**10. Ueber die Absorption von Gasen
in Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen;
von Christian Bohr.**

Bekanntlich ist bis jetzt kein einfacher Zusammenhang zwischen der in einer Flüssigkeit absorbirten Luftmenge und der Temperatur nachgewiesen worden, nicht einmal seitdem in der jüngsten Zeit eine Reihe Bestimmungen von Winkler, Timofejew, Bohr u. Bock vorliegen, welche für ziemlich genau zu halten sind.

Nach den vorliegenden Versuchen über den osmotischen Druck und über die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten scheinen die in der Flüssigkeit absorbirten Gase sich zu verhalten, als ob sie in luftförmigem Zustande vorhanden wären; es liegt daher nahe zu prüfen, ob der osmotische Druck, auf gewöhnliche Weise mit Bezug auf die in der Flüssigkeit aufgelösten Gase berechnet, bei constantem Absorptionsdrucke constant ist. In diesem Falle würde αT constant sein, wo T die Absorptionstemperatur in absoluten Graden ist und α die bei einem Absorptionsdruck von 760 mm Hg in 100 ccm Flüssigkeit aufgenommene, bei 0° und 760 mm gemessene Anzahl Cubikcentimeter Gas bezeichnet. Ein solcher Ausdruck giebt jedoch selbst bei kleinen Temperaturintervallen nicht einmal annäherungsweise die Resultate der Versuche wieder, dagegen zeigt sich, dass innerhalb eines bedeutenden Temperaturintervalles, dessen Begrenzung später besprochen werden soll, die Gleichung

$$\alpha (T \div n) = K$$

gültig ist, wo α und T dieselbe Bedeutung wie oben haben, während n und K für die verschiedenen Gase verschiedene Constanten sind.

In den drei folgenden Tabellen finden sich die nach obestehender Formel berechneten Werthe von α mit den wirklich beobachteten zusammengestellt. Die Tabellen umfassen (nach Landolt und Börnstein's physikalisch-chemischen Tabellen p. 256 u. ff. 1894) fast sämmtliche Gase, deren Absorption in

Wasser oder Alkohol bestimmt worden ist. Die Uebereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werthen ist durchweg eine vorzügliche für die von Winkler, Timofejew, Bohr und Bock herrührenden Beobachtungen, also O_2 , N_2 , H_2 , CO und NO in Wasser. Bunsen's Beobachtungen (Kohlensäure und Aethylen in Wasser), die sich, wo sie nach verbesserten Methoden wiederholt wurden, als nicht völlig genau erwiesen, geben bei der Berechnung auch keine ganz so gute Uebereinstimmung. Das Stickoxydul (von Carius bestimmt) verhält sich rücksichtlich der Absorption in Wasser nicht der obenstehenden Gleichung gemäss; die übrigen Versuche von Carius, welche sämmtlich die Absorption in Alkohol betreffen, stimmen durchweg gut (am wenigsten Aethylen); auch hinsichtlich des Stickoxyduls ist Uebereinstimmung. Es steht deshalb zu vermuthen, dass die Abweichungen bei der Absorption des letztgenannten Gases in Wasser ihren Grund in partieller Umbildung in NOH finden.

Carius' Versuche über die Absorption des Wasserstoffes und des Stickstoffes in Alkohol sind weggelassen, da die Versuche nach älteren Methoden, wenn die Veränderungen von α mit der Temperatur absolut betrachtet so klein sind wie in den genannten Fällen, keine genügende Sicherheit bieten. Bohr u. Bock's Versuche über die Absorption des Wasserstoffes in Wasser sind nur mit drei gültigen Decimalen ausgedrückt und liessen sich deshalb bei der Berechnung nicht verwerthen.

Die zur Berechnung der obenstehenden Tabellen benutzten Constanten n und K und die Begrenzung des Temperaturintervalles wurden folgendermaassen gefunden. Der Formel $\alpha(n \div T) = K$ zufolge ist αT eine geradlinige Function von α . Man bildete nun αT für sämmtliche in einer Versuchsreihe beobachtete Werthe und trug sie als Ordinaten mit α als Abscissen auf. Die Werthe von αT nehmen bei dem grössten Theile der Werthe mit abnehmenden Werthen von α ab und liegen sehr genau auf einer geraden Linie, indem die unbedeutenden Abweichungen zu beiden Seiten der Linie fallen. Für kleine Werthe von α , ungefähr 50° — 60° C. entsprechend, weicht die αT -Curve indess von der geraden Linie ab, indem sie scharf umbiegt und bei abnehmenden Werthen von α an-

Tabelle 1.

Absorption von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd in Wasser.

° C.	O ₂ (Bohr u. Bock)		O ₂ (Winkler)		N ₂ (Bohr u. Bock)		N ₂ (Winkler)		CO (Winkler)	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	4,96	4,93	4,89	4,97	2,39	2,43	2,35	2,33	3,54	3,48
2	4,72	4,67	4,63	4,68	2,29	2,31	2,24	2,22	3,37	3,32
4	4,50	4,44	4,40	4,43	2,20	2,21	2,13	2,12	3,22	3,17
6	4,29	4,23	4,18	4,20	2,11	2,11	2,03	2,03	3,08	3,04
8	4,09	4,04	3,98	4,00	2,03	2,02	1,94	1,94	2,95	2,91
10	3,90	3,86	3,80	3,81	1,96	1,94	1,86	1,86	2,82	2,80
12	3,73	3,70	3,64	3,64	1,89	1,87	1,78	1,79	2,69	2,70
14	3,57	3,55	3,49	3,49	1,82	1,80	1,71	1,73	2,59	2,60
16	3,43	3,42	3,35	3,34	1,76	1,73	1,65	1,66	2,49	2,51
18	3,29	3,29	3,22	3,21	1,70	1,67	1,59	1,61	2,41	2,42
20	3,17	3,17	3,10	3,09	1,64	1,62	1,54	1,55	2,32	2,34
22	3,06	3,07	2,99	2,98	1,58	1,56	1,50	1,50	2,24	2,27
24	2,95	2,96	2,89	2,88	1,53	1,52	1,45	1,46	2,17	2,20
26	2,86	2,87	2,80	2,78	1,48	1,47	1,41	1,41	2,11	2,14
28	2,76	2,79	2,71	2,69	1,43	1,43	1,37	1,37	2,05	2,07
30	2,68	2,69	2,62	2,60	1,38	1,39	1,34	1,33	2,00	2,02
35	2,49	2,50	2,45	2,41	1,27	1,29	1,25	1,27	1,88	1,88
40	2,38	2,34	2,31	2,24	1,18	1,21	1,18	1,16	1,78	1,77
45	2,19	2,20	2,19	2,10	1,11	1,14	1,13	1,10	1,69	1,67

Tabelle 2.

Absorption von Wasserstoff, Kohlensäure, Stickoxydul, Stickoxyd und Aethylen in Wasser.

t° C.	H ₂ (Timofejew)		H ₂ (Winkler)		CO ₂ (Bunsen)		N ₂ O (Carius)		NO (Winkler)		C ₂ H ₄ (Bunsen)	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	2,153	2,149	2,148	2,148	180	174	131	117	7,38	7,35	25,6	26,2
2	2,115	2,114	2,105	2,106	165	160	122	111	6,98	6,95	23,9	24,1
4	2,079	2,079	2,064	2,065	151	148	113	106	6,63	6,60	22,3	22,4
6	2,044	2,045	2,025	2,025	139	137	106	101	6,30	6,28	20,8	20,8
8	2,010	2,013	1,989	1,987	128	128	99	96	5,99	5,99	19,5	19,5
10	1,978	1,982	1,955	1,951	118	120	92	92	5,71	5,73	18,4	18,3
12	1,947	1,951	1,925	1,916	110	113	86	88	5,45	5,49	17,4	17,3
14	1,918	1,921	1,897	1,882	103	107	80	85	5,24	5,27	16,5	16,4
16	1,889	1,893	1,869	1,849	98	101	75	81	5,06	5,06	15,8	15,5
18	1,863	1,865	1,844	1,817	93	96	71	78	4,88	4,87	15,3	14,8
20	1,837	1,838	1,819	1,787	90	92	67	76	4,71	4,70	14,9	14,1
22	1,813	1,812	1,792	1,757								
24	1,791	1,786	1,766	1,728								
26	1,770	1,761	1,742	1,701				25°	4,32	4,31		

Tabelle 3.

Absorption von Kohlensäure, Stickoxydul, Stickoxyd, Methan und Aethylen in Alkohol.

° C.	CO ₂ (Carius)		N ₂ O (Carius)		NO (Carius)		CH ₄ (Carius)		C ₂ H ₄ (Carius)	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	433	430	418	417	31,6	31,5	52,3	52,2	360	378
2	415	412	404	402	30,9	30,9	51,7	51,7	348	362
4	397	395	391	388	30,3	30,3	51,1	51,1	338	348
6	381	379	378	375	29,7	29,7	50,6	50,6	327	334
8	366	364	366	363	29,1	29,2	50,1	50,1	318	322
10	351	351	354	352	28,6	28,7	49,5	49,5	309	311
12	338	338	343	341	28,1	28,2	49,0	49,0	300	300
14	326	327	332	331	27,7	27,7	48,5	48,5	292	290
16	314	316	321	321	27,3	27,2	48,0	48,0	285	280
18	304	306	312	313	26,9	26,8	47,6	47,6	278	272
20	295	296	303	304	26,6	26,4	47,1	47,1	271	263
22	286	287	294	296	26,3	25,9	46,6	46,6	265	266
24	279	279	285	289	26,1	25,5	46,2	46,2	260	248

steigt; die Steigung ist keine geradlinige, sondern von hyperbolischer Form. Es muss also bei einer Temperatur von ca. 50° — 60° C. eine ziemlich jähe Veränderung in den die Absorption bedingenden Verhältnissen eingetreten sein, und dies gilt von denjenigen Gasen, deren Absorption in Wasser bei Temperaturen bis zu 100° C. untersucht wurde (N_2 , O_2); allerdings zeigen Winkler's Versuche rücksichtlich des Wasserstoffes schon von 10° an eine Abweichung von der geraden Linie; Timofejew's Beobachtungen geben indess, soweit die Versuche reichen (26° C.), eine vollkommen gerade Linie, so dass kein Grund für die Annahme vorliegt, dieses Gas bilde eine Ausnahme von der allgemeinen Regel; speciell ist zu bemerken, dass das von Bohr u. Bock nachgewiesene Minimum des α des Wasserstoffes gerade bei derjenigen Temperatur eintritt, wo die Veränderung der αT -Curven des Sauerstoffs und des Stickstoffs eine Veränderung der Absorptionsbedingungen anzeigt. Die Constanten sind als Mittelzahlen der bezüglichen Werthe berechnet, innerhalb des Temperaturintervalles, wo αT eine geradlinige Function von α ist.

Nachstehende Tabellen geben die Werthe der Constanten n und K in den einzelnen Versuchsreihen an. Die Columnne M enthält das Moleculargewicht des Gases, die Columnne W die Molecularwärme bei constantem Druck, und k das Verhältniss zwischen der Molecularwärme bei constantem Druck und der Molecularwärme bei constantem Volumen.

Tabelle 4.
Absorption in Wasser.

Gas	K	n	M	W	k	Beobachter
H_2	254	155	2	6,82	1,41	Timofejew
H_2	212	174	2	6,82	1,41	Winkler
CO	144	232	28	6,86	1,41	Winkler
N_2	93	233	28	6,83	1,41	Winkler
N_2	97	233	28	6,83	1,41	Bohr u. Bock
NO	260	238	30	6,95	1,40	Winkler
O_2	164	240	32	6,96	1,40	Winkler
O_2	178	237	32	6,96	1,40	Bohr u. Bock
CO_2	3881	251	44	9,55	1,26	Bunsen
C_2H_4	610	250	28	11,31	1,21	Bunsen

Absorption in Alkohol.

Gas	K	n	M	W	k	Beobachter
NO	3240	170	30	6,95	1,40	Carius
CH ₄	9566	90	16	9,49	1,27	„
C ₂ H ₄	17400	227	28	11,31	1,21	„
CO ₂	19058	229	44	9,55	1,26	„
N ₂ O	22533	219	44	9,94	1,25	„

(Die Constanten n und K sind in diesen Tabellen ohne Decimalen angegeben, während zur Berechnung der Tab. 1, 2, 3 eine Decimale angewandt wurde.)

Was den Wasserstoff betrifft, so muss dem oben Entwickelten zufolge die Constante nach Timofejew's Versuch allein benutzt werden; übrigens ergibt sich, wo doppelte Versuchsreihen vorliegen, gute Uebereinstimmung der Werthe. Da Winkler's Versuchsreihe, besonders bei niederen Temperaturen, ein wenig besser mit der Berechnung übereinzustimmen scheint, so ist rücksichtlich des Sauerstoffs wohl die Constante $n = 240$ vorzuziehen.

Mit Hülfe der Constanten der Tabelle lässt sich nun eine Berechnung von α bei verschiedenen Temperaturen leicht vornehmen, indem zur Temperatur, in Graden Celsius ausgedrückt, $273 \div n$ addirt und die Constante K mit der Summe dividirt wird.

Die Gleichung

$$\alpha(T \div n) = K$$

ergiebt für $T = n$ die absorbirte Gasmenge $\alpha = \infty$ und den osmotischen Druck, auf gewöhnliche Weise berechnet, $= 0$. Falls die Gleichung und der Werth der Constanten nicht nur in dem beobachteten Temperaturintervall gültig sind, sondern auch bei einer Temperatur $= n$ in absoluten Graden — worüber man sich vorläufig keine Meinung bilden kann — so wird das absorbirte Gas bei der genannten Temperatur daher ohne Spannung sein. Eine Untersuchung des Verhältnisses bei niederen Temperaturen als den bisher bei der Absorption angewandten würde deshalb Interesse darbieten und wäre in einer Anzahl Fällen wohl nicht unausführbar.

Der Werth von n scheint der Tab. 4 zufolge in einigen Fällen mit dem Moleculargewicht in Beziehung zu stehen; so

haben die Gase CO und N₂ das nämliche Moleculargewicht und den nämlichen Werth von n . Ein Vergleich zwischen n und dem Moleculargewicht kann augenscheinlich indess nur in denjenigen Fällen Bedeutung haben, in welchen die Energie bei derselben Temperatur dieselbe ist, wo also die Zahlen der bezüglichen Columnen W und k (Tab. 4) constant sind.

Dies ist, was die Absorptionsversuche in Wasser betrifft, nur mit H₂, N₂, CO, NO und O₂ der Fall; hinsichtlich dieser Gase erweist sich die Quadratwurzel des Moleculargewichtes als geradlinige Function von n , und zwar annähernd ausgedrückt durch

$$\sqrt{M} = n \cdot 0,04968 \div 6,286.$$

So findet man für $\sqrt{M}$

	H ₂	N ₂	CO	NO	O ₂
beobachtet	1,41	5,29	5,29	5,48	5,66
berechnet	1,41	5,29	5,24	5,54	5,64

Rücksichtlich dieser Gase lässt die Absorption bei verschiedenen Temperaturen sich also aus dem Moleculargewicht und der Constante K berechnen; was die Constanten bei der Absorption in Alkohol betrifft, so findet sich unter den Versuchen nur ein einziges Gas, das Stickoxyd, das sich mit den obengenannten, in Wasser absorbirten Gasen direct vergleichen lässt; da der Werth von n für dieses Gas in Wasser 260, in Alkohol 170 ist, erweist n sich also als von der chemischen Natur der Flüssigkeiten abhängig.

Die anderen Gase, deren Absorption in Alkohol untersucht worden ist, gehören sämmtlich zu derjenigen Gruppe, in welcher ein einfacher Zusammenhang zwischen n und dem Moleculargewicht nicht zu erwarten ist. Es ist indess auch in dieser Gruppe eine gewisse Regelmässigkeit nicht zu verkennen; so ist der Werth von n für Aethylen und Kohlensäure fast der nämliche für beide, sowohl in Wasser (bez. 250 und 251) als in Alkohol (227 und 229).

(Eingegangen 27. October 1897.)