

Wasserbade geschüttelt. Die Temperatur wurde auf 18° C mit einer Genauigkeit von $0,05^{\circ}$ gehalten, und zwar durch eine zweifache Regulation, nämlich einen großen Toluol-Gasregulator für die Heizung und einen Toluol-Wasserregulator (in OSTWALD-LUTHER²²) angegeben), der eine Kühlung des Wasserbades durch kaltes Leitungswasser regulierte, da während eines großen Teiles des Tages die Zimmertemperatur höher als 18° war.

Messung der Leitfähigkeit.

Die Messung geschah mit Hilfe einer KOHLRAUSCH-Brücke durch Bestimmung des Tonminimums mit dem Telephon. Die dabei verwendeten Abänderungen der Schaltung seien in folgendem beschrieben.

Als Wechselstromquelle wurde wegen seiner Unzuverlässigkeit und des störenden Geräusches kein Induktorium, sondern eine einfache Glimmlampenschaltung verwendet. (Für die Unterstützung beim Aufstellen dieses Schaltungsschemas bin ich Herrn Privatdozent Dr. Ing. BÜGE vom Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau zu großem Dank verpflichtet.)

Parallel zu einer Glimmlampe Gl, deren im Gewinde befindlicher Vorschaltwiderstand entfernt worden war, wurde ein Kondensator K von etwa $0,5$ Mikrofarad geschaltet. Nach Zwischenschaltung einer Verstärkerröhre R (Tel. R. E. 352), die als durch verschiedene starke Heizung variabler Widerstand diente, wurde die Glimmlampe an das Gleichstrom-Stadtnetz von 220 Volt angeschlossen. Durch Variation des Kondensators oder der Röhrenheizung konnte eine beliebige Schwingungszahl der Kondensatorentladungen durch die Glimmlampe erreicht werden. Die Koppelung an die Brücke geschah mittels eines Induktionsapparats, dessen sekundäre Spule S_2 in den Glimmlampenkreis, die primäre S_1 in den Brückenkreis geschaltet wurde.

Zur Verstärkung diente ein Zweiröhren-Niederfrequenzverstärker V (Siemens-Halske R f v l), dessen Gitterspannung mit dem 0-Pol verbunden war. Zur Ausgleichung der Blindkapazitäten in den Brückenweigen, die für ein gutes Tonminimum äußerst störend sein können, wurden parallel zu dem Vergleichswiderstandskasten R ein Drehkondensator C_1 von 1000 cm und parallel zu dem Widerstandsgefäß W ein Blockkondensator C_2 von

²²) OSTWALD-LUTHER. Phys.-Chem. Messungen. 4. Aufl. S. 132.

1000 cm geschaltet. Durch kleine Veränderungen dieser Ausgleichskapazitäten konnte ein äußerst scharfes Tonminimum erreicht werden. Fig. 1 zeigt ein Schaltungsschema dieser Leitfähigkeitsapparatur.

Schema der Leitfähigkeitsbestimmung.

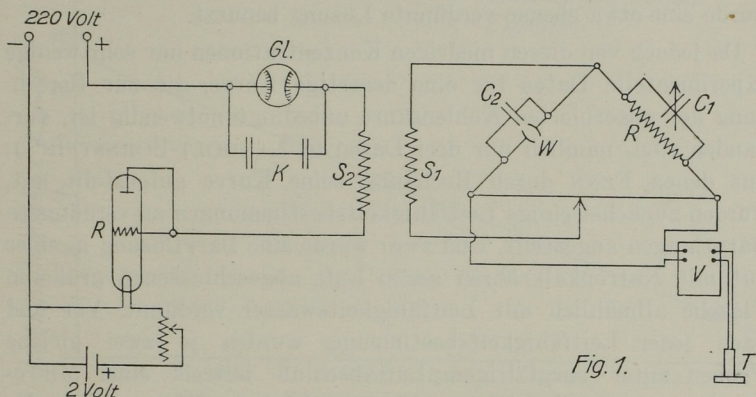


Fig. 1.

Die zur Absorption benutzte Barytlauge wurde in einer größeren, gut ausparaffinierten Vorratsflasche aufbewahrt. Sie wurde aus analysenreinem Bariumhydrat und Leitfähigkeitswasser hergestellt. Durch Einleiten von ein wenig gut gewaschener Kohlen-säure wurde sie mit Bariumkarbonat gesättigt. Durch Sauerstoff-überdruck konnte aus der Vorratsflasche eine Normalpipette ge-füllt werden, deren Inhalt dann sorgfältig in das Leitfähigkeits-gefäß gelassen wurde. Es wurden bei den Versuchen immer 3 cm Barytlauge verwendet.

Da die Widerstandsänderung einer Barytlauge nicht linear mit der Konzentrationsänderung verläuft, und da die Genauigkeit der Ablesung am größten ist bei großen Widerstandsänderungen, können für eine Mikro-Kohlensäuremessung durch Leitfähigkeit nur solche Barytkonzentrationen benutzt werden, die bei einem gegebenen Konzentrationswechsel einen möglichst großen Wider-standswechsel ergeben. Die von CAIN und MAXWELL²³⁾ aufgestellte Widerstandskonzentrationskurve von $Ba(OH)_2$ beginnt etwa bei einer Konzentration von 0,1 n steil zu werden, und zwar wächst die Steilheit mit der Verdünnung, das heißt mit zunehmender Ver-

²³⁾ CAIN-MAXWELL. S. o.

dünnung nimmt bei einem gleich groß bleibenden Konzentrationswechsel die Änderung des Widerstandes beträchtlich zu. Von SPOEHR und MC. GEE²⁴⁾ wurden daher Konzentrationen von 0,1 bis 0,9 n benutzt. RAYMOND und WINEGARDEN²⁵⁾ gebrauchten eine Konzentration von 0,065 bis 0,12 n, und FENN²⁶⁾ schließlich eine solche von etwa 0,012 n. In den vorliegenden Bestimmungen wurde eine etwa ebenso verdünnte Lösung benutzt.

Da jedoch von diesen niedrigen Konzentrationen nur sehr wenige experimentelle Daten für eine derartige Kurve, die zur Berechnung der absorbierten Kohlensäure unbedingt notwendig ist, vorhanden sind, nämlich nur drei Daten in LANDOLT-BÖRNSTEIN²⁷⁾, aus denen FENN durch Rechnung seine Kurve aufgestellt hat, wurden zunächst einige Leitfähigkeitsbestimmungen an verdünnten Barytlaugen angestellt. Und zwar wurde eine Barytlösung in einer gut mit Natronkalkröhren gegen Luft abgeschlossenen größeren Flasche allmählich mit Leitfähigkeitswasser verdünnt. Vor und nach jeder Leitfähigkeitsbestimmung wurden je zwei gleiche Proben unter sorgfältigem Luftabschluß mittels einer Mikrobürette mit n 50 HCl titriert. Die so gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Spezifische Leitfähigkeit verschiedener $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Konzentrationen.

n	$\kappa \cdot 10^{-4}$
0,0124	25,41
0,0109	22,46
0,00968	20,07
0,00809	17,33
0,00685	14,45
0,00576	12,25
0,00495	10,64

Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen $18,40^\circ \text{C}$ und nicht $18,00$, wie sich leider erst hinterher bei Vergleichung des benutzten Thermometers mit einem Normalthermometer ergab. Die Werte sind daher alle etwas zu hoch. Verbindet man nun die im LANDOLT-

²⁴⁾ SPOEHR u. MC. GEE. S. o.

²⁵⁾ RAYMOND u. WINEGARDEN. S. o.

²⁶⁾ FENN. S. o.

²⁷⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN. Phys. Chem. Tab. 1. Erg.-Bd. S. 603.