**VII. Ueber die Constante der Verbreitung der
Kohlensäure im reinen Wasser; von
Sigmund v. Wroblewski.**

In einer Abhandlung, welche im Decemberhefte dieser Annalen (II. p. 481—513) erschien, zeigte ich, dass man sämtliche Erscheinungen der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen (seien diese flüssig, festflüssig oder fest), soweit sie durch die störende Wirkung der Schwere nicht verdeckt werden, durch Angabe zweier Constanten vollständig beschreiben kann. Die eine dieser Constanten, den Sättigungscoefficienten S , habe ich durch die Gleichung:

$$S = A_\theta \cdot \frac{p}{76}$$

definiert, wo A_θ den Absorptionscoefficienten der betreffenden Substanz für die Temperatur θ und $\frac{p}{76}$ den auf 76 cm Quecksilberdruck als Einheit bezogenen Druck, unter welchem die Sättigung stattfindet, bedeuten. Da der Sättigungscoefficient mit dem Drucke sich ändert, so ist es gut, wenn man eine bestimmte Temperatur im Auge hat, sich über den Druck zu verständigen, für welchen der angegebene Coefficient gilt. Am zweckmässigsten ist hierzu den Druck $= 1$ (d. h. 76 cm Quecksilberdruck) zu wählen und in diesem Falle ist der Sättigungscoefficient gleich dem Absorptionscoefficienten. Er ist nach den bekannten absorptiometrischen Methoden zu ermitteln. Die zweite dort definirte Constante D , die man mit Rücksicht auf die Allgemeinheit der gewonnenen Resultate am einfachsten die Constante der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen nennen kann, lässt sich nach einer von mir a. a. O. beschriebenen Methode ermitteln.

Seither ist es mir gelungen diese Methode derart zu vervollkommen, dass sie jetzt die Constante D mit einer von mir zuerst nicht erwarteten Exactheit zu messen ge-

stattet. Mit Rücksicht auf die a. a. O. p. 507—508 angeführten Fehlerquellen construirte ich nach dem Principe des dort (p. 483—487) beschriebenen Apparates einen grossen mehrfach wesentlich verbesserten Doppelapparat. Die Beschreibung desselben werde ich später geben. Hier möge blos erwähnt werden, dass der eine für die Aufnahme der Flüssigkeit dienende, im Inneren vergoldete Cylinder 8 cm im Durchmesser hat und die zugehörigen Glasplatten 17 cm breit und 30,8 cm lang sind. Ich werde diesen Apparat den Apparat Nr. I. nennen. Der Cylinder des zweiten Apparates, den ich dem entsprechend mit der Nr. II. bezeichnen werde, hat 9,95 cm im Durchmesser und die zugehörigen Glasplatten sind 21 cm breit und 33,8 cm lang. Beide Cylinder befinden sich in demselben Wasserbehälter. Die Maassröhre, welche zu dem Apparat Nr. I. gehört, ist mit Millimeterscala^a versehen; diejenige des Apparates Nr. II. ist in zehntel Cubikcentimeter getheilt. Bei Nr. I. beträgt der Inhalt des Röhrenstückes von 1 mm Länge 0,05377 ccm bei 16,3° C.; bei Nr. II. beträgt die Länge des Röhrenstückes, dessen Inhalt 0,1 ccm ist, 1,6 mm. Die angegebenen Dimensionen gestatten die Dauer der Versuche auf wenige Minuten zu reduciren, wodurch die Fehler, welche durch Schwankungen des Barometerstandes entstehen, beseitigt werden. In der Uebereinstimmung der Werthe der Constante D , welche mit dem Apparate Nr. I. und gleich nachher mit dem Apparate Nr. II. ermittelt werden, darf man eine Garantie erblicken dafür, dass die in den beiden Apparaten gänzlich verschiedenen Dimensionen der Cylinder, Trichter und Röhrensysteme von keinem Einfluss auf den Verlauf des Versuches sind, und dass der ermittelte Werth der Constante nur von der Beschaffenheit der Flüssigkeit und des Gases abhängig ist.

Es schien mir von Wichtigkeit mit diesem Apparate zuerst zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, die Constante D bei reinem Wasser zu bestimmen, trotzdem die Wirkung der Schwere, wie ich a. a. O. gezeigt habe, hier so störend auftritt und den Diffusionsvorgang verdeckt.

Die Thatsache, dass man die Constante D bei den Oelen bestimmen kann, wenn man die Berechnung nur auf dasjenige Stadium des Versuches ausdehnt, in welchem das Biot-Fourier'sche Gesetz noch zum Ausdruck kommt¹⁾; die Gestalt der Curve, welche die Beziehung zwischen der seit Beginn des Versuches verflossenen Zeit und der absorbirten Gasmenge in schwach concentrirten Krystalloid- oder Colloidlösungen darstellt, und schliesslich die nähere Betrachtung der Versuche mit Wasser, welche auf den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt sind²⁾, überzeugten mich von der Möglichkeit jener Bestimmung. Bei allen diesen Versuchen mit Wasser war die zur Absorption der ersten Volumeneinheit erforderliche Zeit immer kürzer als die zur Absorption jeder weiteren Volumeneinheit nöthige. Die Geschwindigkeit der Gasaufnahme verlangsamte sich also von Anfang des Versuches an allmählich, bis sie schliesslich einen bestimmten, fast constanten Werth erhielt. Wenn man die von mir gegebene Erklärung³⁾ dieser Erscheinung überdenkt, so gewinnt man die Ueberzeugung, dass die Sache nicht anders sein kann. Die Kohlensäure muss zuerst hinreichend tief in die Flüssigkeit eingedrungen sein und die Dichtigkeit der oberen Partien des Wassers sich hinreichend verändert haben, ehe die Schwere im Stande ist die Zähigkeit der Flüssigkeit zu überwinden und die schwerer gewordenen Partien des Wassers zum Sinken zu bringen. So lange letzteres nicht eingetreten ist, muss die oben ausgesprochene Möglichkeit der Bestimmung vorhanden sein. Und in der That zeigten die gleich anzuführenden Versuche, dass bei den Temperaturen von 10—14° C. beinahe während der zwei ersten Minuten der Vorgang der Verbreitung der Kohlensäure in reinem Wasser noch durch das Biot-Fourier'sche Gesetz dargestellt und die Constante D ermittelt werden kann.

1) a. a. O. p. 511.

2) a. a. O. p. 488—490.

3) a. a. O. p. 500 und 502.

Da der Verlauf des Versuches zu kurz ist, um von einem Beobachter verfolgt werden zu können, so hatte Hr. Assistent E. Oehler die Güte, die Ablesungen des Quecksilberstandes in der Maassröhre und die Notirung der Zeit zu übernehmen, während ich die Glasplatten übereinander schob und nachher durch das Emporschrauben des Gefässes mit Quecksilber¹⁾ die Kohlensäure in dem Apparate unter dem constanten Druck hielt. Ich habe auf diese Weise über 100 Versuche angestellt und aus jedem Versuche etwa 8—10 Werthe der Constante D berechnet. Ich führe hier nur die letzte, mit grösster Sorgfalt ausgeführte Versuchsreihe an. Sie besteht aus 9 Doppelversuchen und liefert 109 Werthe der Constante D .

Die Constante wurde nach der Formel:

$$(I) \quad D = \frac{\pi}{4\Omega^2} \left(\frac{v}{(1 + \alpha^{\theta}) A_{\theta}} \right)^2 \cdot \frac{1}{t}$$

berechnet.²⁾ Der Brigg'sche Logarithmus von $\frac{\pi}{4\Omega^2}$ ist:

für den Apparat Nr. I 0,49255—4

„ „ „ „ II 0,11863—4.

In der nachstehenden Tabelle bedeuten:

v bei dem Apparate Nr. I die Anzahl der Millimeter der Maassröhre. Um das Volumen auszudrücken, muss diese Grösse mit 0,05377 (log. 0,73057—2) multiplicirt werden. Bei dem Apparate Nr. II, wo die Maassröhre in zehntel Cubikcentimeter getheilt ist, bedeutet v das Volumen in Cubikcentimetern.

t die Zeit in Secunden seit Beginn des Versuches.³⁾

θ die Temperatur des Wassers.

A_{θ} den Absorptionscoëfficienten des Wassers nach Bunsen⁴⁾, berechnet aus der Formel: $A_{\theta} = 1,7967 - 0,07761 \cdot \theta + 0,0016424 \cdot \theta^2$.

1) Vgl. Taf. VI Fig. 1a und p. 487 a. a. O.

2) Ableitung a. a. O. p. 507.

3) Der Uebersichtlichkeit wegen habe ich sowohl die Stellung des Quecksilbers zu Anfang des Versuches als auch die Zeit $= 0$ gesetzt, und dem entsprechend sämtliche übrige Ablesungen umgerechnet.

4) Gasom. Meth. p. 162.

B den auf 0° reducirten Barometerstand.

θ' die Temperatur der Kohlensäure zu Anfang und zu Ende des Versuches.¹⁾

α den Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure nach Jolly²⁾ 0,003706.

D die zu bestimmende Constante. Ihre Dimension ist:

$$\frac{\text{Quadratcentimeter}}{\text{Secunde}}.$$

I. $\theta = 12,5$. $A_0 = 1,0832$. $B = 759,7$.

Apparat Nr. I.				Apparat Nr. II.			
v	t	θ'	$10^3 D$	v	t	θ'	$10^3 D$
25	18	13,1	2418	1,6	12,5	13,5	2054
31	28	—	2390	2,27	25,5	—	2027
35	37	—	2306	2,9	42,5	—	1985
39	48	—	2207	3,4	55,5	—	2089
45	63	—	2239	3,88	74,5	—	2027
52	82	—	2297	4,3	91,5	—	2027
63	111	13,2	2491	4,8	108,5	—	2130
—	—	—	—	5,1	120,5	13,8	2165

II. $\theta = 11,5$. $A_0 = 1,1214$. $B = 754,8$.

v	t	θ'	$10^3 D$	v	t	θ'	$10^3 D$
21	13	11,8	2226	2,03	15,5	12,2	2513
31	29	—	2277	3,08	37,5	—	2391
41	51	—	2162	3,63	54,5	—	2285
51	77	—	2216	3,88	63,5	—	2241
56	90	—	2286	4,43	84,5	—	2195
61	105	—	2325	5,03	104,5	12,3	2288

III. $\theta = 11,3$. $A_0 = 1,1308$. $B = 756,8$.

v	t	θ'	$10^3 D$	v	t	θ'	$10^3 D$
24,1	13,5	12,05	2771	1,9	18	12,3	1863
32,1	21,5	—	3087	2,45	30	—	1901
35,1	30,5	—	2602	3,1	45	—	1983
46,1	50,5	—	2711	3,6	54	—	2229
55,1	72,5	—	2697	4,1	70	—	2225
59,1	82,5	—	2727	4,4	86	—	2091
64,1	94,5	—	2801	4,9	101	—	2208
—	—	—	—	5,1	112	12,4	2157

1) Zur Berechnung wurde das arithmetische Mittel von diesen beiden Temperaturen benutzt. Wo nur eine Temperatur angegeben ist, war dieselbe während der Dauer des Versuches unverändert geblieben.

1) Pogg. Ann. Jubelbd.

IV. $\theta = 11,45$. $A_0 = 1,1234$. $B = 755,8$.

Apparat Nr. I.				Apparat Nr. II.			
v	t	θ'	$10^4 D$	v	t	θ'	$10^4 D$
24	16,5	12,5	2271	2,25	19	12,7	2501
31	25,5	—	2451	2,88	33	—	2359
37	38,5	—	2313	3,28	48	—	2104
49	67,5	—	2314	4,08	73	—	2140
54	81,5	—	2327	4,48	91	—	2070
59,5	97,5	—	2360	5,08	110	—	2202

V. $\theta = 11,7$. $A_0 = 1,1135$. $B = 754,8$.

v	t	θ'	$10^4 D$	v	t	θ'	$10^4 D$
21,5	13	12,85	2349	2,18	16	13,3	2825
28,5	23	—	2332	2,83	29	—	2627
39,5	45	—	2290	3,63	47	—	2667
44,5	58	—	2255	3,98	63	—	2391
49,5	72	—	2248	4,43	79	—	2363
54,5	84	—	2335	5,03	99	13,4	2431
59,5	100	—	2337	—	—	—	—

VI. $\theta = 12,3$. $A_0 = 1,0906$. $B = 753,2$.

v	t	θ'	$10^4 D$	v	t	θ'	$10^4 D$
21	15	13,4	2016	1,98	15,5	13,6	2501
32	31	—	2265	2,7	30,5	—	2363
36	39	—	2279	3,3	48,5	—	2220
45	64	—	2170	4,1	79,5	—	2091
50	81	—	2116	5,0	112,5	13,9	2197
56	97	—	2217	—	—	—	—
60	110	—	2244	—	—	—	—

VII. $\theta = 12,95$. $A_0 = 1,0671$. $B = 761,4$.

v	t	θ'	$10^4 D$	v	t	θ'	$10^4 D$
24	13,5	14	3044	1,87	13	14,3	2766
32	23,5	—	3108	2,77	31	—	2545
42	44,5	—	2828	3,37	50	—	2336
48	61,5	—	2672	4,07	71	—	2399
51	87,5	—	2649	4,37	82	—	2395
61	100,5	—	2641	5,07	105	14,4	2517

VIII. $\theta = 12,5$. $A_0 = 1,0832$. $B = 763,7$.

v	t	θ'	$10^4 D$	v	t	θ'	$10^4 D$
—	—	—	—	2,3	23	13,3	2312
—	—	—	—	2,85	36	—	2268
—	—	—	—	3,48	53	—	2296
—	—	—	—	4,1	77	—	2194
—	—	—	—	4,6	93	—	2287
—	—	—	—	5,4	120	13,4	2442

$$\theta = 12,55. \quad A_0 = 1,0813. \quad B = 759,7.$$

Apparat Nr. I.				Apparat Nr. II.			
v	t	θ'	$10^8 D$	v	t	θ'	$10^8 D$
22,7	13	13	2773	2,02	16	13,3	2571
32,4	25	—	2938	2,72	28	—	2664
42,2	43	—	2897	3,32	48	—	2315
48,2	58	—	2802	3,82	61	—	2412
55,2	78	—	2733	4,22	76	—	2363
61,2	94	—	2788	4,92	101	13,5	2438

Es ist mir nicht gelungen, die Schwankungen des Werthes der Constante D in engere Grenzen zu bringen. Ich bestimmte aber die untere Grenze des Werthes auf folgende Weise. Die Formel (I), nach welcher D berechnet wird, setzt voraus, dass man im Apparate ganz reine Kohlensäure hat. Enthält das Gas aber Spuren von Luft, so muss der Versuch nach der Formel:

$$(II) \quad D = \frac{\pi}{4\Omega^2} \left(\frac{v}{(1 + \alpha \theta') A_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{b - o - w}{b - o - w - h} \right)^2$$

berechnet werden, wo b den Barometerstand, o den Olivenöldruck, w den Wasserdampfdruck und h den Partialdruck der Luft im Apparate bedeuten. Ist $h=0$, so geht die Formel (II) in (I) über. Hat man deshalb unreine Kohlensäure und rechnet nach der Formel (I), so wird der Werth von D kleiner ausfallen, als er in Wirklichkeit ist. Um den Werth, welchen D in dem letzteren Falle erhält, zu bestimmen, füllte ich die Apparate mit reiner Kohlensäure und liess dann eine bestimmte Menge Luft blasenweise in die Apparate eintreten.

Versuch I.

In den Apparat Nr. I sind 10 Blasen Luft (etwa 1,48 ccm) eingelassen worden; in den Apparat Nr. II ebenfalls 10 Blasen (etwa 2,85 ccm). Versuch mit Nr. I ist etwa $\frac{3}{4}$ Stunde nach dem Lufteinlassen angestellt, Versuch mit Nr. II etwa nach $\frac{1}{4}$ Stunde.

Apparat I.	$10^8 D =$	2103	2275	2196	2325	2337
„ II.	$10^8 D =$	2103	1957	1943	1954	1953
						2094

Versuch II. 30 Blasen eingelassen.

Apparat I. $10^3 D = 2006$ 2113 2107 2142 2154 2520„ II. $10^3 D = 1810$ 1648 2029 1825 1764 1856

Versuch III. 45 Blasen eingelassen.

App. II. $10^3 D = 1545$ 1625 1514 1419 1590 1574 1684

Versuch IV. 100 Blasen eingelassen.

Apparat I. $10^3 D = 1562$ 1534 1505 1533 1559 1650

Aus diesen Versuchen folgt, dass alle Werthe von D , welche kleiner sind als 0,000022 sicher falsch sind.

Beim ersten Anblick scheint es auffallend, dass das Beimengen von Luft, wenn man den Versuch nach der Formel (I) berechnet, bloss den Werth von D afficirt, nicht aber den Verlauf des Versuches. Der Grund dafür liegt aber in dem relativ grossen Werthe der Constante der freien Diffusion für Kohlensäure-Luft, die nach Loschmidt $0,142 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$ beträgt, wodurch die Zusammensetzung des Gases an der Oberfläche der Flüssigkeit während der kurzen Dauer des Versuches bei dem grossen Inhalte des Apparates durch Absorption nicht merklich geändert werden kann. Aus diesem Grunde hat auch der Umstand, ob das Wasser im Cylinder vollständig von Luft befreit ist oder nicht, auf den Verlauf des Versuches keinen Einfluss.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass man mit meiner Methode die Constante D in jeder Flüssigkeit bestimmen kann und zwar ohne Rücksicht darauf, ob die störende Wirkung der Schwere eintritt oder nicht. Diese Untersuchung drängt nun zur Erledigung einer ganzen Reihe neuer Probleme. Ich will hier einige derselben, deren Lösung mich gegenwärtig beschäftigt, anführen.

Zuerst ist zu vermuthen, dass die Constante der Verbreitung der Kohlensäure in einer Flüssigkeit von der Temperatur der letzteren abhängig ist. Die Bestimmung dieser Abhängigkeit ist sehr schwierig und wird noch eine weitere Vervollkommnung der Methode erfordern.

Zweitens muss ermittelt werden, ob beide Constanten S und D nicht in einer functionellen Beziehung zu einander stehen. Diese Frage wird leicht zu beantworten sein, da sich durch Mengen der Kohlensäure mit einem gar nicht oder nur wenig absorbirbaren Gase der Druck der Kohlensäure auf die Flüssigkeit und dem entsprechend der Sättigungscoefficient beliebig ändern lassen.

Die dritte und wichtigste Frage, zu deren Lösung ich schon vor Jahresfrist eine grosse Anzahl von Vorversuche ausgeführt habe, bezieht sich darauf, ob der Werth der Constante D im Wasser sich ändert oder nicht, wenn man irgend einen Körper im letzteren auflöst. Die bis jetzt von mir in dieser Richtung angestellten Orientierungsversuche sind nicht der Art, um gleich publicirt zu werden und die Sache erfordert noch umfangreiche Untersuchungen und vor allem zahlreiche exacte Messungen. Um aber mir die Priorität der Entdeckung für jeden Fall zu sichern, erlaube ich mir schon hier mitzutheilen, dass in dem erwähnten Falle der Werth der Constante D abnimmt (besonders stark in Lösungen von Glycerin im Wasser)¹⁾, und dass ferner eine Beziehung zwischen dem Werthe der Constante D und der Zähigkeit der Lösung zu existiren scheint. Diesem Gegenstande wird meine nächste Mittheilung gewidmet sein.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg, März 1878.

Nachschrift.

In Nr. IX des Anzeigers der Wiener Academie (Sitzung vom 21. März d. J.), welche in Strassburg am 24. April im Buchhandel erschien, theilt Hr. Stefan mit, die Constante der Verbreitung der Kohlensäure im Wasser ermittelt zu haben. Da er indessen ihren numerischen

1) Vgl. auch a. a. O. p. 510 Versuche mit Glycerinlösungen und den Werth von D bei einer Kochsalzlösung. Bei dieser Gelegenheit muss ich ausdrücklich betonen, dass die dort beschriebenen Versuche nicht mit chemisch reinem Chlornatrium, sondern mit käuflichem ungereinigtem Kochsalz, dessen Lösung nur einmal durch Papier filtrirt wurde, angestellt waren.

Werth nicht angibt und sich mit dem Ausdruck, sie sei „nahe so gross“ wie die Diffusionsconstante des Chlorkaliums¹⁾ im Wasser begnügt, so reicht diese Angabe nicht aus, um seine Bestimmungen mit meinen obigen zu vergleichen. — 29. April 1878.

VIII. *Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande; von Dr. G. Brügelmann.*

(Zweite Abhandlung.)

Im Verlaufe meiner weiteren Untersuchungen bin ich zur Darstellung grösserer Strontian- und Barytkrystalle, als früher²⁾, sowie zur Ermittlung mehrerer krystallographischer Eigenschaften und des specifischen Gewichtes und specifischen Volumens der drei Oxyde gelangt.

I. Darstellung grösserer Strontian- und Baryt-Krystalle. Bei SrO und BaO sowohl wie auch beim CaO ist man nach meinen zahlreichen Versuchen an die Zersetzung einer nur kleinen Menge der entsprechenden salpetersauren Salze auf einmal gebunden, wenn man die unter den obwaltenden Verhältnissen grösstmöglichen Krystalle erhalten will. Beim Kalk sind dies die bereits früher als passend zur Zersetzung im Porzellantiegel an-

1) Diese Constante ist meines Wissens nie direct bestimmt worden. Aus den Versuchen Beilstein's (Liebig Ann. XCIX p. 196) weiss man nur, dass das Chlorkalium etwa 1,2 mal schneller im Wasser diffundirt, als das Chlornatrium (vgl. auch Marignac: Recherches sur la diffusion simultané de quelques sels p. 33). Die Constante des Chlornatriums beträgt nach den neuesten Bestimmungen von Johannisjanz (Wied. Ann. II. p. 48) im Mittel $0,459 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tage}}$ oder $0,0000058 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$. Danach wäre die Constante des Chlorkaliums $0,0000064 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$, also eine Zahl, die noch nicht ein Drittel der von mir oben angegebenen Zahlen ausmacht.

2) Vgl. Wied. Ann. II. p. 466.