Beitrag zur Kenntniss der Absorption von Gasen durch Kohle;

von

Wilhelm Vaubel.

In einer Reihe von Abhandlungen, die in meinem Lehrbuche der theoretischen Chemie zusammengefaßt sind, habe ich gezeigt, daß bei gewissen Vorgängen ein Teil der chemischen Affinität in Wirkung tritt, den ich mit dem Namen Gravitoaffinität bezeichnete. Es gelten hierfür folgende Sätze:

1. Die Gravitoaffinität ist der Teil der chemischen Affinität, deren Wirksamkeit durch die Masse bzw. durch das Gewicht des betreffenden Atoms oder Moleküls bedingt ist.

2. Die Gravitoaffinität zeigt in ihrer Wirksamkeit dasselbe Verhalten wie die Gravitation, d. h. die Gravitoaffinität ist direkt proportional der Masse. Ob sie umgekehrt proportional der Entfernung ist, bedarf erst noch der Untersuchung.

3. Der Beweis für die direkte Proportionalität von Gravitoaffinität und Gewicht ist durch die Untersuchungen über die Dissoziationswärmen sowie die Reaktionswärmen bei Ausfällungen erbracht worden.

Beispiele waren:

		Dissoziationswärme	
	Mol.-Gew.	beobachtet	berechnet
$J_2 = 2J$	254	285	285
$N_2O_4 = 2NO_2$	92	106	104,9
$Cu_2 = Cu-Cu$	$\frac{1}{2} 63 \times 2$	72	72
$Hg_2 = Hg-Hg$	$\frac{1}{2} 200 \times 2$	228	228

		Reaktionswärme	
	Mol.-Gew.	beobachtet	berechnet
$Ag + J = AgJ$	235	264	263,7
$Ag + Br = AgBr$	188	210,9	197,7
$Ag + Cl = AgCl$	143,5	158	161
$Hg + S = HgS$	232	296	260,8
$Cu + S = CuS$	15,7	132	107,2

Die unter „berechnet“ angeführten Werte sind durch Multiplikation des Molekulargewichtes mit dem Gravitoaffinitätsfaktor 1,12 erhalten worden.

Bei der Absorption von Gasen durch Kohle wird Wärme frei. Es lag nahe, diese Absorptionswärme ebenfalls auf die Wirkung der Gravitoaffinität zu beziehen, da es sich bei diesem Vorgang doch allem Anschein nach um eine sog. molekulare Anlagerung handelt.

Wie man schon früher bestrebt war, durch Vergleich dieser Absorptionswärmen mit der Verflüssigungs- oder Lösungswärme eine Erklärung für das Auftreten der Absorptionswärme zu finden, zeigen z. B. die Arbeiten von Favre.¹⁾ Diese Vergleiche führten zu keinem Resultate. Legen wir aber die oben angeführten Sätze über die Gravitoaffinität zugrunde, so können wir mit Hilfe des Gravitoaffinitätsfaktors bemerkenswerte Resultate erhalten.

Nachstehend seien zunächst die Beobachtungen von Chappuis²⁾ über die Absorption von verschiedenen Gasen durch Holzkohle wiedergegeben, soweit sie hier in Frage komme. Angewandt wurden immer je 2.85 g Holzkohle, und die Beobachtungen der Absorptionswärmen wurden für die verschiedensten Volumina durchgeführt. Es wurden beobachtet für 1 ccm von

CO ₂	0,3194 cal	SO ₂	0,6148 cal	NH ₃	0,4499 cal
	0,3038 „		0,5101 „		0,3860 „
	0,3194 „		0,4705 „		0,4358 „
	0,3116 „		0,4867 „		0,3779 „
	0,2187(?) „		0,5696 „		0,4910 „
	0,3113 „		0,4842 „		0,3989 „
	0,3252 „	Mittel: 0,5226 cal			0,3586 „
	0,3147 „				0,3701 „
Mittel: 0,3351 ca		CH ₃ Cl	0,4861 cal		0,3630 „
			0,4762 „		0,3488 „
			0,4770 „		0,3298 „
		Mittel: 0,4781 cal		Mittel: 0,3918 cal	

Außerdem liegen noch folgende Beobachtungen von Favre (a. a. O.) vor. Die auf 1 g kondensiertes Gas entwickelten Wärmemengen betragen für

¹⁾ Favre, JB. 1874, S. 110. Ann. Chim. 1, 209 (1874).

²⁾ Chappuis, JB. 1883, S. 129.

HCl	274 cal	HJ	173 cal
HBr	191 „	N ₂ O	169 „

Gehen wir nun von der Voraussetzung aus, daß bei dieser Absorption allein die Gravitoaffinität in Wirksamkeit tritt, so können wir mit Hilfe des Gravitoaffinitätsfaktors und der gemachten Beobachtungen die Größe der zu erwartenden Molekularverbindung berechnen.

Es ergibt sich:

Für CO₂: 1 cem CO₂ 0,3351 cal,
 22,37 l (= 44 g CO₂) . . . 74,962 k (1 k = 100 g cal);
 75 : 1,12 (Gravitoaffinitätsfaktor) = 66,98,
 CO₂ + C₂ = 44 + 24 = 68.

Danach tritt je 1 Grammolekül CO₂ mit 2 Atomen Kohlenstoff in Bindung.

Für SO₂: 1 cem SO₂ 0,5226 cal,
 64 g SO₂ 116,9 k,
 116,9 : 1,12 = 104,4,
 SO₂ + C₃ = 64 + 36 = 100,
 SO₂ + C₄ = 64 + 48 = 112.

Für CH₃Cl: 1 cem 0,4781 cal,
 50,5 g 106,95 k,
 106,95 : 1,12 = 95,5,
 CH₃Cl + C₃ = 50,5 + 36 = 86,5,
 CH₃Cl + C₄ = 50,5 + 48 = 98,5

Für NH₃: 1 cem 0,3918 cal,
 17 g 71,54 k,
 71,54 : 1,12 = 63,8,
 NH₃ + C₄ = 17 + 48 = 65.

Für HCl: 1 g 274 cal,
 36,5 g 100,0 k,
 100 : 1,12 = 89,3,
 HCl + C₄ = 36,5 + 48 = 84,5.

Für HBr: 1 g 191 cal,
 81 g 154,7 k,
 154,7 : 1,12 = 138,
 HBr + C₄ = 81 + 48 = 129.

Für HJ: 1 g 173 cal,
 128 g 221,4 k,
 221,4 : 1,12 = 197,9,
 HJ + C₄ = 128 + 48 = 176.

$$\begin{aligned}
 \text{Für N}_2\text{O: } 1 \text{ g} & \dots\dots\dots 169 \text{ cal,} \\
 44 \text{ g} & \dots\dots\dots 74,36 \text{ k,} \\
 & 74,36 : 1,12 = 66,4, \\
 \text{N}_2\text{O} + \text{C}_2 &= 44 + 24 = 68, \\
 \text{N}_2\text{O} + \text{C}_3 &= 44 + 36 = 80.
 \end{aligned}$$

Wenn man von kleinen Unstimmigkeiten absieht, die auch zum großen Teil durch Fehler in den Beobachtungen bedingt sein mögen, läßt sich aus diesen Beobachtungen und Berechnungen schließen:

1. Daß bei der Absorption von SO_2 , NH_3 , CH_3Cl , HCl sich je 1 Grammolekül des Gases mit 4 Atomen C vereinigt, sowie daß bei der Absorption von CO_2 und N_2O sich je 2 Grammoleküle mit je 4 Atomen C vereinigen.

2. Daß die Kohlenstoffmolekel in dieser Kohlensorte aus 4 Atomen oder einem Vielfachen davon besteht.

Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit einer anderen von mir ausgeführten Berechnung, wonach die Molekulargröße der amorphen Kohle sich zu 23,3 also 24 C berechnet.¹⁾

3. Daß mithin auch die Absorption der Gase durch die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Molekel begrenzt ist.

Da auf 24 Atome = 1 Molekül Kohlenstoff 12 Moleküle CO_2 und N_2O und 6 Moleküle NH_3 , SO_2 , CH_3Cl und HCl kommen, muß also eine entsprechende Zahl freier Valenzen in der Kohlenstoffmolekel vorhanden sein oder doch leicht eine entsprechende Umlagerung stattfinden können. Denkt man sich die Anlagerung von CO_2 oder N_2O in folgender Weise:

und die der anderen Gase nach beifolgenden Formeln

¹⁾ Vaubel, dies. Journ. [2] 55, 542 (1897). Zeitschr. angew. Chem. 13, 60, 520 (1900) Theor. Chem. I, 381.

so binden sich die letzteren direkt mit je 2 Valenzen an die Kohlenstoffmolekel, während CO_2 und N_2O sich erst aneinander lagern. Es würden also in der Kohlenstoffmolekel von 24 Atomen je 12 Valenzen für die Anlagerung der Gas-molekeln zur Verfügung stehen müssen.

Zum Schlusse sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß auch die bisherigen Beobachtungen über die absoluten Mengen der absorbierten Gase mit diesen Ausführungen in guter Übereinstimmung stehen. So absorbieren z. B. 1,57 g Kohle im Maximum 178 ccm NH_3 . Nimmt man 80% reinen Kohlenstoff an, so ergeben sich hiernach für 48 g Kohlenstoff 6,2 g NH_3 , während nach obiger Theorie 17 g aufgenommen werden können. Es ist aber niemals eine größere Aufnahme beobachtet worden, als der von mir entwickelten Annahme entspricht.