

Über die Abscheidung flüchtiger Stoffe aus schwerabsorbierbaren Gasen.

I. Über die Anwendungsfähigkeit aktiver Kohle.

Von E. BERL und K. ANDRESS, Darmstadt.

(Eingeg. 23./5. 1921.)

Bei einer großen Anzahl wichtiger Industrien, wie bei der Fabrikation von Filmen, des rauchschwachen Pulvers, der Nitrokunstseide, des Zelluloids, des künstlichen Leders, bei der Fettextraktion, Farbstoff- und Gerbstoffindustrie, werden erhebliche Mengen leicht flüchtiger Lösungsmittel gebraucht, die während des Fabrikationsprozesses mehr oder weniger verdampfen und die, wenn sie nicht wiedergewonnen werden, einen großen Teil der Fabrikationskosten ausmachen, ja sogar die Wirtschaftlichkeit der Fabrikation in Frage stellen. Im allgemeinen handelt es sich um Stoffe, wie Äther, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und andere gechlorte Kohlenwasserstoffe, wie Trichloräthylen und Chloroform. Solche flüchtige Stoffe treten in starker Verdünnung mit anderen schwerabsorbierbaren Gasen (Luft, Leuchtgasbestandteile u. dgl.) bei verschiedenartigen Fabrikationsprozessen auf, wie z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe im Leucht- und Koksofengas oder sie kommen als leichtflüchtige Benzine im Naturgas vor.

Ihre Gewinnung ist deshalb schwierig, weil die Dämpfe, um deren Aufarbeitung man sich bemüht, vielfach in geringer Konzentration den Ort ihrer Entstehung verlassen und nur in starker Verdünnung den Apparaten zur Gewinnung und Aufarbeitung zugeführt werden können. So handelt es sich bei der Nitrokunstseidenfabrikation um Gaszusammensetzungen von 5—10 g Äther und 2—5 g Alkohol je Kubikmeter Luft. In der Fabrikation des rauchschwachen Pulvers muß aus Sicherheitsgründen die Konzentration der Lösungsmitteldämpfe die untere Explosionsgrenze in Luft wesentlich unterschreiten, so daß Gehalte von 20—30 g Aceton und noch weniger je Kubikmeter die Regel sind. Im Leucht- und im Koksofengas beträgt der Gehalt der Benzolkohlenwasserstoffe ungefähr 20 g je Kubikmeter. Im Naturgas ist der Gehalt an abscheidbaren, leichtflüchtigen Benzinen verschieden und meistens ebenfalls recht gering.

Es ist klar, daß die Dämpfe durch kostspielige Tieftkühlung, gegebenenfalls in Verbindung mit Kompression, je nach ihrer Dampftension mehr oder minder vollständig abgeschieden werden können. Dagegen ist es leichter möglich, durch geeignete Absorptionsmittel, wie Wasser, Schwefelsäure, Kresole, Mineralöle u. dgl. die Dämpfe annähernd quantitativ aus den Verdünnungsgasen auszuwaschen, wenn man eine der geringen Dampfkonzentration angemessene, größere Absorptionsapparatur vorsieht. Man kann hiernach die Tensionsverminderung durch einfache Lösung zur Abscheidung oder Wiedergewinnung der Dämpfe verwenden, worüber in einer folgenden Mitteilung, die Wiedergewinnung von Aceton mit Eiswasser betreffend, berichtet werden soll, oder man bedient sich für den gleichen Zweck der Bildung von Molekülverbindungen, z. B. zwischen Äthyläther und Schwefelsäure, die nur eine sehr geringe Lösungsmitteldampftension aufweisen. Solche Maßnahmen sollen Gegenstand einer weiteren Abhandlung bilden.

In vorliegender Arbeit wird von der Adsorption von Dämpfen durch aktive Kohle berichtet.

Über die Adsorption von Gasen an Kohle liegt eine reichhaltige, wissenschaftliche Literatur vor. Dagegen beschäftigten sich nur wenige Veröffentlichungen mit der Adsorption von organischen Dämpfen, wobei in den älteren Arbeiten (vor dem Kriege) nur die reinen Dämpfe untersucht wurden. Die technische Literatur über diesen Gegenstand hat erst infolge des Krieges, wo aktive Kohlen als Gasschutzmittel dienten, an Umfang zugenommen. Erst nach Abschluß der Arbeit sind einige Veröffentlichungen erschienen. So berichtet Engelhard (Kunststoffe 10, 195 [1920]) über das D. R. P. 310092 der Farbenfabriken Fr. Bayer & Co., wonach besonders poröse Kohle, wie sie nach dem Chlorzinkverfahren D. R. P. 290656 des Österr. Vereins für chemische und metallurgische Produktion hergestellt wird, zur Abscheidung organischer Gase und Dämpfe aus ihren Gemischen mit Luft oder anderen schwer oder nicht adsorbierbaren Gasen dient. Über die analytische Verwendung solcher aktiver Kohle, besonders für die Bestimmung des Benzolgehaltes im Leucht- und Kokereigas, haben Berl, Andress und Müller (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 125 und 278 [1921]) Mitteilung gemacht. Ein dem D. R. P. 310092 ähnliches Verfahren ist durch das E. P. 137 615 von L. A. Levy geschützt. In der letzten Zeit sind besonders amerikanische Arbeiten über die Abscheidung von Dämpfen aus Verdünnungsgasen mit adsorbierenden Reagenzien veröffentlicht worden. Es scheint, als ob in Amerika die fabriksmäßige Anwendung dieses Prinzips wesentlich umfassendere Anwendung findet als in Europa. Einige der letzterscheinenden Arbeiten seien im nachfolgenden mitgeteilt: Harned (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 372 [1920]); Lamb und Coolidge (ebenda S. 1146); Lowry

Angew. Chemie 1921. Nr. 57.

und Hulett (ebenda S. 1396); Burek, Oberfell und Voress (Chem. Metall. Engin. 24, 156 [1921]). Auch rein anorganisches Material, besonders ein zweckentsprechend erzeugtes und im Betriebe behandeltes Kieselsäuregel (vgl. Zsigmondy, „Kolloidchemie“ 1920, 234; Patrick, Dissertat. Göttingen 1914 und Patrick und Mc. Gavack, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 946 [1920]; Miller, Chem. Metall. Eng. 23, 1155, 1219, 1251 [1920]), läßt sich für die Absorption von Gasen, Dämpfen und radioaktiven Stoffen (vgl. Ebler und Fellner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 1 [1912]) mit Vorteil verwenden.

Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurde Chlorzinkkohle, erzeugt nach D. R. P. 290656 des Österr. Vereins, zu beziehen von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen, verwendet.

a) Die Dichte der untersuchten Kohle.

Es wurden drei verschiedene Bestimmungen ausgeführt:

1. Die tatsächliche Dichte wurde mit 1,83 festgestellt;
2. die Dichte des einzelnen Kohlekorns und des einzelnen Volumens unter Ausschluß der Räume zwischen einzelnen Körnern ergab im Mittel 0,674;
3. das Schüttgewicht der Kohle betrug 0,286.

Aus 2. und 3. berechnet sich das Volumen der Räume zwischen den Körnern zu 59% des von der gesamten Kohlemasse eingenommenen Raumes. Ohne Berücksichtigung der Kohlefüllung errechnete Gasgeschwindigkeiten sind daher mit 1,7 zu multiplizieren, um die tatsächliche Gasgeschwindigkeit in der Kohleschicht zu erhalten.

b) Vorbehandlung, Trocknung der Kohle.

Beim Behandeln der Kohle mit Stickstoff bei 110—150° konnten 15,3% Wasser ausgetrieben werden. Beim Durchleiten von Wasserstoff bei 108° stieg der Wassergehalt auf 21%. Eine in Zimmerluft sechs Stunden lang gelassene Probe trockener Kohle nahm 3% Feuchtigkeit auf. Für die nachfolgenden Versuche wurde das Material im Vakuum durch Außenerhitzung durch ein Salzbad so lange erhitzt, bis ein im Innern der Kohle befindliches Thermometer 120° zeigte.

c) Meßmethoden.

Die in den folgenden Ausführungen beschriebenen Meßmethoden konnten zum größten Teil erst durch die Anwendung des Haber-Löweschens Gasinterferometers (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 1393 [1910] u. Zeitschr. f. Instr.-Kunde 30, 321 [1910]) zu rasch ausführbaren und sehr exakten Methoden ausgestaltet werden. Als Meßinstrument wurde ein tragbares Interferometer mit 10 cm langer Gaskammer (also 20 cm langem Lichtweg) verwendet.

1. Über die Berechnung der interferometrischen Gasanalyse.

Besteht ein Gasgemisch in der Hauptsache aus einem Bestandteil mit dem absoluten Brechungsexponent n' und einem Bestandteil mit dem Index n_x , dessen wechselnder Gehalt in Prozenten b bestimmt werden soll, so gilt, wenn man bei t^0 und B mm den Brechungsindex des Gemisches mit dem Interferometer (Vergleichsgas mit dem Index n'' zu n_x) bestimmt hat:

$$(1) \quad b = 100 \cdot \frac{n_x - n''}{n' - n''}$$

$n_x - n''$ ergibt sich direkt durch interferometrische Messung zu:

$$(2) \quad n_x - n'' = \frac{m \cdot \lambda}{L} = f(a).$$

m bedeutet die Anzahl Interferenzstreifen, die am Gesichtsfeld vorbeiwandern, wenn das Vergleichsgas in der Gaskammer durch das Versuchsgas mit dem Index n_x ersetzt wird. λ ist die Wellenlänge des zur Beleuchtung verwandten Lichts und L die Länge der Gaskammern. Bei der normalen Benutzung des Instruments zählt man nun nicht die Anzahl der Streifen, die am Gesichtsfeld vorbeiwandern, sondern man schaltet mit Hilfe der Mikrometerschraube einen Gangunterschied ein, der das Brechungsvermögen $n_x - n'' = \frac{m \cdot \lambda}{L}$ gerade

aufhebt. Mithin ist $n_x - n''$ eine Funktion $f(a)$ der Trommelteile a . Ihren Verlauf stellt man zweckmäßig durch einen besonderen Versuch fest: An Stelle des Glühlämpchens im Interferometer wird ein Messingrohr mit schrägem Spiegel eingesetzt, so daß es möglich ist, durch eine seitlich aufgestellte Natriumflamme das weiße Licht durch solches mit der Wellenlänge $\lambda = 589,3 \mu$ zu ersetzen. Zweckmäßig geschieht die Beobachtung in einem dunklen Raum. Man dreht die Mikrometerschraube von Streifen zu Streifen und notiert die jeweils zugehörigen Trommelteile. Durch Einsetzen in die Formel (2) erhält man auf diese Weise direkt das kompensierte Brechungsvermögen, das jedem Trommelteil entspricht. Bei sehr hoher Streifenanzahl ist noch eine Korrektur

anzubringen, die von der verschiedenen Dispersion von Gas und Kompensatorgas herrührt, die jedoch bei dem kleinen Instrument bei fast allen Messungen entfällt.

In nachfolgender Tabelle ist die für das Instrument mit 10 cm-Gaskammer konstatierte Abweichung der Trommelteile vom linearen Anstieg wiedergegeben.

I. Tabelle der Korrekturfaktoren c_a .

Trommelteile		Trommelteile		Trommelteile	
a	c_a	a	c_a	a	c_a
100	1,000	1100	0,956	2100	0,914
200	0,996	1200	0,952	2200	0,910
300	0,991	1300	0,948	2300	0,906
400	0,987	1400	0,943	2400	0,902
500	0,983	1500	0,939	2500	0,898
600	0,978	1600	0,935	2600	0,894
700	0,974	1700	0,931	2700	0,890
800	0,969	1800	0,926	2800	0,885
900	0,965	1900	0,922	2900	0,881
1000	0,961	2000	0,918	3000	0,877

Aus (1) und (2) erhält man:

$$(3) \quad b = 100 \cdot \frac{f(a)}{n' - n''} = 100 \cdot \frac{f(a)}{(n_0' - n_0'') \cdot R}.$$

R ist der Umrechnungsfaktor auf Normalbedingungen (0°, 760 mm), er setzt die Kenntnis von Druck (in den meisten Fällen gleich dem Barometerstand B) und Temperatur in den Kammern voraus und berechnet sich zu:

$$R = \frac{B \cdot 273}{760 \cdot T}.$$

Wünscht man von Volumprozenten zu Drucken p in mm Hg überzugehen, so ergibt sich die Beziehung:

$$(4) \quad p = \frac{b}{100} \cdot B.$$

$$(5) \quad p = \frac{f(a) \cdot B}{(n_0' - n_0'') \cdot R} = \frac{f(a)}{(n_0' - n_0'') \cdot 2,783 \cdot T}.$$

Will man endlich von Trommelteilen direkt zu g je cbm (g/cbm) übergehen, so gilt, wenn Mg das Molekulargewicht bedeutet:

$$(6) \quad \frac{g}{\text{cbm}} = \frac{b \cdot R \cdot \text{Mg}}{2,241}.$$

$$(7) \quad \frac{g}{\text{cbm}} = f(a) \cdot \frac{\text{Mg}}{n_0' - n_0''} \cdot 44,62.$$

Für den praktischen Gebrauch der Formeln (5), (6), (7) ist es bequemer, in vorliegendem Falle $f(a) = a \cdot c_a \cdot 1,460 \cdot 10^{-7}$ zu setzen, wo c_a ein mit a ein wenig veränderlicher Korrekturfaktor bedeutet, der aus der Tabelle I zu entnehmen ist. Zur weiteren Vereinfachung der Rechnung sind Tabellen aufgestellt, die es gestatten, aus den abgelesenen Trommelteilen:

1. die g/cbm abzuleiten,
2. und der Kammertemperatur T den Druck p in mm Hg zu berechnen,
3. und dem Gasreduktionsfaktor R die Volumprocente b zu erhalten.

In den meisten Fällen wird man den Zustand des Gases nicht in den Kammern, worauf sich die Angaben der Tabelle II beziehen, sondern in der Versuchsanordnung kennen wollen. Zur Umrechnung dienen folgende Leitsätze:

$$\text{Zu 1.} \quad \frac{g}{\text{cbm}}_{p, t} = \frac{g}{\text{cbm}}_K \cdot \frac{R_{p, t}}{R_K}.$$

(Der Index K bezieht sich auf den Zustand in den Kammern.)

Zu 2. In diesem Falle ist die Versuchstemperatur ohne Belang, doch muß der Gesamtdruck im Interferometer und der Apparatur gleich sein.

$$p = p_K.$$

Zu 3. Die Angaben des Interferometers gelten ohne weiteres für alle Temperaturen und Drucke in der Versuchsanordnung.

$$b = b_K.$$

¹⁾ Die Brechungsindices n' und n'' beziehen sich auf die Temperatur t und den Barometerstand B, die Brechungsindices n_0' und n_0'' auf Normalbedingungen (0°, 760 mm).

²⁾ Die Eichung des Instrumentes mit 10 cm-Gaskammer ergibt für eine Teilstichverschiebung einen Unterschied im Brechungsvermögen von $1,46 \cdot 10^{-7}$.

II. Tabelle zur Berechnung interferometrischer Gasanalysen bei Verwendung von Luft als Hauptbestandteil und als Vergleichsgas, wo nichts anderes bemerkt³⁾.

(Interferometer mit 10 cm-Gaskammer.)

a = Trommelteile; c_a = Korrekturfaktor aus Tabelle I zu entnehmen; g/cbm = Gramm je cbm; p = Druck in mm Hg; b = Volumprocente.

a) Anorganische Stoffe:

	Brechungsindex geg. den leeren Raum n_0'	$g/\text{cbm} = a \cdot c_a \cdot k_g$	$p = a \cdot c_a \cdot k_p \cdot T$	$b = \frac{a \cdot c_a \cdot k_b}{R}$
		k_g	k_p	k_b
Wasserstoff . . .	1,0 ² 01387	0,08486	0,002633	0,0946
Wasserdampf in Luft . . .	1,0 ² 0257	3,26	0,0113	0,41
Wasserdampf in Wasserstoff . . .	1,0 ² 0257	0,994	0,00344	0,1237
Ammoniak in Luft . . .	1,0 ² 0379	1,290	0,004725	0,1697
„ in Wasserstoff . . .	1,0 ² 0379	0,4622	0,001693	0,0608
Cyanwasserstoff . . .	1,0 ² 0438	1,214	0,002802	0,1007
Kohlendioxyd . . .	1,0 ² 0448	1,849	0,002622	0,0942
Chlorwasserstoff . . .	1,0 ² 0449	1,543	0,002605	0,936
Schwefelwasserstoff . . .	1,0 ² 0644	0,6327	0,001158	0,0416
Schwefeldioxyd . . .	1,0 ² 0682	1,074	0,001045	0,03754
Schwefeltrioxyd . . .	1,0 ² 0737	1,175	0,000915	0,0329
Chlor . . .	1,0 ² 0773	0,9625	0,000847	0,03042
Phosphorwasserstoff . . .	1,0 ² 0789	0,447	0,000819	0,0294
Cyan . . .	1,0 ² 0854	0,604	0,000724	0,260
Brom . . .	1,0 ² 1132	1,24	0,000484	0,0174
Kohlenoxychlorid . . .	1,0 ² 1159	0,744	0,000469	0,0167
Schwefelkohlenstoff . . .	1,0 ² 1485	0,416	0,000341	0,01225

b) Organische Stoffe:

	Brechungsindex geg. den leeren Raum n_0'	$g/\text{cbm} = a \cdot c_a \cdot k_g$	$p = a \cdot c_a \cdot k_p \cdot T$	$b = \frac{a \cdot c_a \cdot k_b}{R}$
		k_g	k_p	k_b
Methan . . .	1,0 ² 0443	0,696	0,00271	0,0973
Acetylen . . .	1,0 ² 0605	0,543	0,00130	0,0468
Methylalkohol . . .	1,0 ² 0623	0,632	0,00123	0,0443
Acetaldehyd . . .	1,0 ² 0811	0,554	0,000785	0,0282
Methylchlorid . . .	1,0 ² 0870	0,570	0,0007040	0,0253
Äthylalkohol . . .	1,0 ² 0871	0,520	0,000703	0,0253
Methyläther . . .	1,0 ² 0891	0,502	0,000680	0,0244
Aceton . . .	1,0 ² 1079	0,482	0,000517	0,01858
Äther . . .	1,0 ² 1544	0,3859	0,0003248	0,01168
Chloroform . . .	1,0 ² 1436	0,6806	0,000356	0,01277
Pentan . . .	1,0 ² 1711	0,3313	0,000286	0,0103
Tetrachlorkohlenstoff . . .	1,0 ² 1779	0,6741	0,0002734	0,00982
Benzol . . .	1,0 ² 1823	0,3326	0,0002656	0,00954

2. Eichung des Interferometers:

Liegen über die Brechungsindices der zur Verwendung kommenden Gase oder die Konstanten des Interferometers keine sicheren Angaben vor, so muß das Instrument für das zu untersuchende Gas besonders geeicht werden. Das geschieht für die meisten Gase mit einer zuverlässigen gasanalytischen Methode. Für die Bestimmung der Dämpfe organischer Flüssigkeiten hat sich folgendes einfache Verfahren als zweckmäßig erwiesen:

Zur Erzeugung eines Dampf-Luft-Gemisches von bekannter Zusammensetzung verwendet man eine Literflasche mit eingeschliffenem Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr und das Rohr eines Tropftrichters führt. Beide sind durch Glashähne verschließbar. In die Flasche, deren Volumen man durch Auswägen genau bestimmt hat, bringt man die in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingewogene Substanz zusammen mit wenigen Glasperlen und etwa 2 cm Quecksilber. Durch gelindes Evakuieren stellt man einen geringen Unterdruck in der Flasche her, schließt beide Hähne und zertrümmert durch Schütteln das Kügelchen, wobei die Substanz vollständig verdampfen soll. Durch Aufheben des Vakuums, Schließen des Hahnes und erneutes Schütteln sorgt man für möglichst gute Durchmischung des Dampf-Luft-Gemisches, welche man noch durch einstündiges Stehen und zeitweises

³⁾ Die von Löwe (Chem. Ztg. 45, 405; 1921) mitgeteilten Werte weichen für mehrere der hier angegebenen Gase und Dämpfe nicht unbeträchtlich von den oben angeführten ab, da die Messungsergebnisse anderer Forscher zugrunde gelegt wurden.

Umkehren der Flasche vervollständigt. Wichtig für die Zuverlässigkeit der Eichung ist: homogene Gasmischung und Gleichheit der Temperatur des Flascheninhaltes mit jener des Versuchsraumes. Man verbindet nun die Gasableitungsröhre mit dem Interferometer und läßt Quecksilber in langsamem Strome in die Flasche einfließen. Der ganze Gasweg zur Kammer soll aus dicht aneinanderschließenden Glasröhren mit gutschließenden Gummiverbindungen bestehen.

Auf die beschriebene Art wurde das Interferometer für Äther und Alkohol geeicht. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle enthalten und beziehen sich auf die Anzahl g/cbm, die ein Trommelteil anzeigt. Zum Vergleich sind die aus Tabelle II entnommenen Werte unter „berechnet“ angefügt.

Tabelle III.

Äthyläther			Äthylalkohol		
g cbm, die 1 Trommelteil anzeigt			g/cbm, die 1 Trommelteil anzeigt		
Trommelteile	gefunden	berechnet	Trommelteile	gefunden	berechnet
128	0,388	0,386	71	0,530	0,520
368	0,385	0,382	91	0,525	0,520
512	0,380	0,380	107	0,520	0,520
520	0,376	0,379	132	0,530	0,520
564	0,380	0,378	147	0,520	0,520
812	0,372	0,374			
1013	0,371	0,370			
1073	0,366	0,369			
1312	0,364	0,365			

d) Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit aktiver Kohle gegen Dämpfe und Gase.

A. Methode I.

a) Meßmethode.

Zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit der aktiven Kohle konnte nur eine dynamische Methode in Anwendung kommen, da es sich im vorliegenden Fall um Dampf-Luft-Gemische und nicht um reine Gase oder Dämpfe handelte, wie sie die Mehrzahl der früheren Autoren benutzt haben. Diese hatten die in Betracht kommenden Drucke statisch gemessen und die adsorbierten Mengen aus den verminderten Gasvolumina berechnet. Bei der ersten Reihe der Versuche wurde nun ein dynamisches Verfahren gewählt, das im wesentlichen darin bestand, ein Dampf-Luft-Gemisch von bekannter Zusammensetzung durch eine Kohleschicht bis zu deren Sättigung zu leiten und die Gewichtszunahme der Kohle durch Wägung zu ermitteln. Setzt man dieses Verfahren mehreremal bei konstant gehaltener Temperatur und steigenden Dampfkonzentrationen fort, so erhält man eine Beziehung zwischen den Drucken des adsorbierten Stoffes, kurz mit Adsorptionsdruck bezeichnet und der adsorbierten Menge. Man kann auf diese Weise die Adsorptionsisothermen für ein bestimmtes Adsorptionsmittel und einen bestimmten Stoff ermitteln. Der eben beschriebene Weg wurde bei Messung organischer Stoffe durch die Anwendung des Gas-Interferometers nach Haber-Löwe bequem gangbar. Es konnte damit die Messung der niedrigen Drucke von wenigen mm Hg bis Bruchteilen eines mm Hg ermöglicht werden, die in den in der Technik anfallenden Gasgemischen am häufigsten vorkommen. So entspricht z. B. ein Äthergehalt von 10 g für je 1 cbm Luft einem Ätherdampfdruck von 2,42 mm Hg.

1. Bestimmung des Adsorptionsvermögens aktiver Kohle gegenüber Wasserdampf.

Die interferometrische Messung der verhältnismäßig kleinen Wasserdampfdrucke, etwa nach Art der weiter unten beschriebenen Methoden 2 und II war wegen des geringen Unterschiedes im Brechungsvermögen, Wasserdampf gegen Luft (0,036) und Wasserdampf gegen Wasserstoff (0,03154) bei dem zur Verfügung gestandenen kleinen Interferometer mit 10 cm Gaskammer nicht zu verwenden. Ein langsamer Luftstrom wurde deshalb durch Schwefelsäure mit bekannter Wasserdampftension geleitet (vgl. Regnault, Ann. chim. phys. [3], 15, 179 [1845]; Sorel, Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 272 [1889]; Helmholtz, Wied. Ann. 27, 532 [1886]; Bronstedt, Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 693 [1909] und kritische Beurteilung dieser Ergebnisse durch R. E. Wilson, Ind. and. Engin. Chem. 13, 326 [1921]) und dann durch ein mit der aktiven Kohle beschicktes Röhrchen geführt. Die Gewichtszunahme oder -abnahme wurde durch Wägung bestimmt und der Gasstrom solange durchgeführt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Es wurde Sorge getragen, daß das Adsorptionsgefäß und die mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche genau die gleiche Temperatur besaßen, da andernfalls nicht einwandfreie Ergebnisse erzielt worden wären. Der absolute Wert der Wasserdampftension steigt mit der Temperatur sehr stark an, während die relative Feuchtigkeit der mit Schwefelsäure und aktiver Kohle im Gleichgewicht befindlichen Luft sich nur unwesentlich ändert. Die von der Kohle aufgenommene Wassermenge ist in erster Linie abhängig von der relativen Feuchtigkeit der übergeleiteten Luft, die durch die vorstehend angegebene Versuchsanordnung eindeutig bestimmt ist. Die Luft wurde durch zwei hintereinander geschaltete Schraubenwaschflaschen von Greiner-Friedrichs

(Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 252 [1919]) geleitet, die in ein verschlossenes Metallgefäß, das sich in einem mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Trog befand, gestellt wurden. Die aktive Kohle wurde in das Aufsatzröhrchen der Austrittswaschflasche eingefüllt und die Gewichtsunterschiede der nur 0,1 g betragenden Kohlemenge mit einer geeigneten Waage auf 0,1 mg genau bestimmt. Die Untersuchungen von van Bemmelen (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 233 [1897]; 59, 225 [1908]; 62, 1 [1909] und Bachmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 79, 202 [1912]) ließen ein unterschiedliches Verhalten erwarten, je nachdem die trockene Kohle gewässert, oder die feuchte Kohle entwässert wurde.

Tabelle IV.

Wässerung			Entwässerung		
Prozentgehalt der Schwefelsäure	Wasserdampftension in Prozenten des Sättigungsdrucks	aufgenommenes Wasser in Prozenten	Prozentgehalt der Schwefelsäure	Wasserdampftension in Prozenten des Sättigungsdrucks	aufgenommenes Wasser in Prozenten
70,4	2,2	0,3	—	100	44,3
62,06	10,0	1,0	18,56	90,0	43,4
53,3	29,0	1,9	25,75	81,5	43,0
49,0	37,0	3,0	32,10	71,0	40,0
45,4	44,8	6,0	36,6	63,0	38,1
41,7	52,8	11,3	41,7	52,8	31,7
36,6	63,0	15,4	45,4	44,8	9,33
32,10	71,0	26,9	57,5	20,5	1,26
25,75	81,5	37,2	62,0	10,0	0,97
18,56	90,0	43,4	70,4	2,2	0,6
—	100,0	44,3	77,5	0,7	0,3
—	—	—	100	—	—

Tatsächlich wurde, wie aus Tabelle IV und Fig. 1 hervorgeht, das Auftreten der erwarteten Hysteresis beobachtet. Das Durchleiten der Luft geschah mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2–3 Liter je Minute, auf 1 g angewandte Kohle gerechnet. Zur Er-

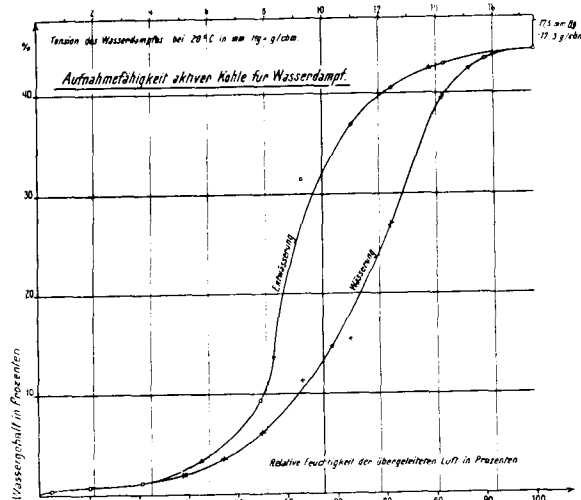


Fig. 1.

reichung des Gleichgewichts waren in der Regel 100–200 Liter Luft nötig, das ist ein Mehrfaches der theoretischen Menge. Dieser Befund ist bemerkenswert, weil daraus das überaus träge Verhalten der Kohle gegenüber Wasserdampf, gleichgültig, ob im Sinne der Wasseraufnahme oder der Wasserabgabe, ersichtlich wird. (Fortsetzung folgt.)

Über kupfersaures Natrium.¹⁾

Von ERICH MÜLLER.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart am 21. Mai 1921, in der Fachgr. f. anorgan. Chemie.)

(Eingeg. 28. 6. 1921.)

Auf der vorjährigen Hauptversammlung in Hannover machte ich Mitteilung über die Löslichkeit des blauen Kupferhydroxydes in starker Natronlauge (Ztschr. f. angew. Chem. 33, I, 303 [1920]). Ich zeigte, daß diese zu tiefblauen Lösungen von beträchtlichem Kupfergehalt führt, die aber in hoher Konzentration nicht beständig sind. Sie lassen mit der Zeit einen braunen Niederschlag fallen und auch überschüssig zugesetztes Kupferoxyd wandelt sich in diesen um. Der braune Niederschlag besteht nicht aus CuO, sondern enthält chemisch gebundenes, nicht im stöchiometrischen Verhältnis zum Cu stehendes Wasser. Er ist als eine feste Lösung von CuO und Cu(OH)₂ aufzufassen, die im Gleichgewicht mit der flüssigen Lösung steht. In dem Maße, wie deren Kupfergehalt

¹⁾ Nach Versuchen von Fr. Ilse Ernst.