

Über die Stärke der bei höherem Druck hergestellten wäßrigen Kohlensäure.

(Aus dem Telegraphen-Versuchsamt

Von **Otto Hähnel** in Berlin.

Mit 1 Textfigur.

Die unterirdischen Telegraphen- und Fernsprechkabel, welche die Oberleitungen in immer ausgedehnterem Maße verdrängen, haben sich bisher durchaus nicht als so widerstandsfähig erwiesen, wie früher allgemein angenommen worden ist. Es sind Fälle bekannt geworden, in denen der Bleimantel eines Kabels schon nach vier Wochen zerfressen und das Kabel infolgedessen unbrauchbar geworden ist. Verschiedentlich konnten abirrende, elektrische Ströme als Ursache der Zerstörung festgestellt werden; in vielen anderen Fällen aber waren solche Ströme vollständig ausgeschlossen. Die äußeren Umstände sowie das Vorkommen von Bleicarbonat an den zerstörten Stellen des Kabelmantels wiesen vielmehr darauf hin, daß freie Kohlensäure ein wesentlicher Faktor, wenn nicht gar die alleinige Ursache der Zerstörung gewesen ist. Man ist leicht geneigt, der Kohlensäure die Fähigkeit zu so gründlichen Zersetzungen von vornherein abzusprechen; denn die in der chemischen Literatur verzeichneten Angaben über die Stärke der wäßrigen Kohlensäure stimmen fast alle darin überein, daß die Lösung von Kohlendioxyd in Wasser die Eigenschaft einer nur sehr schwachen Säure hat. Kohlensäure soll danach nur sehr wenig dissoziiert und nicht merklich schwächer als Essigsäure sein.

Diese Angaben stehen allerdings im Gegensatz zu der an die Wirkung starker Säuren erinnernden Fähigkeit der bei höheren Drucken hergestellten, konzentrierten, wäßrigen Kohlensäure, Metalle wie Zink, Eisen, Magnesium, z. T. unter Wasserstoffentwicklung aufzulösen. Auch die stark zersetzende Wirkung, welche die Kohlensäure nach STREMMER¹, ENDELL² und dem Verfasser³ auf die schwer zersetzlichen Feldspäte und feldspathaltigen Gesteine ausübt, ist schwer mit diesen Angaben in Einklang zu bringen. Aus dem Feldspat werden durch Kohlensäure die an Kieselsäure festgebundenen Alkalien, der Kalk und das zweiwertige Eisen herausgelöst, während das zurückbleibende Aluminiumoxyd und die Kieselsäure sich unter Wasseraufnahme zu Kaolinit verbinden. Die angeblich geringe Stärke der Kohlensäure erscheint um so bemerkenswerter, als die Kohlensäure nächst der Kieselsäure die einzige in der Natur weitverbreitete und in größeren Mengen auftretende freie

¹ Fortschritte der Mineralogie, Krist. u. Petrogr. 2. 117. 1912.

² N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXI. 1. 1910.

³ Journ. f. prakt. Chemie. N. F. 78. 280. 1908.

Säure ist, die zur Erklärung der chemischen Zersetzung bezw. der Neubildung von Gesteinen herangezogen werden kann.

Die bisher vorliegenden Angaben über die Konzentration der unter höherem Druck gesättigten Lösungen von Kohlendioxyd in Wasser sowohl wie die Angaben über die elektrolytische Leitfähigkeit solcher bei höherem Druck mit Kohlendioxyd gesättigten wäßrigen Lösungen, die ja ein Maß für die Stärke der Säure abgeben, sind unvollständig. Es lag daher im Interesse nicht nur der chemischen, sondern besonders auch der geologischen Forschung, diese Angaben nachzuprüfen bezw. zu ergänzen.

Löslichkeit von Kohlendioxyd in Wasser.

Über die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser bei Drucken oberhalb einer Atmosphäre sind im Jahre 1867 von KHANIKOF und LOUGHEINE¹ und 1883 von S. v. WROBLEWSKI² Untersuchungen ausgeführt worden. Die Untersuchungsergebnisse der beiden ersteren sind ziemlich wertlos, da sie sich nur auf Drucke unterhalb vier Atmosphären beziehen. Dagegen geben die von v. WROBLEWSKI bei 0° und 12,43° C ausgeführten Bestimmungen verhältnismäßig guten Aufschluß über die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser bei höheren Drucken. Aber auch sie sind unzureichend, da sie sich nur auf Drucke bis zu 30 Atm. beschränken. Die WROBLEWSKI'sche Methode ist sehr zeitraubend und mühselig. Sie besteht darin, daß in einer Endiometerröhre eine Wassermenge von 0,07 bezw. 0,14 cm³ mit 31,5242 cm³ bezw. 33,0409 cm³ CO₂ zusammengebracht und die Menge des nach dem Schütteln der Endiometerröhre (500 Schwingungen) vom Wasser nicht absorbierten CO₂-Gases bestimmt wird. WROBLEWSKI hebt selbst hervor, daß seiner Methode viele Mängel anhaften. So sind z. B. nur die Resultate zuverlässig, welche erhalten werden, wenn die Versuche mit einer und derselben Flüssigkeitsmenge bei den niedrigsten Drucken angefangen und bis zu den höchsten fortgeführt, nachher in umgekehrter Ordnung wiederholt, dieselben Absorptionszahlen liefern. Nimmt man zum Versuch eine wesentlich größere Wassermenge als die oben angegebene, so dauert der Versuch außerordentlich lange, und es besteht nach WROBLEWSKI die Gefahr, daß die Flüssigkeit übersättigt wird. Ist die Flüssigkeitsmenge dagegen zu klein, so werden die Versuchsfehler sehr groß.

Den Löslichkeitsbestimmungen der vorliegenden Arbeit ist daher ein anderes Verfahren zugrunde gelegt worden. In einem etwa 1½ l fassenden Autoklaven wurde eine größere Wassermenge mit Kohlendioxyd gesättigt. Dieser wäßrigen Kohlensäure wurden für jeden Versuch etwa 75—100 cm³ Flüssigkeit entnommen, nachdem zuvor der Druck, unter dem die Kohlensäure stand, gemessen

¹ KHANIKOF et LOUGHEINE, Ann. d. chim. et de phys. 11. 412. 1867.

² S. v. WROBLEWSKI, Ann. d. Phys. u. Chem. 18. 290. 1883.

worden war. Nach der Entnahme unter Atmosphärendruck gebracht, gab die bei höherem Druck gesättigte, wäßrige Kohlensäure ihren Überschuß an Kohlendioxyd ab, der im Endiometer aufgefangen und direkt gemessen wurde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

P	S_0	S_{12}	S_{15}	$S_0 P$	$S_{12} P$	$S_{15} P$	C_0	C_{12}	C_{15}
1	1,80	1,09	1,00	1,800	1,086	1,000	0,35	0,21	0,20
5	8,71	5,15	4,59	1,742	1,030	0,920	1,71	1,01	0,90
10	15,89	9,65	8,39	1,589	0,965	0,839	3,12	1,90	1,65
15	21,82	13,63	11,85	1,455	0,909	0,790	4,28	2,68	2,33
20	26,53	17,11	15,21	1,326	0,855	0,761	5,21	3,36	2,99
25	30,16	20,34	17,64	1,218	0,812	0,756	5,98	3,99	3,47
30	33,65	23,25	20,31	1,122	0,775	0,677	6,61	4,57	3,99
35	36,73	—	22,52	1,050	—	0,643	7,21	—	4,42
38	37,87	—	—	0,997	—	—	7,44	—	—
40	—	—	24,44	—	—	0,611	—	—	4,79
45	—	—	25,59	—	—	0,569	—	—	5,03
50	—	—	27,06	—	—	0,541	—	—	5,31
52	—	—	27,67	—	—	0,532	—	—	5,44

Der Übersichtlichkeit wegen sind die von v. WROBLEWSKI für die Löslichkeit des Kohlendioxydes in Wasser bei 12,43° C ermittelten Werte in die Tabelle mitaufgenommen. In der Tabelle bedeuten P den Druck in Atmosphären, S_0 , S_{12} und S_{15} die Sättigungskoeffizienten bei 0°, 12,43° und 15° C, das sind die von einem Volumen Wasser aufgenommenen Volumina Kohlendioxyd, bezogen auf 0° C und 760 mm, und C_0 , C_{12} und C_{15} die Konzentrationen der wäßrigen Kohlensäure in Gewichtsprozenten.

Die in der Tabelle für einen Druck von einer Atmosphäre angegebenen Werte entstammen den Angaben BUNSEN'S. KILANKOF und LOUGUINE hatten gefunden, daß bei gleichbleibender Temperatur der Sättigungskoeffizient etwas schneller wächst als der Druck. WROBLEWSKI war dagegen zu dem Ergebnis gelangt, daß bei konstant bleibender Temperatur der Sättigungskoeffizient bei weitem langsamer zunimmt als der Druck und sich einem Grenzwert nähert. Wie die vorliegende Arbeit ergeben hat, wächst in der Tat der Sättigungskoeffizient langsamer als der Druck.

Das Verhältnis von Sättigungskoeffizient zu Druck wird mit steigendem Druck immer kleiner. Und zwar nimmt der Wert dieses Verhältnisses (S/P) bei konstant bleibender Temperatur von 15° C mit der Steigerung des Druckes von 1 auf 52 Atm. (Verflüssigungsdruck) ab, von 1 auf 0,532; bei 0° geht er, bei einer Drucksteigerung von 1 auf 38 Atm. (Verflüssigungsdruck) zurück von

1,8 auf 0,997. Das HENRY'sche Gesetz, nach welchem die Menge des absorbierten Gases dem Drucke proportional ist, hat also für Wasser und Kohlendioxyd keine Gültigkeit.

Apparatur und Arbeitsweise.

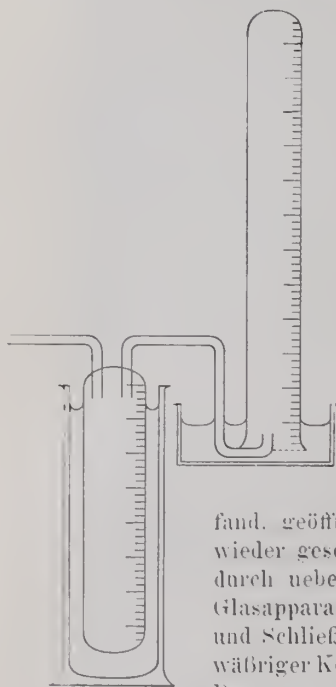
Die obigen Löslichkeitsbestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt. In einem etwa $1\frac{1}{2}$ l Rauminhalt messenden Autoklaven, der innen mit Glas ausgekleidet war, wurde 1 l destilliertes Wasser mit Kohlensäure unter Druck gesättigt. Es geschah dies durch Hinüberleiten von Kohlendioxyd aus einer angeschlossenen Kohlensäure-

Bombe in den Autoklaven vermittels eines durch seinen Deckel hindurchgehenden und bis auf seinen Boden hinabreichenden Kupferrohres. Die verdrängte Luft fand durch ein zweites, kürzeres Rohr im Deckel des Autoklaven Abzug ins Freie. Die Verbindung zwischen Stahlzylinder und Autoklav blieb etwa 6 Stunden bestehen, während welcher Zeit der Autoklav mehrmals geschüttelt wurde, um das darin befindliche Wasser mit dem Kohlendioxyd der besseren Lösung wegen in innige Berührung zu bringen.

Nach vollständiger Absorption wurde die Kohlendioxydflasche abgenommen und das Ventil des Autoklaven, das sich am äußeren Ende des bis auf den Boden des Autoklaven hinabführenden Rohres be-

fund, geöffnet, bis Wasser herausströmte, und darauf wieder geschlossen. Alsdann wurde an das Ventil die durch nebenstehende Figur zur Darstellung gebrachte Glasapparatur angeschlossen. Beim abermaligen Öffnen und Schließen des Ventiles strömte eine gewisse Menge wäßriger Kohlensäure in den graduierten Glaszylinder a. Das von der wäßrigen Kohlensäure abgegebene

Volumen gasförmigen Kohlendioxyds — in a gelangte die Kohlensäure unter Atmosphärendruck — wurde im Zylinder b über Wasser, das bei 15° mit Kohlendioxyd gesättigt war, aufgefangen. Die gesamte Apparatur wurde während des Versuches konstant bei 15° C gehalten. Nachdem die im Zylinder a befindliche Flüssigkeit zwecks Abgabe von Kohlendioxyd geschüttelt worden war, wurde die Apparatur eine Stunde stehen gelassen und danach die Menge Wasser in a und die Menge des in b aufgefangenen Kohlendioxydgases bestimmt. $b + a$ ergab dann das von a cem Wasser bei dem Versuchsdruck aufgenommene Volumen Kohlendioxydgas; das von a cem Wasser im Glaszylinder a festgehaltene Volumen Kohlendioxyd beträgt bekanntlich bei 15° und 1 Atm. Druck a cem.



Elektrolytische Leitfähigkeit der wäßrigen Kohlensäure.

Die Stärke, d. h. die elektrolytische Dissoziation der Säuren entspricht ungefähr ihrer Leitfähigkeit in äquivalenten Konzentrationen. Über die Leitfähigkeit der Kohlensäure verschiedenen Konzentrationen, d. h. der bei verschiedenen Drucken mit Kohlendioxyd gesättigten, wäßrigen Lösungen, sind im Jahre 1884 von E. PFEIFFER¹ Untersuchungen ausgeführt worden. Pfeiffer hat nur die Ergebnisse von Leitfähigkeitsbestimmungen an wäßrigen Kohlensäurelösungen unter Drucken zwischen 1 und 16 Atm. bei 0° C, bzw. zwischen 1 und 25 Atm. bei 12,15° C veröffentlicht. Er gibt zwar an, im Besitze von Zahlen zu sein, die sich auf höhere Drücke beziehen, beschränkt sich aber in dieser Veröffentlichung auf die angegebenen, da den übrigen gewisse Unsicherheiten anhaften. Nach den Wroblewski'schen Angaben bildet sich nämlich unter einem Druck von 25—30 Atm. bei plötzlicher Expansion das feste Hydrat $C'O_2 + 8H_2O$. Die Bildung dieses Hydrates war nach Pfeiffer die Ursache für die Unsicherheit der von ihm für Drücke oberhalb 16 bzw. 25 Atm. gefundenen Werte. In der vorliegenden Arbeit sind Löslichkeitsbestimmungen an wäßriger Kohlensäure aller Konzentrationen, wie sie bei 0° und 15° C unter allen zwischen 1 Atm. und den bezüglichen Verflüssigungsdrucken (38 Atm. bzw. 52 Atm.) liegenden Drucken beständig sind, angeführt worden. Bei diesen Bestimmungen sind keine störenden Einflüsse von der Art wie bei den Pfeiffer'schen beobachtet worden, und es ist durch sie bewiesen, daß die Löslichkeitskurve des Kohlendioxyds in Wasser bis zum Verflüssigungsdruck stetig verläuft und kein Maximum besitzt, wie vielfach angenommen wurde. Die Meßmethode war die bekannte nach Kohlrausch bzw. Wheatstone mit Telephon und Rollbrücke. Das Meßgefäß stand während der Versuche im Autoklaven, durch dessen Deckel zwei isolierte Leitungen geführt waren. Der Autoklav selbst stand im Thermostaten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In der Tabelle bedeutet P den Druck, C die Konzentration der Kohlensäure und λ die Leitfähigkeit, bezogen auf die Einheit $cm^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$.

Nach diesen Ergebnissen müßte die Kohlensäure allerdings zu den schwächsten bekannten Säuren gerechnet werden. Eine 2,99%ige Kohlensäure, wie sie bei 15° C unter 20 Atm. beständig ist, besitzt nur eine etwa halb so große elektrische Leitfähigkeit wie 0,3%ige Essigsäure, deren Leitfähigkeit genau $3,18 \cdot 10^4$ beträgt. Die eingangs erwähnten, an die starken Mineralsäuren erinnernden Eigenschaften der wäßrigen Kohlensäure finden also zunächst keine Erklärung. Trotz der entgegenstehenden Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschung ist von einigen geologisch arbeitenden Chemikern dennoch seit längerer Zeit die Ansicht ver-

¹ Ann. d. Phys. u. Chem. 23. 643. 1884.

Tabelle 2

P	C_0	$10^4 \lambda_0$	C_{15}	$10^4 \lambda_{15}$
1	0,35	0,140	0,20	0,4055
5	1,71	0,667	0,90	0,789
10	3,12	0,919	1,65	1,088
15	4,28	1,063	2,33	1,339
20	5,21	1,186	2,99	1,515
25	5,98	1,250	3,47	1,678
30	6,61	1,282	3,99	1,764
35	7,21	1,318	4,42	1,831
38	7,44	1,326	—	1,882
40	—	—	4,79	1,911
45	—	—	5,03	1,940
50	—	—	5,31	1,971
52	—	—	5,44	1,983

treten worden, daß die Kohlensäure sehr wohl eine starke Säure sei, daß sie aber schwach erschiene, weil von dem im Wasser gelösten Kohlendioxyd nur ein kleiner Teil hydratisiert, d. h. als H_2CO_3 vorhanden sei. Diese bisher ganz willkürlich gemachte Annahme hat durch die Ergebnisse neuerer physikalisch-chemischer Forschungen ihre Berechtigung erlangt.

Neutralisiert man Kohlensäure mit Lange, so bildet zunächst nur ein geringer Betrag der Kohlensäure mit der Lange Carbonat, und erst, wenn alles hydratisiertes Kohlendioxyd verbraucht ist, kann sich neues Kohlendioxyd hydratisieren und mit einer weiteren Menge Lange reagieren. Diese beiden Vorgänge konnten bisher nur deshalb nicht voneinander getrennt verfolgt werden, weil die Nachhydratation ziemlich schnell verläuft. Durch Anfündung einiger die Nachhydratation verlangsamerer Reagenzien — es sind dies Stoffe aus der Klasse der Phenole — ist es THIEL¹ und SRO-NECKER² gelungen, in einer 0,0085 m.n., d. h. 0,038 %igen Kohlendioxydlösung den bei 4° C vorhandenen Betrag an hydratisierter Kohlensäure zu bestimmen. Nur 0,56 % der gesamten Kohlendioxydmenge wurden als H_2CO_3 vorgefunden, der ganze übrige Teil, also 99,44 % war als freies Anhydrid gelöst.

Nimmt man nun an, daß das Verhältnis der hydratisierten Menge Kohlensäure zur Gesamtmenge des gelösten Kohlendioxyds auch in konzentrierteren Lösungen, also unter höheren Drucken, das gleiche ist wie in der 0,0085 m.n.-Lösung, nämlich 0,56 : 100 — es ist dies allerdings noch experimentell nachzuprüfen —, so

¹ Chem. Ber. 47. 945. (1914.)

² Inang.-Diss. Marburg 1916.

ergeben sich aus den obigen für die Leitfähigkeit ermittelten Werte die Leitfähigkeiten bezogen auf hydratisierte Kohlensäure, indem in der Tabelle 2 für die unter C_0 und C_{15} angegebenen Konzentrationen die 200sten Teile eingesetzt werden. Die so berichtigte Tabelle zeigt, daß die Kohlensäure eine sehr viel stärkere Säure ist, als es den Anschein hat. Um sie mit anderen Säuren vergleichen zu können, sind in der Tabelle 3 die elektrolytischen Leitvermögen wäßriger Kohlendioxydlösungen, wie sie unter 1 Atm., 25 Atm. und 52 Atm. (bei 15^0 C) beständig sind, unter Zugrundelegung ihres Prozentgehaltes an hydratisierter Kohlensäure mit einigen, den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommenen Angaben über das elektrische Leitvermögen von verd. Essigsäure, verd. Ameisensäure und verd. Schwefelsäure zusammengestellt.

Tabelle 3

Druck in Atm.	Prozent- gehalt	Leitvermögen der Kohlensäure $10^4 \cdot \lambda_{15}$	Leitvermögen der Essigsäure $10^4 \cdot \lambda_{18}$	Leitvermögen der Ameisensäure $10^4 \cdot \lambda_{15}$	Leitvermögen der Schwefelsäure $10^4 \cdot \lambda_{15}$
1	0,001	0,40	—	—	—
25	0,017	1,68	—	—	—
52	0,027	1,98	—	—	—
1	0,30	—	3,18	—	—
1	4,94	—	—	55,0	—
1	5,00	—	—	—	2085,0

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, ist der Gehalt an hydratisierter Kohlensäure in einer unter dem höchsten, überhaupt möglichen Kohlendioxid-Druck hergestellten, wäßrigen Lösung (52 Atm. bei 15^0 C) nur sehr gering, er beträgt 0,027 %. Die elektrolytische Leitfähigkeit einer solchen Lösung, bezogen auf den Gehalt an hydratisierter Kohlensäure, ist aber verhältnismäßig groß. Sie beträgt $1,98 \cdot 10^4$. Damit übertrifft die hydratisierte Kohlensäure an Leitfähigkeit die Ameisensäure gleicher Konzentration nicht unbeträchtlich.

Die Dissoziationskonstante der wäßrigen Kohlensäure.

Die Stärke einer Säure wird bekanntlich durch die Dissoziationskonstante K angegeben, das ist das Verhältnis der Anionen- und Kationenkonzentration einerseits zur Konzentration der ungespaltenen Moleküle andererseits. In der wäßrigen Kohlensäurelösung bilden nun sowohl die elektrisch indifferenten CO_2 -Moleküle wie die H_2CO_3 -Moleküle den ungespaltenen Anteil. Beide verhalten sich ganz gleich. Bei der Aufstellung der Dissoziationskonstante darf

man aber nur die Menge der vorhandenen H_2CO_3 -Moleküle berücksichtigt werden, nicht aber auch die der CO_2 -Moleküle, wie es WALKER und CORMACK¹ und MICHAELIS und RONA² getan haben. Die ersteren fanden für K $3,04 \cdot 10^{-7}$, die letzteren $4,4 \cdot 10^{-7}$. Es ist das Verdienst THIEL's und STROHECKER's, den Fehler in der Berechnung von K zuerst erkannt und die wahre Dissoziationskonstante ermittelt zu haben. Nach ihnen besitzt die Dissoziationskonstante den Wert $4,4 \cdot 10^{-4}$, und 91 % der gesamten hydratisierten Kohlensäuremoleküle sind in Ionen gespalten. Angeregt durch die THIEL'sche Arbeit hat L. PUSCH³ die Dissoziationskonstante der Kohlensäure mit Hilfe des sog. Reststromes⁴ bestimmt. Hierbei hat sich für K ein noch größerer Wert ergeben, nämlich $7,42 \cdot 10^{-4}$. Zu diesem Resultat bemerkt THIEL in seiner letzten diesen Gegenstand behandelnden Abhandlung⁵, daß diese Größe aller Wahrscheinlichkeit nach auch nur einen unteren Grenzwert darstellt. Die Kohlensäure besitzt also eine Dissoziationskonstante, die um mehr als 1000mal größer ist, als man bisher angenommen hat. Sie ist somit als mindestens doppelt so stark wie die Ameisensäure anzusehen.

Der Kohlensäure darf nach den vorstehenden Ausführungen mit voller Berechtigung die Befähigung zu so durchgreifenden Zersetzungen von Gesteinen zuerkannt werden, wie sie ihr von einem Teil der Geologen bereits seit längerer Zeit, allerdings ohne genügende theoretische Begründung, zugeschrieben worden sind. Diese Feststellung ist nicht nur für die Zersetzung und den Aufbau von Gesteinen, also für die Geologie und Petrographie, von Wichtigkeit, sondern auch für die Technik, insofern sie einen Schluß zuläßt auf die Lebensdauer von Anlagen, die in das Erdreich hineingebaut und dauernd dem zerstörenden Einfluß von kohlensäurehaltigen Wässern ausgesetzt sind, wie z. B. die Telegraphen- und Fernsprechkabel.

Berlin-Lichterfelde, den 26. Juli 1919.

¹ Journ. Chem. Soc. London. **77**, 13. 1900.

² Bioch. Zeitschr. **67**, 182. 1914.

³ Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 206-293. 1916.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 235. 1905.

⁵ Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 423. 1916.

Personalia.

Gestorben: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. W. Voigt in Göttingen am 13. Dezember 1919.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1920

Band/Volume: [1920](#)

Autor(en)/Author(s): Hähnel Otto

Artikel/Article: [Über die Stärke der bei höherem Druck hergestellten wäßrigen Kohlensäure. 25-32](#)