisen, während Bunsen keinen solchen für Wasserstoffabsorption in Wasser bekommen hat.

¹⁾ Wied. Ann. 15, 297. 1882.

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergibt sich die Interpolationsformel

$$\beta = 0.0215286 - 0.00019216 t + 0.0000017228 t^2.$$

Nach dieser Formel ist folgende Tabelle berechnet:

II. Tabelle.
Wasserstoff in Wasser.

| Temperatur | β Absorptions- koeffizient | β' Löslichkeit |
|------------|-------------------------------------|----------------------|
| 0 | 0.02153 | 0.02140 |
| 1 | 0.02134 | 0.02120 |
| 2 | 0.02115 | 0.02100 |
| 3 | 0.02097 | 0.02081 |
| 4 | 0.02079 | 0.02062 |
| 5 | 0.02061 | 0.02043 |
| 6 | 0.02044 | 0.02025 |
| 7 | 0.02027 | 0.02007 |
| 8 | 0.02010 | 0.01989 |
| 9 | 0.01994 | 0.01971 |
| 10 | 0.01978 | 0.01954 |
| 11 | 0.01962 | 0.01937 |
| 12 | 0.01947 | 0.01920 |
| 13 | 0.01932 | 0.01904 |
| 14 | 0.01918 | 0.01888 |
| 15 | 0.01903 | 0.01872 |
| 16 | 0.01889 | 0.01856 |
| 17 | 0.01876 | 0.01840 |
| 18 | 0.01863 | 0.01825 |
| 19 | 0.01850 | 0.01810 |
| 20 | 0.01837 | 0.01795 |
| 21 | 0.01825 | 0.01781 |
| 22 | 0.01813 | 0.01767 |
| 23 | 0.01802 | 0.01753 |
| 24 | 0.01791 | 0.01739 |
| 25 | 0.01780 | 0.01725 |
| 26 | 0.01770 | 0.01712 |

Ausser den Versuchen mit der Wasserstoffabsorption habe ich einige Versuche mit der Absorption von Sauerstoff in Wasser ausgeführt. Es ist bekannt, dass Bunsen verschiedene Zahlen für diesen Absorptionskoeffizienten gefunden hat. Winkler¹⁾ hat diese Absorption nach einer chemischen Methode untersucht und hat, wie schon oben erwähnt ist, merklich grössere Zahlen gefunden.

Meine Beobachtungen haben mir Zahlen gegeben, welche mit den Winklerschen Daten übereinstimmen.

¹⁾ Berl. Ber. 22, 1764—1774. 1889.

III. Tabelle.
Sauerstoff in Wasser.

| Temperatur | β beobachtet | β nach Winkler | Differenz |
|------------|--------------------|----------------------|------------|
| 6.4 | 0.041408 | 0.041406 | + 0.000002 |
| 12.6 | 0.036011 | 0.035908 | + 0.000103 |

Absorption von Sauerstoff in Alkohol.

Zu meinen Versuchen benutzte ich Alkohol von verschiedenem Prozentgehalt, nämlich von 99,7 und 98,8 Prozent (mit kleinen Schwankungen von $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ Prozent). Schon die ersten Versuche gaben mir erheblich niedrigere Zahlen, als die von Carius gegebenen ($\beta_{\text{Alkoh.}}^{\text{S.}} = 0.28397$). Voraussetzend, dass mein Alkohol nicht vollkommen entgast war, wandte ich die grösste Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand. Der Alkohol wurde vorläufig anderthalb oder zwei Stunden lang unter wiederholtem Auspumpen gekocht; dann setzte ich das Auspumpen ohne Erhitzen fort, bis der Alkohol bis auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Beim Schütteln konnte man einen deutlich metallischen Ton bemerken. Zuerst war der Kolben, in welchem das Auspumpen stattfand, mit einem Gummipfropf verschlossen. Da ich fürchtete, dass Gummi im Alkohol etwas sich lösen und die Absorption von Sauerstoff beeinträchtigen könnte, nahm ich eine andere Flasche mit oben zugeschmolzener Öffnung, aber nichtsdestoweniger habe ich dieselben Resultate bekommen. Man muss bemerken, dass Carius in seiner Abhandlung fast kein Wort über die Methode der Entgasung des Alkohols bei seinen Versuchen spricht und nur mitteilt, dass sein Alkohol ein spezifisches Gewicht von 0.792 bei 20° hatte und „also absolut war“. Nach Mendelejeffs Tabelle entspricht diesem spezifischen Gewichte ein Prozentgehalt von 99.1 Prozent und dieser Alkohol war also nicht absolut.

Nichtsdestoweniger wünschte ich mehr von der Richtigkeit meiner Zahlen überzeugt zu sein und hielt für nötig, wegen folgender Betrachtungen, einige Versuche mit der Absorption von Wasserstoff im Alkohol zu machen. Da ich keinen groben methodischen Fehler in meinen Versuchen auffinden konnte, blieb mir nichts anderes übrig, als voraussetzen, dass der Alkohol, welchen Carius zu seinen Versuchen benutzt hatte, vielleicht dem meinen im Prozentgehalt gleich und vollkommen entgast war, aber ausserdem vielleicht eine kleine Beimengung von leicht oxydierbaren Substanzen, wie Aldehyd, Furfurol u. s. w. enthielt. Diese Voraussetzung scheint mir dadurch noch wahrscheinlicher,

dass diese Versuche von Carius in den fünfziger Jahren angestellt wurden, als die Technik der Alkoholfabrikation noch nicht soweit gediehen war, als jetzt.

Ich habe mich auch durch Versuche davon überzeugt, dass das Schütteln mit Quecksilber in dem Bunsenschen Absorptiometer keinen grossen Einfluss auf die Absorption übt: in das Absorptionsgefäss wurden 20 ccm Quecksilber eingeführt und dann heftig geschüttelt, aber keine weiter bemerkbare Absorption wurde beobachtet, obgleich auf der Oberfläche des Quecksilbers sich eine schwarze Schicht gebildet hatte.

Unter solchen Umständen entschloss ich mich, einige Versuche mit der Absorption von Wasserstoff in Alkohol auszuführen, denn dieses Gas ist indifferent gegen die oxydierbaren organischen Substanzen, und meine Angaben mussten mit denen von Carius übereinstimmen, wenn nur diese einzige Ursache des Unterschiedes existierte, oder analog dem Sauerstoff kleinere Zahlen geben, wenn mein Alkohol nicht vollkommen entgast war.

Diese Versuche wurden im kleineren Absorptionsgefässe gemacht, darum haben sie einen nur annähernden Wert. Ich führe hier einige von mir gefundene Zahlen auf; dennoch gaben von 12 einzelnen Bestimmungen zwei (bei 0° ausgeführte) niedrigere als die Carius'schen Zahlen; alle übrigen gaben mir grössere Zahlen und bestätigten also die Richtigkeit meiner Versuche. Ich führe hier diese Zahlen an.

IV. Tabelle.
Wasserstoff in Alkohol.

| Proz. Gehalt v. Alkohol | Temperatur | β beobachtet | β nach Carius | Differenz |
|----------------------------|------------|--------------------|---------------------|-----------|
| 99.7 | 4 | 0.07487 | 0.06867 | + 0.00620 |
| — | 18.8 | 0.07399 | 0.06881 | + 0.00718 |
| 98.8 | 0 | 0.06800 | 0.06925 | — 0.00125 |
| — | 0 | 0.06720 | 0.06925 | — 0.00205 |
| — | 6.2 | 0.06932 | 0.06837 | + 0.00095 |
| — | 6.7 | 0.06887 | 0.06830 | + 0.00057 |
| — | 13.4 | 0.07048 | 0.06744 | + 0.00304 |

In den Versuchen über die Absorption von Sauerstoff brauchte ich, wie oben erwähnt ist, Alkohol von verschiedenem Prozentgehalt, nämlich von 99.7 und 98.8 Prozent. Bei der Berechnung der Versuche benutzte ich die von Regnault für die Dampfdrucke von absolutem Alkohol gegebenen Zahlen; ich musste allerdings in der Weise einen Fehler begehen, da mein Alkohol nicht absolut war, aber er war nicht grösser, als einige Zehntelmillimeter des Druckes; wenn wir dabei den Umstand in Betracht ziehen, dass bei den Berechnungen die Dampfdrucke von

Alkohol nur in dem Gliede $\frac{p-h_s}{p-h_t}$ sich finden und also die möglichen und fast gleichen kleinen Fehler gleichzeitig in dem Nenner und dem Zähler des Bruches, welcher nicht sehr von eins sich unterscheidet, vorkommen, so ist die Grösse dieses Fehlers sehr klein und liegt in dem Gebiete der Versuchsfehler.

Die unten angeführte Tabelle ist für die Absorption von Sauerstoff im Alkohol von 99.7 Prozent gegeben, die Versuche mit dem Alkohol von 98.8 Prozent haben gezeigt, dass

1) mit Einführen von Wasser der Absorptionskoeffizient etwas sich vermindert und

2) dass bei dem Steigen der Temperatur die Grösse des Absorptionskoeffizienten schneller abnimmt, als bei dem Alkohol von 99.7 Prozent.

Tabelle V.

Sauerstoff in Alkohol (99.7%).

| Nr. | Zahl von Versuchen | Temperatur | β beobachtet | β berechnet | $\Delta = \text{Diff.}$ |
|-----|--------------------|------------|--------------------|-------------------|-------------------------|
| 1 | 3 | 0 | 0.23344 | 0.23370 | - 0.00026 |
| 2 | 4 | 6.35 | 0.22947 | 0.22909 | + 0.00038 |
| 3 | 3 | 11.3 | 0.22535 | 0.22568 | - 0.00033 |
| 4 | 4 | 17.1 | 0.22164 | 0.22189 | - 0.00025 |
| 5 | 2 | 23.4 | 0.21836 | 0.21802 | + 0.00034 |

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergibt sich die Interpolationsformel:

$$\beta = 0.23370 - 0.00074688 t + 0.000003288 t^2.$$

Nach dieser Formel ist folgende Tabelle berechnet:

VI. Tabelle.

Sauerstoff in Alkohol (99.7%).

| Temperatur | $\beta = \text{Absorptionskoeffizient}$ | $\beta, \dots \text{Löslichkeit}$ |
|------------|---|-----------------------------------|
| 0 | 0.23370 | 0.22978 |
| 1 | 0.23296 | 0.22878 |
| 2 | 0.23222 | 0.22777 |
| 3 | 0.23149 | 0.22675 |
| 4 | 0.23077 | 0.22572 |
| 5 | 0.23005 | 0.22469 |
| 6 | 0.22934 | 0.22365 |
| 7 | 0.22863 | 0.22260 |
| 8 | 0.22793 | 0.22155 |
| 9 | 0.22724 | 0.22047 |
| 10 | 0.22656 | 0.21937 |
| 11 | 0.22588 | 0.21827 |

| Temperatur | β = Absorptionskoeffizient | β , = Löslichkeit |
|------------|----------------------------------|-------------------------|
| 12 | 0.22521 | 0.21715 |
| 13 | 0.22455 | 0.21601 |
| 14 | 0.22389 | 0.21484 |
| 15 | 0.22324 | 0.21365 |
| 16 | 0.22259 | 0.21245 |
| 17 | 0.22195 | 0.21122 |
| 18 | 0.22132 | 0.20994 |
| 19 | 0.22069 | 0.20862 |
| 20 | 0.22007 | 0.20733 |
| 21 | 0.21946 | 0.20600 |
| 22 | 0.21886 | 0.20459 |
| 23 | 0.21826 | 0.20317 |
| 24 | 0.21767 | 0.20172 |

Um diese Formel und die daraus berechnete Tabelle zu prüfen, verglich ich sie mit zwei Experimentaldaten, welche bei der Berechnung nicht in Betracht gezogen waren.

VII. Tabelle.

Sauerstoff in Alkohol (99.7%).

| Zahl von Versuchen | Temperatur | β beobachtet | β berechnet | Differenz |
|--------------------|------------|--------------------|-------------------|-----------|
| 2 | 3.5 | 0.23123 | 0.23113 | + 0.00010 |
| 1 | 15.1 | 0.22306 | 0.22317 | - 0.00011 |

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die beobachteten und berechneten Koeffizienten so gut wie möglich stimmen.

Ich möchte nicht versäumen hervorzuheben, dass die Versuche mit dem oben beschriebenen Apparat sich in hohem Masse genau ausführen lassen. Das Absorptionsmittel kommt nie mit Quecksilber in Berührung, und durch geeignete Wahl der Dimensionen des Absorptionsgefäßes kann man selbst bei schwer absorbierbaren Gasen den Koeffizienten bis auf Bruchteile eines Prozents bestimmen.

In dieser Weise zeigten die Versuche, dass, wie Wasserstoff, so auch Sauerstoff bei der Absorption in Wasser und Alkohol ähnlich den anderen Gasen die Temperaturkoeffizienten haben und deswegen ist die Voraussetzung nicht unwahrscheinlich, dass auch das Kohlenoxyd bei seiner Absorption in Alkohol auch einen Temperaturkoeffizienten aufweisen wird; wenn mir in der Zukunft dieses zu bestätigen gelingen würde, so wäre dann die letzte Ausnahme des allgemeinen Gesetzes der Veränderlichkeit der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten mit der Temperatur geschwunden.

Über die Frage der Gesetzmässigkeiten bei den Absorptionserscheinungen hat E. Wiedemann¹⁾ folgendes bemerkt: „Wenn man $\beta = a(1 + \frac{b}{a}t + \frac{c}{a}t^2)$ schreibt, so schwankt $\frac{b}{a}$ für die verschiedenen Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs zwischen etwa 2 und 5, trotzdem dass a von 0.020 bis 75.182, also auf das 375fache steigt. Die prozentische Änderung der absorbierten Gasmenge ist demnach bei gleichen Temperaturerhöhungen nicht gar zu sehr verschieden. Ähnliches gilt von den Absorptionen in Alkohol.“

Ich möchte etwas näher auf diese Frage eingehen. Bei dem Steigen der Temperatur von 0° bis 20° nimmt der Absorptionskoeffizient für einige Gase in folgender Weise ab:

| | N_2 | O_2 | CO | CH_4 |
|------------|-------|-------|------|-----------------------|
| In Wasser | 31 | 36.6 | 30 | 36 (in % ausgedrückt) |
| In Alkohol | 4.7 | 5.8 | ? | 10 |

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass diese vier Gase fast in gleichem Masse, im Mittel um ungefähr 33 Prozent ihren Absorptionskoeffizienten für Wasser verändern. Die Änderung des Koeffizienten der Absorption in Alkohol ist für diese Gase eine viel kleinere. Für Stickstoff und Sauerstoff ist sie 6.6 und 6.3 Mal kleiner, als bei der Absorption derselben Gase in Wasser; nicht unwahrscheinlich ist daher die Voraussetzung, dass das Kohlenoxyd, welches ein sehr naheliegendes Molekulargewicht besitzt, dieselbe Erscheinung zeigen wird. Ebenso geben die dreiatomigen Gase CO_2 und N_2O (Molekulargewicht = 44) eine Verminderung des Absorptionskoeffizienten von 50 Prozent in Wasser und von ungefähr 33 Prozent in Alkohol.

Zwischen den Grössen dieser Verminderung und dem Molekulargewichte existiert auch in einigen Fällen eine Proportionalität:

| | N_2 und CO | | O_2 | CO_2 und N_2O | |
|-----|----------------|-----|-------|-------------------|-----|
| M | 28 | 420 | 32 | 44 | 396 |
| V | 30 | 450 | 36 | 50 | 450 |

d. i. ungefähr = $\frac{8}{10}$. (M = Molekulargewicht, V = Verminderung (in Prozenten) des Absorptionskoeffizienten für Wasser).

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ostwald meinen verbindlichsten Dank für seine stets liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle auszusprechen.

¹⁾ Handwörterb. der Chemie I, 4.