

Heterogene Kinetik gelöster Gase.

I. Die Abgabe von Kohlendioxyd aus wässriger Lösung an einen indifferenten Gasblasenstrom

Von

Friedrich Pollak

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1924)

Über den Gleichgewichtszustand zwischen einem Gas und seiner gesättigten Lösung besitzen wir, normales Verhalten des betrachteten Stoffes vorausgesetzt, klare und sichere Vorstellungen, deren mathematischer Ausdruck das Henry'sche Gesetz ist. Dieses besagt bekanntlich, daß der osmotische Druck des gelösten Gases seinem Partialdruck im Gasraum proportional ist, beziehungsweise kann man bei Gültigkeit der Gasgesetze für beide Drucke die räumlichen Konzentrationen einsetzen. Über die Vorgänge hingegen, welche zu dem Gleichgewichtszustand führen, also über die Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit und über das Entweichen eines gelösten Gases aus seiner Lösung sind zwar Vorstellungen entwickelt, aber durchaus noch nicht in einwandfreier Weise bestätigt worden. Dieser unbefriedigende Stand unserer Kenntnisse findet sich wohl auch auf anderen Gebieten der Reaktionskinetik, aber die Aufklärung der Wechselwirkung zwischen Gasen und Flüssigkeiten wird nicht nur dadurch besonders schwierig, daß es sich um Vorgänge im heterogenen System handelt, bei denen also die Oberfläche eine Rolle spielt, sondern auch dadurch, daß einwandfreie experimentelle Methoden nicht leicht zu finden sind. Für die Kinetik der großen Zahl heterogener Systeme ist die Annahme entwickelt worden, daß der Vorgang, der die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt, ein Diffusionsvorgang ist, auf welchen daher die Differentialgleichungen der Diffusion Anwendung zu finden haben. Die chemische Reaktion selbst geht mit einer im Vergleich zur Diffusion praktisch unendlich großen Geschwindigkeit vor sich. Dieser Vorgang und seine Geschwindigkeit können aber nicht beobachtet werden, weil, selbst bei stärkster Rührung, an der Grenzfläche stets eine dünne Übergangsschicht adhärirt, welche sich der Rührung entzieht, und in welcher die Diffusion stattfindet. Diese Hypothese für Systeme fest-flüssig zuerst von Noyes und Whitney¹ am besonderen Falle aufgestellt und von Nernst² verallgemeinert, wurde am experimentellen Material

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 689 (1897).

² „ „ „ „ 47, 52 (1904).

verschiedener Forscher geprüft und bestätigt. Man kann dann umgekehrt unter der Annahme dieser Hypothese aus den gemessenen Werten für die Geschwindigkeit und der als bekannt vorausgesetzten Diffusionskonstante sowie der wirksamen Oberfläche die Dicke der adhärierenden Schicht berechnen. Auf die uns hier interessierenden Systeme flüssig-gasförmig ist diese Hypothese zum Beispiel von Julius Meyer¹ angewendet worden, ferner von W. A. Roth,² bei welchen jedoch, wie nebenbei bemerkt sei, die Differentialgleichungen insofern unrichtig angesetzt sind, daß als Momentankonzentration die Anfangskonzentration vermindert um die bereits wegdiffundierte Menge eingesetzt ist. In letzter Zeit verwendet den Diffusionsansatz u. a. Fricke.³ Etwas verändert findet sich die Diffusionsvorstellung bei Luther und Mac Dougall,⁴ welche zu beiden Seiten der Grenzfläche Gleichgewichtskonzentrationen annehmen und die Diffusion von der Grenzfläche weg als für die Geschwindigkeit maßgebend ansehen. Dies verändert nur die numerischen Werte der Zahlenrechnung, aber nicht das Wesen der Auffassung. Prinzipiell nicht verschieden ist auch der Ansatz für den Vorgang beim Durchtritt von Gas durch eine Flüssigkeitsoberfläche bei Ch. Bohr,⁵ welcher von der dynamischen Auffassung des Gleichgewichtszustandes ausgeht und den Absorptionskoeffizienten eines Gases als Verhältnis zweier anderer Konstanten betrachtet, die er als Evasions- und Invasionskoeffizienten bezeichnet. Die Form seiner Gleichungen entspricht der Diffusionsauffassung. Dagegen weicht die experimentelle Methodik Bohr's insofern von der der übrigen genannten Autoren ab, daß diese den Gasaustausch zwischen der Flüssigkeit und durchperlegenden Blasen betrachten, während Bohr Gasströme über die unbewegte Oberfläche der Flüssigkeit bläst und für möglichste Ausschaltung von Diffusionsvorgängen in der Lösung durch kräftige mechanische Rührung sorgt. Bei den anderen Autoren wird die freie Flüssigkeitsoberfläche als Durchgangsoberfläche für das Gas nicht berücksichtigt, obwohl sie im allgemeinen neben den Oberflächen der Blasen nicht zu vernachlässigen ist. Allen genannten Arbeiten gemeinsam ist die Nichtberücksichtigung des über der Flüssigkeit befindlichen Gefäßraumes, welcher bei der Betrachtung der Gasabgabe durch eine Lösung als mehr oder weniger wirksames Reservoir für das ausgeströmte Gas angesehen werden muß.

Im nachfolgenden soll über einige Versuche berichtet werden, welche bezweckten, unter Verbindung der Gasblasenmethode mit der Berechnungsweise Bohr's und Berücksichtigung der beiden zuletzt erwähnten Umstände, die Gesetzmäßigkeiten der Gasabgabe aus wässrigen Kohlendioxydlösungen an einen indifferenten Gasstrom festzustellen.

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 249 (1909).

² » » » 15, 328 (1909).

³ » » physik. Chem. 104, 363 (1923).

⁴ » » » 62, 206 (1908).

⁵ Ann. d. Physik, 68 (304), 500 (1899).

I. Experimenteller Teil.

1. Allgemeines.

Wenn es sich darum handelt, den Vorgang in der Phasengrenzfläche und seine Geschwindigkeit experimentell zu beobachten, so ist es notwendig, die eventuell langsameren Diffusionsvorgänge in den beiden Phasen selbst auszuschalten. Die hierzu notwendige Rührung in der Flüssigkeit kann bei entsprechend gewählter Form des Gefäßes der durchperlende Blasenstrom selbst besorgen. Aber auch im Gasraum trägt, wie diesbezüglich angestellte Versuche glaubhaft erscheinen ließen, das durchströmende Gas unter derselben Bedingung in ausreichendem Maße zur Vermischung bei, deshalb wurden besondere Rührvorrichtungen nicht verwendet.

Es wurde darauf Rücksicht genommen, daß im Sinne der Nernst'schen Hypothese der Vorgang in der Grenzfläche eine außerordentlich große Geschwindigkeit haben könnte. Dem wurde bei der Wahl der analytischen Methode und der Konstruktion der Apparatur Rechnung getragen. Es sollten sowohl der Gasraum als auch das Flüssigkeitsvolumen während eines Versuches konstant gehalten und der Fortschritt der Reaktion, ohne diese selbst zu unterbrechen, festgestellt werden. Daher verbot sich eine Analyse im Reaktionsgefäß selbst, auch die Leitfähigkeitsmethode aus einem gleich zu erwähnenden Grunde.¹ Das abgegebene Gas wurde aus dem Reaktionsgefäß fortgeführt und in Absorptionsgefäßen zur Wägung gebracht. Die Bestimmung der Anfangskonzentrationen geschah dadurch, daß die Messungen stets von der gesättigten Gaslösung begannen, so daß bei bekannten Inhalten von Flüssigkeits- und Gasraum die eingeschlossenen Gasmengen aus dem bekannten Löslichkeitskoeffizienten berechnet werden konnten. Da nun festgestellt war, daß platinierete Platinoberflächen merkliche Mengen Gas adsorbieren,² mußte auf deren Anbringung zwecks Leitfähigkeitsmessungen verzichtet werden.

Die Führung der Reaktion vom Gleichgewichte weg muß bei jedem Versuch zumindest im Beginne desselben einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß der Gegenreaktion — Eindringen des CO₂-Gases in die Lösung — bewirken, ein Umstand, welcher natürlich auch bei den Versuchen der genannten Forscher zu berücksichtigen war. Denn es ist im allgemeinen nicht möglich, eine Gaslösung ohne darüber befindliches ungelöstes Gas herzustellen und bei Unkenntnis der Größenordnung von Invasions- und Evasionskoeffizienten voraussehen, wie schnell dieses Gas über der Lösung entfernt werden müßte, um die Invasion derartig klein zu machen, daß das System stets weit vom Gleichgewicht entfernt und die Geschwindigkeitsdifferenz der gegenläufigen Reaktionen so groß sei, daß eine sichere Berechnung möglich ist. Bohr sucht dies zu erreichen, indem er

¹ Optische Methoden könnten allenfalls in Betracht kommen.

² Unveröffentlichte Privatmitteilung von Herrn Prof. Klemenc.

einen Gasstrom mit »hinlänglicher« Geschwindigkeit über die Flüssigkeitsoberfläche hinwegsaugt. Bei der Blasenmethode kann man annehmen, daß durch die Trennungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeitsraum Invasion und Evasion gleichzeitig in vergleichbarem Grade stattfinden, während durch die Blasenoberfläche bei nicht zu langem Blasenweg, also kurzer Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit, nur die Evasion vor sich geht. Im folgenden soll deshalb die erstgenannte Trennungsfläche als Invasionsfläche, die Summe dieser und sämtlicher, während eines bestimmten Zeitintervalls die Flüssigkeit passierenden Blasenoberfläche als Evasionsfläche bezeichnet werden. Die Wirkung des durchgeleiteten Gasstromes besteht dann in zweierlei. Es wird ein Teil der Evasionsfläche, nämlich der auf die Blase entfallende stets erneuert und als Invasionsfläche unwirksam gemacht, wobei man es in der Hand hat, durch geeignete Maßnahmen diesen Teil der Evasionsfläche innerhalb gewisser Grenzen gegenüber dem auch als Invasionsfläche wirkenden bedeutend zu variieren. Außerdem führt der Gasstrom aus dem Gasraum des Reaktionsgefäßes Kohlendioxyd weg und vermindert dadurch ebenfalls die Invasionswirkung gegenüber dem Gleichgewichtszustande.

2. Das Reaktionsgefäß.

Auf Grund dieser Erwägungen wurde der nachstehend beschriebene Apparat konstruiert. Ein senkrecht stehendes zylindrisches Glasgefäß von zirka 30 *cm* Höhe und zirka 4·5 *cm* innerem Durchmesser diente als eigentliches Reaktionsgefäß. Im oberen Teile war ein Glasstopfen eingeschliffen, der drei Bohrungen besaß, die an Hand der Fig. 1 näher beschrieben werden sollen. An Bohrung I war ein Einleitungsrohr, das fast bis zum Boden reichte, angeschmolzen. Bohrung II diente zur Ableitung aus dem Gasraum, die horizontale Bohrung III war im Winkel von 120° gebogen, ihre Funktion wird aus den späteren Erörterungen klar werden. Ihre beiden Mündungen sowie die oberen der beiden anderen Bohrungen lagen in einer Ebene. In derselben Ebene hatte der Mantelschliff sechs Öffnungen in gleichen Abständen, welche außen Glasröhren trugen. Von diesen waren zwei nebeneinanderliegende (*a*) in der aus der Figur ersichtlichen Weise gabelförmig zusammengefaßt. Die zwei gegenüberliegenden (*b*) trugen je ein kleines, offenes Hg-Manometer, das dritte Paar (*c*) war in einiger Entfernung oberhalb des Stopfens in einem Glashahn unter 90° Abstand einmündend zusammengeführt (*S* in Fig. 3). Dieser Hahn war ein Schwanzhahn, der senkrecht auf die Schwanzbohrung und in einer Ebene mit ihrer oberen Öffnung noch eine gerade Bohrung besaß. Sein Mantelschliff trug den Einmündungsstellen der Rohre *c* gegenüberliegend je einen kurzen Rohransatz mit Schlaucholive.

Der zylindrische Teil des Reaktionsgefäßes trug auf seiner Außenwand eingeztzt eine Millimeterteilung. Sein Rauminhalt im geschlossenen Zustande, abgelesen an dieser Teilung, sowie im ganzen mit Einschluß der Bohrung II, aber ohne den Inhalt des Einleitungsrohres und der Bohrung I, war ausgemessen.

Im Gebrauchszustande waren an das Gefäß Glas an Glas mittels kurzer Vakuumschläuche die übrigen Teile der Apparatur, und zwar bei *A* das gleich zu besprechende Strömungsmanometer, bei *c* die Absorptionsgefäße angeschlossen. Mittels einer geeigneten Aufhängevorrichtung war es in einen elektrisch geheizten und regulierten, großen, gläsernen Thermostaten eingesenkt, so zwar, daß die Rohre *a* und *A* gänzlich, die Rohre *b* bis über die Ansatzstellen der Manometer hinaus sich im Wasser befanden. Die Manometer selbst ragten nur mit ihren offenen Enden über den Wasserspiegel. So konnte das Gefäß, ohne es aus dem Thermostaten zu entfernen, geöffnet, gefüllt oder mittels Hebers entleert werden. Im Gebrauchszustande jedoch

befanden sich alle Leitungen, so weit nötig, im Wasserbad. Die lichte Weite der Röhren und der Hahnbohrungen betrug 4 bis 5 *mm*, was, wie festgestellt wurde, für ein praktisch reibungsloses Strömen der Gase genügend war.

3. Der Gasstrom und die Messung seiner Geschwindigkeit.

Stickstoff wurde einem Stahlzylinder mittels eines Le Rossignol-Ventils entnommen, strömte durch eine Reinigungs-, beziehungsweise Trocknungsapparatur,

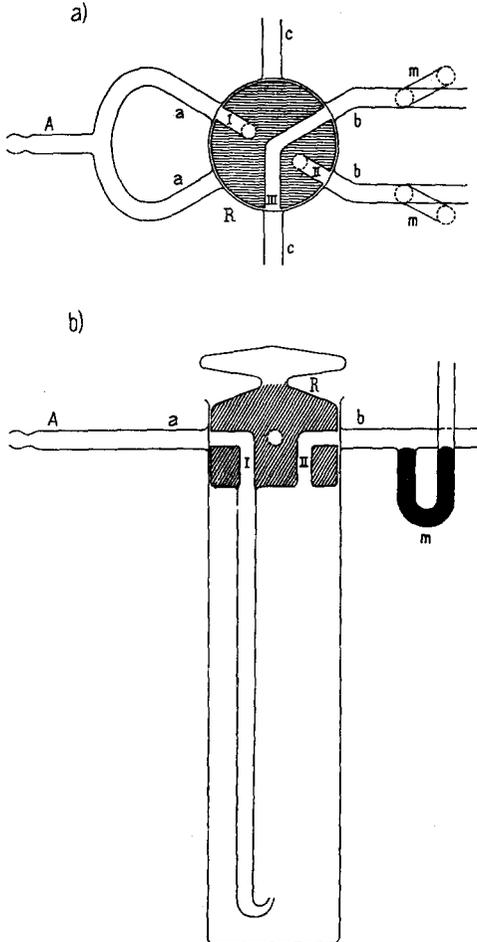


Fig. 1.

und zwar ein langes Natronkalkrohr, ein langes Chlorcalciumrohr, eine große, mit Glasperlen beschickte Schwefelsäurewaschflasche und ein Rohr mit Schliff, in welchem sich ein Schiffchen mit Phosphorpentoxyd befand, und trat sodann in ein fünffaches Strömungsmanometer, welches in demselben Thermostaten eingesenkt war wie das eigentliche Reaktionsgefäß. Das Strömungsmanometer hatte die in der Fig. 2 skizzierte Form. I war die weiteste, V die engste Kapillare. Um den Apparat kompensiös und gleichzeitig die Kapillaren möglichst lang zu machen, waren diese senkrecht zur Ebene des ganzen Apparates in Windungen hin und her geführt, wodurch erreicht

wurde, daß bei einer Länge von ungefähr 80 *cm* der einzelnen Kapillare die Gesamthöhe des Apparates nur 22 *cm* betrug. Auch das nach unten führende Zuleitungsrohr *B* besaß ähnliche Windungen, wodurch eine bessere Vorwärmung des Stickstoffes erzielt werden sollte. Der Stand des Quecksilbers in den Manometerschenkeln wurde an einer dahinter angebrachten Millimeterskala abgelesen. Durch Hähne konnten die einzelnen Kapillaren ein- oder ausgeschaltet werden. Der Apparat wurde für trockenen Stickstoff geeicht, und zwar in der folgenden Weise, die etwas ausführlicher beschrieben werden soll, weil die Methode der Eichung für die nachherige Auswertung der Angaben des Manometers wesentlich ist.

4. Eichung und Gebrauch des Strömungsmanometers.

Die Geschwindigkeitsmessung an strömenden Gasen mittels des Strömungsmanometers beruht auf der inneren Reibung der Gase. Wenn ein Gas durch eine

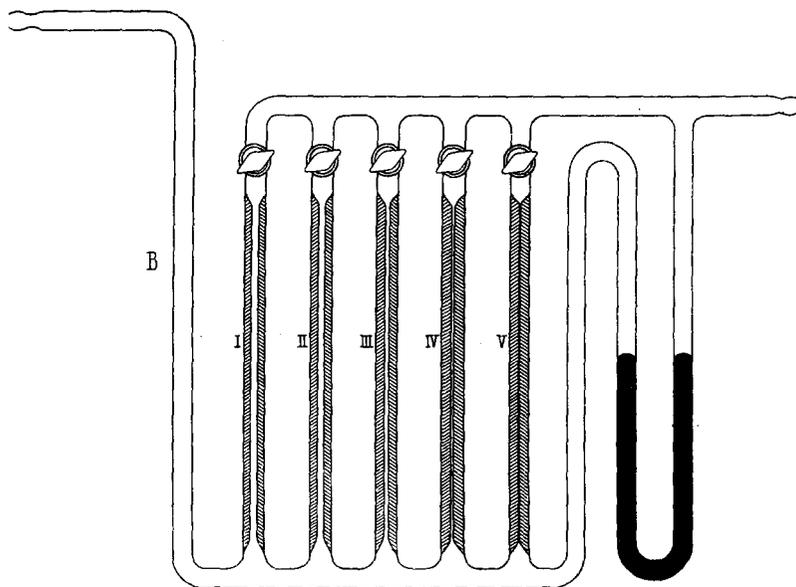


Fig. 2.

Kapillare strömt, so gilt bei kleinen Geschwindigkeiten für das in der Zeit t durch die Kapillare von der Länge l und dem Radius r durchgeströmte Gasvolumen v die Poiseuill'sche Gleichung $v = \frac{(P_1 - P_2) \pi r^4}{\eta l} t$, worin η den Koeffizienten der inneren Reibung und P_1 und P_2 bezüglich den Druck am Anfang und am Ende der Kapillare bedeuten. Das Gesetz gilt bekanntlich auch für Flüssigkeiten. Es besteht aber der Unterschied, daß bei den praktisch inkompressiblen Flüssigkeiten das Volumen ohneweiters bestimmt ist, während bei Gasen noch der Druck angegeben werden muß, unter welchem es gemessen wird. Die obige Form der Gleichung liefert das Volumen unter dem Druck $\frac{P_1 + P_2}{2}$.¹ Es genügt daher zur Bestimmung des durchgeströmten Gasvolumens nicht die Angabe der Druckdifferenz wie bei Flüssigkeiten, sondern es muß auch noch der Druck wenigstens an einem Ende der Kapillare

¹ Vgl. O. E. Meyer, Ann. d. Physik, 148 1 (1873).

selbst gegeben sein. Deshalb ist sowohl bei der Eichung als auch bei der nachherigen Anwendung des Strömungsmanometers stets der herrschende Barometerstand und die Druckverhältnisse in der gesamten Apparatur zu berücksichtigen. Was die Konstante η der Formel betrifft, so ist sie nach der Theorie vom Druck unabhängig. hingegen besteht Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar ist η proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur. Wenn dieser Einfluß auch nicht allzu groß ist,¹ so wurde trotzdem, wie bereits erwähnt, das Strömungsmanometer in demselben Thermostaten gehalten wie das eigentliche Reaktionsgefäß, da hierdurch gleichzeitig die Vorwärmung des Stickstoffs besorgt wurde. Auch bei der Eichung war dies der Fall.

Zwischen dem P_2O_5 -Gefäß und dem Strömungsmanometer war sowohl bei der Eichung als auch später im Gebrauch ein gewöhnliches offenes Manometer eingeschaltet.

Bei der Eichung wurde das Gas, nachdem es das Strömungsmanometer passiert hatte, in einen Rezipienten geleitet, wo es unter gemessenen Druck- und Temperaturbedingungen aufgefangen wurde und gleichzeitig eine entsprechende Wassermenge verdrängte, die zur Wägung gebracht wurde. Die Temperatur des Wassers während des Ausfließens wurde zum Zweck der Dichtebestimmung ebenfalls gemessen. Durch geeignete Vorrichtungen konnte, was natürlich sehr wesentlich ist, erreicht werden, daß nicht nur der Gasstrom, sondern auch das Ausfließen des Wassers einen stationären Charakter angenommen hatte, ehe mit dem Auffangen des letzteren im gewogenen Gefäß begonnen wurde. Ebenso erfolgte die Beendigung des Auffangens während des stationären Strömens. Beide Augenblicke wurden an einer Stopuhr abgelesen. Die Wägung der Wassermenge geschah auf einer Dezimalwaage auf Gramme genau.

Würde das Durchströmen des Gases durch das Strömungsmanometer im ganzen Bereiche der angewendeten Gasgeschwindigkeiten und Kapillaren dem Poiseuille'schen Gesetze gehorchen, so würde es genügen, für jede Kapillare einige

wenige Werte $\frac{v}{l} = G$ in Abhängigkeit von der abgelesenen Druckdifferenz zu bestimmen, welche bei graphischer Darstellung auf einer Geraden liegen müßten. Da jedoch bei den weiteren Kapillaren bald Turbulenzreibung eintritt, erhält man keine Geraden, sondern gekrümmte Kurven, so daß es nötig ist, zwecks genauer Interpolation eine größere Anzahl Punkte zu bestimmen. Nur bei der engsten Kapillare lagen die Punkte auf einer Geraden. In sorgfältiger und langwieriger Arbeit wurden Eichkurven aufgenommen, welche gestatteten, für jede abgelesene Druckdifferenz das durch die Kapillare in der Zeiteinheit strömende Gasvolumen (Stickstoff), und zwar bei der Temperatur des Thermostaten, für welche die Eichung galt, und dem Druck in der Kapillarenmitte, abzulesen. Dieser Druck konnte jederzeit durch Vergleich der Angaben des Strömungsmanometers selbst und des knapp davor angebrachten offenen Manometers bestimmt werden.

5. Sonstige Apparaturteile.

Die sonstigen Apparaturteile und ihre Funktionen sollen mit der Ausführung der Versuche beschrieben werden. Nur von den der Absorption und Wägung des Kohlendioxyds dienenden Teilen sei so viel gesagt, daß an die Rohre *b* je ein größeres, mit CO_2 gesättigtem Chlorcalcium gefülltes und mit Glashähnen absperrbares U-Rohr angefügt war, dazu bestimmt, aus dem Reaktionsgefäß fortgeführten Wasserdampf und Tröpfchen aufzufangen. An diese konnten die eigentlichen Absorptionsgefäße angeschaltet werden, U-Röhren von 25 cm Länge und 1.5 cm Weite mit Glashähnen. Sie waren mit Natronkalk beschickt, der häufig gewechselt wurde, und wurden stets, mit trockenem Stickstoff gefüllt, nach der Schwingungsmethode bis auf 0.1 mg ausgewogen. In diesem Teile der Apparatur geschahen alle Verbindungen

¹ Die aufgenommenen Eichkurven für 15° und 30° C. waren praktisch identisch.

Glas an Glas durch leicht abstreifbare Kautschukschläuche. Diese Verbindungen hielten, wie ausprobiert wurde, einem inneren Überdruck von 20 *mm* Hg gegenüber dicht. Im übrigen wurden Vakuumschläuche verwendet. Alle Hähne und Schiffe wurden mit Kahlbaum'schen Vakuumfett gedichtet.

6. Beschreibung der Versuche.

Das Reaktionsgefäß wurde zum Teil mit destilliertem Wasser gefüllt und dieses mit CO_2 aus der Bombe gesättigt. Das Einleiten geschah in mäßigem Strome mindestens 15 Stunden lang, um sichere Sättigung zu erzielen. Das Gas wurde hierbei durch den einen kurzen Ansatz *d* des Schwanzhahnes *S* eingeleitet, passierte die gerade Bohrung, stieg dann durch das eine Rohr *c* ab zum Stopfen *R* des Reaktionsgefäßes, trat durch die Bohrung *I* und das angeschmolzene Einleitungsrohr in die Flüssigkeit und verließ das Reaktionsgefäß durch die Bohrung *II*, das andere Rohr *c* und die Schwanzbohrung des Schwanzhahnes. Die Hähne *R* und *S* befanden sich also in der durch die Fig. 3 *c* angegebenen Stellung oder in der dazu spiegelbildlichen (mit der Apparateebene als Spiegelebene).

Der eigentliche Versuch begann damit, daß noch während der Sättigung mit CO_2 die gewünschte Geschwindigkeit des Stickstoffstromes mittels des Le Rossignol-Ventiles und des Strömungsmanometers eingestellt wurde. Der Stickstoff passierte hierbei den Stopfen des Reaktionsgefäßes durch die horizontal gewinkelte Bohrung, das eine Rohr *b* und das daran geschaltete Chlorcalciumrohr (vgl. Fig. 3 *c*), indem er hierbei diesen Teil der Leitung von CO_2 und Feuchtigkeit befreite.¹ Sobald angenommen werden konnte, daß dies erreicht war, wurde ein gebogenes Natronkalkrohr an die Leitung angesetzt, von welchem eine Schlauchverbindung zu einem Y-Rohr und von hier einerseits ins Freie, andererseits zu einem Druckregler führte. Dieser bestand aus einem mit Wasser gefüllten Glaszylinder mit doppelt durchbohrtem Korkstopfen. Durch die eine Bohrung ging ein Glasrohr, dessen Mündung so weit unter die Wasseroberfläche eingelenkt wurde, wie dies bei der Mündung des Einleitungsrohres im Reaktionsgefäß der Fall war. Der andere Ast des Y-Rohres wurde hierbei durch ein kurzes Schlauchstück mit Quetschhahn verschlossen gehalten. Sobald der N_2 -Strom konstant geworden war, wurde der CO_2 -Strom abgesperrt, ohne seinen Zuführungsschlauch vom Apparat abzulösen. Dann wurde der Stopfen des Reaktionsgefäßes so gedreht, daß seine Einleitungsöffnung an das nächstbefindliche Rohr *a* anschloß (vgl. Fig. 3 *a* und *c*), und sobald die erste Blase in die Flüssigkeit eintrat, der zuletzt erwähnte Quetschhahn geöffnet und die Zeit abgelesen. Erst jetzt wurde der CO_2 -Einleitungsschlauch vom Apparat abgenommen. Notiert wurden ferner der Stand des

¹ Es war dies eigentlich nur dann notwendig, wenn der Apparat zwecks Reinigung oder Wassereinfüllung geöffnet worden war. Sonst wurde mittels der Hähne der Chlorcalciumrohre, die nicht entfernt wurden, die Apparatur abgesperrt gehalten.

Barometers, des Strömungsmanometers, des Manometers davor, des kurzen Manometers hinter dem Reaktionsgefäß (welches nur den Zweck hatte, festzustellen, ob infolge zu dichter Füllung des Natronkalkrohres der Druck im Gasraum des Reaktionsgefäßes sich wesentlich vom Atmosphärendruck unterschied), der Stand des Flüssigkeitsspiegels und seine Höhe über der Mündung des Einleitungsrohres und die Blasenzahl in der Zeiteinheit, letztere in der Weise, daß eine größere Anzahl Blasen abgezählt und gleichzeitig die Zeit mittels einer Stopuhr gemessen wurde. Gleichzeitig wurde aus den Rohren *c* das darin befindliche Kohlendioxyd entfernt: Das Rohr, welches jetzt durch den Stopfen des Reaktionsgefäßes abgesperrt war,¹ wurde durch die Schwanzbohrung des Hahnes *S* (vgl. Fig. 3 *b*) mittels eines Vakuumschlauches mit einem Zweiweghahn verbunden, der es gestattete, dieses Rohr *c* abwechselnd mit einer Wasserstrahlpumpe zu evakuieren und aus einem zweiten Stahlzylinder mit Stickstoff, der in ähnlicher Weise wie der des Entgasungsstromes

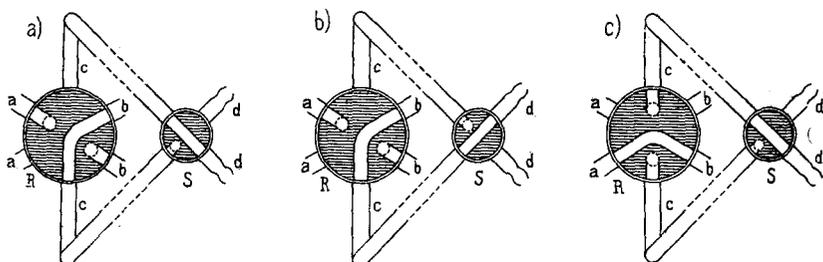


Fig. 3.

gereinigt war, zu füllen. Ein Hg-Ventil sorgte hierbei für die notwendige Bewegungsfreiheit. Diese Operation wurde fünf bis sechsmal wiederholt, der Schwanzhahn hierauf um 90° gedreht (Fig. 3 *a*) und aus dem anderen Rohr *c* das Kohlendioxyd durch die horizontale Bohrung III des Stopfens und das freie Rohr *b* hinausgeblasen, so daß auch dieser Weg von CO_2 und Feuchtigkeit befreit wurde.

Sobald dies erreicht war, wurde an dieses Leitungsende ein gebogenes Natronkalkrohr angesetzt, ohne den Stickstoffstrom gänzlich abzustellen. Durch eine Drehung des Stopfens *R* um 60° konnte jetzt in einem passenden Moment der Entgasungsstrom in dieses Natronkalkrohr umgeschaltet werden, ohne daß bei einigermaßen geschicktem Arbeiten eine Stockung in der Entgasung eintrat. In seinem früheren Ableitungsweg mußte sich aber noch CO_2 befinden, das nicht bis in das Natronkalkrohr gelangt war. Dieses wurde daher nach entsprechender Drehung des Schwanzhahnes² mittels der

¹ In der Fig. 3 *b* das oben gezeichnete.

² Spiegelbild zu Fig. 3 *a*.

N_2 -Nebenleitung in das Absorptionsrohr hineingeblasen. Sobald angenommen werden konnte, daß dies geschehen war, wurde dieses Natronkalkrohr abgeschaltet und durch ein anderes ersetzt, das für die dritte Messung diente. So konnte durch Betätigung der Hähne R und S sowie mit Hilfe des N_2 -Nebenstromes das weggeführte Kohlendioxyd, ohne den Entgasungsprozeß zu unterbrechen, quantitativ auf beliebig viele Absorptionsröhren verteilt werden.

Der obenerwähnte Druckregler wurde nur im Beginne des Versuches betätigt. Er hat folgenden Zweck: Würde man den eingestellten Stickstoffstrom durch die horizontale Bohrung passieren lassen (Fig. 3c) und dann plötzlich in das Einleitungsrohr I (in Fig. 1) umschalten, so würde das P_2 in der Poiseuille'schen Gleichung plötzlich geändert werden, nämlich um die zu überwindende Wassersäule und es würde, insbesondere bei langsamem Gasstrom, eine längere Zeit dauern, ehe auch das P_1 durch Nachströmen von Gas aus dem Stahlzylinder einen solchen Betrag erreicht hätte, daß die frühere Differenz und damit auch Geschwindigkeit sowie ein konstanter $\frac{P_1 + P_2}{2}$ — Wert wieder erreicht wäre. Um diese Störung

möglichst zu vermeiden, wird durch die Vorschaltung des erwähnten Druckreglers nahezu dasselbe Druckgefälle in der Leitung hervorgerufen, wie es dann nach Einschaltung des Reaktionsgefäßes herrscht.

In der skizzierten Art und Weise wurden Versuche bei $14 \cdot 5^\circ C$. vorgenommen, wobei eine möglichste Variation und Kombination der Versuchsbedingungen angestrebt wurde. Variiert wurden das Verhältnis zwischen Gasraum und Flüssigkeit, die Gasgeschwindigkeit und die Blasenzahl bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit. Letzteres wurde zu erreichen gesucht durch Verwendung verschieden großer Mündungen des Einleitungsrohres.

In der Tabelle 1 sind die Daten der Versuche, geordnet nach zunehmendem Flüssigkeitsvolumen, zusammengestellt. Es bedeutet:

V = das Volumen der Flüssigkeit in cm^3 ,

v = das Volumen des darüber befindlichen Gasraumes, definiert in der später zu besprechenden Art, ebenfalls in cm^3 ,

h = den Blasenweg in cm ,

N = die Anfangsmenge CO_2 in der Lösung, in Millimolen,

n = die Anfangsmenge CO_2 im Gasraum, in Millimolen,

b = den Barometerstand in mm ,

G = die Geschwindigkeit des N_2 -Stromes in $cm^3/min.$, und zwar unter dem Barometerstand gemessen,

B = die Blasenzahl in der Sekunde,

ω = die Oberfläche einer einzelnen Blase in cm^2 .

Δv ist die während des Zeitintervalls Δt (in Minuten) aufgefangene Menge CO_2 in Millimolen. k_3 ist eine später zu besprechende Konstante.

Die Blasenoberfläche ω wurde in der Weise erhalten, daß aus dem Vergleich von G und B das Volumen der einzelnen Blase berechnet, dieses auf den Druck in der Mitte des Blasenweges reduziert und daraus unter der Annahme kugelförmiger Blasen ω berechnet wurde.

Die Trennungsfläche zwischen Gasraum und Lösung hatte bei allen Versuchen die Größe von 13.5 cm^2 .

Tabelle 1.

			Δv	Δt
1.	$V = 126.8$	$v = 220.4$	4.341	30
	$N = 5.732$	$n = 9.150$	2.875	30
	$G = 3.45$	$B = 1.75$	1.861	30
	$h = 7.20$	$k_3 = 0.017$	1.307	30
	$\omega = 0.49$	$b = 744.7$	0.932	30
2.	$V = 126.8$	$v = 220.4$	6.573	25
	$N = 5.797$	$n = 9.253$	3.011	25
	$G = 7.05$	$B = 3.70$	1.711	25
	$h = 7.20$	$k_3 = 0.035$	1.014	25
	$\omega = 0.48$	$b = 753.1$	0.630	25
3.	$V = 127.0$	$v = 220.2$	5.336	30
	$N = 5.788$	$n = 9.217$	3.146	30
	$G = 4.38$	$B = 2.22$	1.957	30
	$h = 7.21$	$k_3 = 0.021$	1.295	30
	$\omega = 0.49$	$b = 750.8$	0.827	30
4.	$V = 127.0$	$v = 220.2$	6.380	25
	$N = 5.703$	$n = 9.081$	3.052	25
	$G = 7.23$	$B = 3.70$	1.623	25
	$h = 7.21$	$k_3 = 0.035$	0.989	25
	$\omega = 0.49$	$b = 739.7$	0.598	25
5.	$V = 128.5$	$v = 218.7$	4.375	50
	$N = 5.810$	$n = 9.081$	2.973	50
	$G = 2.06$	$B = 1.08$	1.977	50
	$h = 7.33$	$k_3 = 0.010$	1.400	50
	$\omega = 0.49$	$b = 744.8$	0.959	50
6.	$V = 161.2$	$v = 185.2$	4.218	40
	$N = 7.219$	$n = 7.616$	2.500	40
	$G = 2.19$	$B = 1.04$	1.684	40
	$h = 9.52$	$k_3 = 0.012$	1.245	40
	$\omega = 0.52$	$b = 737.7$		

			Δv	Δf
7.	$V = 161.2$	$v = 185.2$	7.489	25
	$N = 7.286$	$n = 7.687$	2.984	25
	$G = 8.88$	$B = 3.45$	1.609	25
	$h = 9.52$	$k_3 = 0.052$	0.986	25
	$\omega = 0.59$	$b = 744.5$	0.766	35
8.	$V = 161.3$	$v = 185.1$	6.418	30
	$N = 7.278$	$n = 7.670$	3.043	30
	$G = 5.66$	$B = 2.38$	1.705	30
	$h = 9.53$	$k_3 = 0.033$	0.979	30
	$\omega = 0.56$	$b = 743.3$		
9.	$V = 171.6$	$v = 176.4$	4.309	40
	$N = 7.660$	$n = 7.231$	2.514	40
	$G = 2.35$	$B = 0.32$	1.705	40
	$h = 8.83$	$k_3 = 0.014$	1.264	40
	$\omega = 1.20$	$b = 735.3$		
10.	$V = 171.6$	$v = 176.4$	6.039	30
	$N = 7.759$	$n = 7.324$	2.718	30
	$G = 5.71$	$B = 0.72$	1.700	30
	$h = 8.83$	$k_3 = 0.035$	1.175	30
	$\omega = 1.23$	$b = 744.8$		
11.	$V = 171.6$	$v = 176.4$	6.983	15
	$N = 7.746$	$n = 7.313$	2.684	15
	$G = 15.20$	$B = 1.72$	1.566	15
	$h = 8.83$	$k_3 = 0.093$	1.059	15
	$\omega = 1.34$	$b = 743.6$		
	$V = 285.4$	$v = 62.6$	6.157	13
	$N = 12.829$	$n = 2.584$	2.859	13
	$G = 27.10$	$B = 2.84$	1.936	13
	$h = 17.30$	$k_3 = 0.508$	1.080	13
	$\omega = 1.41$	$b = 740.5$		
13.	$V = 285.6$	$v = 62.4$	3.698	50
	$N = 12.013$	$n = 2.611$	2.064	50
	$G = 2.16$	$B = 0.29$	1.600	50
	$h = 17.31$	$k_3 = 0.036$	1.305	50
	$\omega = 1.20$	$b = 750.5$		
14.	$V = 285.9$	$v = 62.1$	5.805	20
	$N = 13.105$	$n = 2.614$	2.780	20
	$G = 14.11$	$B = 1.61$	2.011	20
	$h = 17.33$	$k_3 = 0.245$	1.423	20
	$\omega = 1.33$	$b = 755.1$		

			Δv	Δt
15.	$V = 286.0$	$v = 62.0$	5.111	30
	$N = 13.095$	$n = 2.607$	2.661	31
	$G = \begin{cases} 6.96 \\ 6.71 \end{cases}$	$B = \begin{cases} 0.84 \\ 0.83 \end{cases}$	1.809	29
	$h = 17.34$	$k_3 = \begin{cases} 0.116 \\ 0.121 \end{cases}$	1.400	30
	$\omega = \begin{cases} 1.28 \\ 1.26 \end{cases}$	$b = 754.2$		
16.	$V = 287.5$	$v = 58.9$	4.048	35
	$N = 13.008$	$n = 2.447$	2.189	35
	$G = 2.92$	$B = 1.32$	1.711	35
	$h = 18.94$	$k_3 = 0.052$	1.305	35
	$\omega = 0.53$	$b = 745.3$	1.027	35
17.	$V = 287.5$	$v = 58.9$	5.611	30
	$N = 12.880$	$n = 2.423$	2.914	30
	$G = 6.46$	$B = 2.70$	1.909	30
	$h = 18.94$	$k_3 = 0.118$	1.339	30
	$\omega = 0.56$	$b = 738.0$	0.920	30
18.	$V = 287.5$	$v = 58.9$	5.805	25
	$N = 13.020$	$n = 2.450$	2.848	25
	$G = 8.28$	$B = 3.28$	1.952	25
	$h = 18.94$	$k_3 = 0.150$	1.352	26
	$\omega = 0.58$	$b = 746.0$	0.845	25
19.	$V = 304.4$	$v = 42.8$	4.282	40
	$N = 13.856$	$n = 1.789$	2.368	40
	$G = 2.67$	$B = 1.27$	1.800	40
	$h = 20.43$	$k_3 = 0.065$	1.527	45
	$\omega = 0.51$	$b = 749.8$	1.166	45
20.	$V = 304.4$	$v = 42.8$	4.093	30
	$N = 13.587$	$n = 1.754$	2.443	30
	$G = 4.23$	$B = 2.13$	1.866	30
	$h = 20.43$	$k_3 = 0.103$	1.402	30
	$\omega = 0.49$	$b = 735.3$	1.102	30
21.	$V = 304.9$	$v = 42.3$	5.109	25
	$N = 13.678$	$n = 1.743$	2.827	25
	$G = 7.27$	$B = 3.70$	1.955	25 ^{1/2}
	$h = 20.48$	$k_3 = 0.183$	1.348	25
	$\omega = 0.49$	$b = 739.0$	0.982	25
22.	$V = 305.1$	$v = 42.1$	3.045	50
	$N = 13.724$	$n = 1.739$	2.018	50
	$G = 2.12$	$B = 0.97$	1.543	50
	$h = 20.49$	$k_3 = 0.052$	1.204	50
	$\omega = 0.53$	$b = 741.0$	0.950	50

Außer den vorstehenden wurde auch noch eine Versuchsreihe ausgeführt mit einem Reaktionsgefäß von der Form eines auf der Spitze stehenden Kegels, wobei aber die Anordnung der übrigen Apparaturteile und die Arbeitsweise dieselbe blieb. Der Durchmesser der Bodenfläche dieses Gefäßes war 2 *cm*, derjenige am oberen Ende der Millimeterteilung 5 *cm*. Die Daten und Ergebnisse dieser Versuche enthält die Tabelle 2. Als veränderliches Bestimmungsstück kommt hier die Größe der Spiegeloberfläche hinzu, die mit *o* bezeichnet ist und für jeden Versuch direkt in der Weise bestimmt wurde, daß der ungefähre Durchmesser des Meniskus mittels eines Maßstabes und eines Spiegels (zur Vermeidung von Parallaxenfehlern) durch den Thermostaten hindurch bestimmt und von der berechneten Kreisfläche der durch das Einleitungsrohr ausgeschnittene Kreis abgezogen wurde. Der Durchmesser des Einleitungsrohres wurde an mehreren Stellen direkt gemessen. Es kommt übrigens nicht darauf an, daß *o* sehr genau bestimmt sei. Die Anordnung der Versuche ist wieder nach zunehmendem Flüssigkeitsvolumen *V*.

Tabelle 2.

			Δv	Δt
23.	$V = 22.9$	$v = 237.7$	5.468	15
	$N = 1.035$	$n = 9.863$	2.659	15
	$G = 10.05$	$B = 1.43$	1.355	15
	$h = 6.35$	$k_3 = 0.048$	0.666	15
	$\omega = 1.19$	$b = 744.2$	0.182	15
		$o = 5.96$		
24.	$V = 69.8$	$v = 190.8$	3.684	15
	$N = 3.179$	$n = 7.981$	2.355	15
	$G = 5.37$	$B = 0.83$	1.509	15
	$h = 12.57$	$k_3 = 0.031$	1.023	15
	$\omega = 1.11$	$b = 750.2$	0.604	15
		$o = 11.14$		
25.	$V = 70.0$	$v = 190.6$	3.780	15
	$N = 3.174$	$n = 7.935$	2.261	15
	$G = 5.55$	$B = 0.82$	1.525	15
	$h = 12.63$	$k_3 = 0.032$	1.005	15
	$\omega = 1.15$	$b = 746.7$	0.657	15
		$o = 11.14$		
26.	$V = 70.3$	$v = 190.3$	3.450	15
	$N = 3.200$	$n = 7.956$	2.270	15
	$G = 4.65$	$B = 2.50$	1.523	15
	$h = 12.64$	$k_3 = 0.027$	1.048	15
	$\omega = 0.48$	$b = 749.8$	0.768	15
		$o = 11.14$		

			Δv	Δt
27.	$V = 70.3$	$v = 190.3$	3.809	15
	$N = 3.196$	$n = 7.949$	2.395	15
	$G = 5.45$	$B = 2.25$	1.586	15
	$h = 12.64$	$k_3 = 0.031$	1.052	15
	$\omega = 0.58$	$b = 749.1$	0.714	15
		$o = 11.14$		
28.	$V = 76.6$	$v = 184.0$	5.191	15
	$N = 3.505$	$n = 7.734$	2.543	15
	$G = 8.20$	$B = 1.22$	1.361	15
	$h = 13.18$	$k_3 = 0.050$	0.827	15
	$\omega = 1.15$	$b = 753.8$	0.195	15
		$o = 15.00$		
29.	$V = 76.8$	$v = 183.8$	4.968	17
	$N = 3.492$	$n = 7.677$	2.548	17
	$G = 7.04$	$B = 1.05$	1.414	17
	$h = 13.20$	$k_3 = 0.043$	0.848	17
	$\omega = 1.14$	$b = 749.1$	0.475	17
		$o = 15.00$		
30.	$V = 212.5$	$v = 48.1$	2.886	15
	$N = 9.674$	$n = 2.013$	1.614	15
	$G = 5.10$	$B = 0.77$	1.261	15
	$h = 20.71$	$k_3 = 0.115$	0.941	15
	$\omega = 1.13$	$b = 749.9$	0.639	15
		$o = 24.35$		
31.	$V = 213.7$	$v = 46.9$	3.080	15
	$N = 9.741$	$n = 1.965$	1.755	15
	$G = 5.29$	$B = 0.82$	1.309	15
	$h = 20.75$	$k_3 = 0.123$	1.045	15
	$\omega = 1.12$	$b = 750.9$	0.845	15
		$o = 24.35$		
32.	$V = 214.1$	$v = 46.5$	2.927	15
	$N = 9.669$	$n = 1.930$	1.657	15
	$G = 4.42$	$B = 2.06$	1.270	15
	$h = 20.77$	$k_3 = 0.104$	1.048	15
	$\omega = 0.53$	$b = 743.9$	0.823	15
		$o = 24.35$		

II. Die Auswertung der Versuchsergebnisse.

Im Anschluß an Ch. Bohr wurde auf besondere Vorstellungen über die Art des Diffusionsvorganges in der Phasengrenzfläche und ob es überhaupt ein solcher sei, verzichtet, sondern nur vorausgesetzt,

daß der Gleichgewichtszustand zwischen Gasraum und Lösung als ein dynamischer aufzufassen ist, daß also für die Evasion eine Gleichung gilt

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C, \quad (1)$$

worin $\frac{dx}{dt}$ die Zunahme der bereits aus der Lösung entwichenen Gasmenge in der Zeiteinheit, C die Gaskonzentration in der Lösung bedeutet, und eine entsprechende Gleichung für die Invasion

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c, \quad (2)$$

worin c die Gaskonzentration im Gasraum vorstellt und $\frac{dx}{dt}$ die Zunahme der bereits in die Lösung eingeströmten Menge in die Zeiteinheit. Im Gleichgewicht sind die linken Seiten einander gleich und aus der Gleichsetzung der rechten Seiten folgt dann

$$\frac{C}{c} = \frac{k_2}{k_1} = L, \quad (3)$$

worin L den Ostwald'schen Löslichkeitskoeffizienten bedeutet. Wie ohne weiteres ersichtlich, kann man die beiden Gleichungen auch als Differentialgleichungen irgendwelcher Diffusionsvorgänge ansehen.

So lange kein Gleichgewicht vorhanden ist, hat die Differenz der beiden Gleichungen einen von Null verschiedenen Wert, der hier als positiv angesehen werden soll, wenn er im Sinne einer Evasion ist. Es wird dann

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C - k_2 c. \quad (4)$$

Drückt man alle Gasmengen stets in Molen aus, nennt die zu Anfang des Versuches im Gasraume v befindliche Menge n , die im Flüssigkeitsvolumen V befindliche Menge N , die bereits verschobene Menge x , so kann Gleichung (4) geschrieben werden

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{N-x}{V} = k_2 \frac{n+x}{v}. \quad (5)$$

Was unter V zu verstehen ist, ist ohne weiteres klar; das Flüssigkeitsvolumen ändert sich während der Dauer der Evasionsversuche praktisch nicht, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, welche die Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser im trockenen Stickstoffstromen betrafen. Deshalb wurde auch die Vorsichtsmaßregel, den Stickstoffstrom nach Passieren des Strömungsmanometers mit

Wasserdampf zu beladen, nicht angewendet. Beim Volumen des Gasraumes ist von vornherein nicht ersichtlich, wie es in die Rechnung einzuführen ist. Denn durch den hinzukommenden Stickstoff wird ja der Gasraum ständig vergrößert. Auf Grund der Konstruktion des Apparates läßt sich aber folgendes festsetzen: Wir betrachten das Gasraumvolumen als konstant, nämlich denjenigen Teil, der sich im eigentlichen Reaktionsgefäß inklusive Bohrung II befindet. Was an CO_2 -Gas sich einmal außerhalb dieses Raumes befindet, das sei für den Vorgang der Invasion nicht mehr wirksam, denn einerseits ist der Weg, den rückdiffundierendes Gas zurückzulegen hätte, relativ eng, andererseits in diesem engen Teile die lineare Geschwindigkeit des Gasstromes beträchtlicher als in dem weiten Reaktionsgefäß. Da natürlich nicht genau festzustellen ist, wo diese Unwirksamkeit beginnt, wurde die Bohrung II dem wirksamen Raume noch zugezählt. Übrigens bildet sie stets nur einen kleinen Bruchteil des übrigen wirksamen Gasraumes.

Nimmt man also, wie eben dargelegt, einen konstanten wirksamen Gasraum an, dann hat man zu überlegen, was geschieht, wenn durch einen gasgefüllten Raum konstanter Größe ein anderes Gas mit gegebener Geschwindigkeit durchströmt. Würden sich beide Gase in jedem Augenblicke vollständig mischen, so würde am Ende des Gasraumes stets ein Gasmisch solcher Zusammensetzung austreten, wie es der Momentanzusammensetzung in dem gegebenen Raume entspricht. Eine einfache Rechnung zeigt, daß in diesem Falle, wenn mit n die momentane Menge des ursprünglichen Gases, mit v das konstante Volum und mit G die Geschwindigkeit des fremden Gasstromes, ausgedrückt in Volumen-Zeit, bezeichnet wird, sich die

$$\text{Abnahme der Gasmenge in der Zeiteinheit darstellen läßt als } -\frac{dn}{dt} = \\ = \frac{G}{v} n = k_3 n \text{ oder integriert } k_3 = \frac{l}{t} \ln \frac{n_0}{n}. \text{ Die Gültigkeit dieser}$$

Formel wurde experimentell geprüft, indem das Reaktionsgefäß ohne Anwesenheit von Wasser mit CO_2 gefüllt und im übrigen Ausbreitungsversuche analog den Evasionsversuchen angestellt wurden. Es zeigte sich, daß die Formel nur angenähert gilt, so zwar, daß mit zunehmender Größe von G auch das tatsächlich gemessene k_3

gegenüber dem theoretischen Wert $\frac{G}{v}$ immer größer wird. Das heißt

also, daß nicht völlige Mischung in jedem Augenblicke eintritt, sondern das einströmende Gas immer einen Teil der Gasmischung vor sich

herschreibt und die Beziehung $k_3 = \frac{G}{v}$ nur bei unendlich langsamen

Gasströmen exakt gelten würde. Es wurde deshalb der Wert von k_3 für einige G experimentell bestimmt, die prozentische Korrektur gegenüber dem theoretischen Wert festgelegt und unter der Annahme,

daß k_3 von v unabhängig ist, eine Interpolationstabelle für die Korrektur an den theoretisch zu berechnenden $\frac{G}{v} =$ Werten angelegt.

Der Wegführungsvorgang lagert sich also als dritter über die beiden Vorgänge der Evasion und Invasion. Die Momentanmenge Gas im Gasraum stellt sich dann dar als $n+x-v$, worin v das bereits weggeführte Gas bedeutet, und man erhält daher als simultane Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{N-x}{V} - k_2 \frac{n+x-v}{v} \quad (6a)$$

$$\frac{dv}{dt} = k_3 (n+x-v). \quad (6b)$$

Von den Variablen dieser Gleichung ist nur v und seine Änderungen gemessen. Es ist die aus dem Gasraum weggeführte und zur Wägung gebrachte CO_2 -Menge. x die unbekannte Variable kann aus den beiden Gleichungen eliminiert werden, wodurch man eine Differentialgleichung II. Ordnung für v erhält. Diese läßt sich zwar in geschlossener Form integrieren. Das Integral, aus welchem dann die gesuchten Konstanten k_1 und k_2 berechnet werden müßten, ist aber für numerische Rechnung wenig geeignet und nur durch Näherungsverfahren zu behandeln. Mit Rücksicht darauf wurde von einer Integration der Gleichungen (6) abgesehen und die Berechnung der gewünschten Werte aus Differenzgleichungen

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k_1 \frac{N-x_{\text{Mittel}}}{V} - k_2 \frac{n+x_{\text{Mittel}}-v_{\text{Mittel}}}{v} \quad (7a)$$

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = k_3 (n+x_{\text{Mittel}}-v_{\text{Mittel}}) \quad (7b)$$

vorgenommen.

In den Konstanten k_1 und k_2 sind noch die Evasions-, beziehungsweise Invasionsflächen enthalten. Sie sind also $\kappa_1 o_1$ und $\kappa_2 o_2$ zu schreiben, wobei erst κ_1 und κ_2 Konstante, die für alle Versuche gleich sein müssen, darstellen. Aus Gleichung (3), welche für $o_1 = o_2$ gilt, folgt weiter $\kappa_2 = L \kappa_1$, so daß die erste der Gleichungen (7) ergibt

$$\kappa_1 = \frac{\frac{\Delta x}{\Delta t}}{o_1 \frac{N-x_{\text{Mittel}}}{V} - L o_2 \frac{n+x_{\text{Mittel}}-v_{\text{Mittel}}}{v}} \quad (8)$$

Die Berechnung verläuft dann folgendermaßen: Die Anfangsmengen N und n ergeben sich mit Berücksichtigung des Barometerstandes aus den abgelesenen Rauminhalten V und v und dem

Löslichkeitskoeffizienten. Aus den beobachteten Werten von v und t wird $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ berechnet, hieraus und dem Werte von k_3 der Ausdruck

$n + x_{\text{Mittel}} - v_{\text{Mittel}}$, der ohne weiteres in das zweite Nennerglied von (8) eingesetzt wird. v_{Mittel} durch arithmetische Mittelwertbildung bestimmt, dient dann zusammen mit dem vorhergehenden Ausdruck zur Berechnung von x_m für das erste Nennerglied. Zur Berechnung von Δx braucht man die den gemessenen v -Werten entsprechenden x -Werte. Diese werden folgendermaßen gefunden: Aus den vorher berechneten $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ -Werten werden Mittelwerte berechnet in der Weise,

daß ein solcher Mittelwert in der graphischen Darstellung der (v, t) -Kurven die trigonometrische Tangente des Winkels ist, den die Abszissenachse mit der Halbierungslinie des Winkels bildet, den zwei aufeinanderfolgende Verbindungsgrade experimentell gefundener

Punkte (v, t) einschließen. Ein so bestimmter Mittelwert $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_{\text{Mittel}}$ gibt dann wiederum einen Wert $n + x - v$, worin n und v bekannt sind, so daß x ebenfalls berechnet werden kann.

Als Invasionsfläche wurde in Rechnung gesetzt die Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsraum (»Spiegeloberfläche«) gleich dem Querschnitt des Reaktionsgefäßes, vermindert um den Querschnitt des Einleitungsrohres. Die Evasionsfläche stellt man sich am einfachsten vor als die Spiegeloberfläche, vermehrt um die in jedem Augenblick in der Flüssigkeit vorhandenen Blasenoberflächen. Diese wiederum ergeben sich als $B \omega \vartheta$, worin ϑ die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit¹ in Sekunden ist. Denn wäre die Verweilzeit stets eine Sekunde, so wären, da B Blasen in der Sekunde entstehen, ebensoviele während einer Sekunde in der Flüssigkeit, bei einer Verweilzeit ϑ also die Zahl $B \vartheta$. Dann ist $\alpha_1 = \alpha_2 + B \omega \vartheta$. Wie bereits früher erwähnt, müssen die Verweilzeiten genügend klein sein, um Rückinvasion aus den Blasen zu verhindern. Rechnet man mit den in dieser Weise bestimmten α_1 -Werten die Versuche 1 bis 22 aus, so zeigt sich zwar innerhalb der einzelnen Versuche eine mehr oder weniger befriedigende Konstanz des α_1 ,² von Versuch zu Versuch jedoch sind gewaltige Unterschiede, ohne daß sich eine Regel- oder Gesetzmäßigkeit für sie erkennen ließe (Tabelle 3).

Die im Vorstehenden verwendete Definition und Berechnung der Evasionsfläche ist die einzig mögliche, wenn der gemessene Vorgang ein Diffusionsvorgang ist, und die Unstimmigkeit der so erhaltenen α_1 -Werte deutet bereits darauf hin, daß es sich um keinen solchen handelt.

¹ Diese Zeit wurde für die längsten Blasenwege durch Beobachtung direkt bestimmt, für die kürzeren mit Hilfe der gemessenen Blasenwege hieraus berechnet.

² Von den ersten Werten jedes Versuches abgesehen. Auf diesen Punkt wird später noch eingegangen.

Tabelle 3.

 α_1 , berechnet mit $\alpha_1 = \alpha_2 + B\omega\vartheta$.

1. <0 <0 0·16 0·13 ($\vartheta = 0\cdot3$)	2. <0 0·18 0·16 0·11 ($\vartheta = 0\cdot3$)	3. <0 2·53 0·30 0·20 ($\vartheta = 0\cdot4$) ($\vartheta = 0\cdot3$)	4. 41·14 0·20 0·13 0·11 ($\vartheta = 0\cdot3$)
5. <0 <0 4·07 0·31 ($\vartheta = 0\cdot3$)	6. <0 <0 0·18 ($\vartheta = 0\cdot4$)	7. 4·67 0·34 0·30 0·32 ($\vartheta = 0\cdot4$)	8. <0 0·36 0·21 ($\vartheta = 0\cdot4$)
9. <0 0·66 0·25 ($\vartheta = 0\cdot4$)	10. 4·65 0·17 0·19 ($\vartheta = 0\cdot4$)	11. 1·23 0·35 0·35 ($\vartheta = 0\cdot4$)	12. 0·72 0·61 0·60 ($\vartheta = 0\cdot8$)
13. 0·61 0·16 0·15 ($\vartheta = 0\cdot8$)	14. 0·59 0·43 0·45 ($\vartheta = 0\cdot8$)	15. 0·46 0·29 0·29 ($\vartheta = 0\cdot8$)	16. <0 0·34 0·33 0·27 ($\vartheta = 0\cdot7$)
17. 0·88 0·48 0·42 0·40 ($\vartheta = 0\cdot8$)	(0·91) (0·49) (0·43) (0·40) ($\vartheta = 0\cdot7$)	18. 0·93 0·48 0·47 0·41 ($\vartheta = 0\cdot8$)	(0·97) (0·49) (0·49) (0·42) ($\vartheta = 0\cdot7$)
20. 1·00 0·43 0·42 0·37 ($\vartheta = 0\cdot8$)	21. 0·89 0·53 0·46 0·41 ($\vartheta = 0\cdot8$)	22. 0·26 0·16 0·14 0·11 ($\vartheta = 0\cdot8$)	

Die zur Rechnung verwendeten Bestimmungsstücke sind von verschiedener Genauigkeit. Die mit der größten Unsicherheit behaftete Größe ist die Verweilzeit ϑ . Deshalb wurde zunächst versucht, welche Resultate eine Rechnung ergibt, bei welcher die Verweilzeit nicht berücksichtigt, genauer gesagt, eine für alle Versuche gleiche Verweilzeit von einer Minute eingeführt wird. Daß eine Minute und nicht, wie näherliegend, eine Sekunde gewählt wurde, ist darin begründet, daß die beobachteten Verweilzeiten ohnehin von der Größenordnung einer Sekunde sind, und kleine Variationen innerhalb dieser Größenordnung keine nennenswerte Änderung im Charakter

der α_1 -Werte ergeben, wie die bei den Versuchen 3, 17 und 18 in Klammern stehenden Zahlen zeigen. Es wurde also $o_1 = (o_2 + 60B\omega)$ gesetzt. Die Ergebnisse dieser Rechnungsweise zeigt die

Tabelle 4.

$\alpha_1 \cdot 10^3$, berechnet mit $o_1 = o_2 + 60B\omega$ und Konzentrationen.

1. 53·8	3. 45·6	6. 150·9	7. 31·3	8. 42·3	11. 30·9
11·7	13·9	2·9	16·9	16·3	20·9
8·8	14·1	13·5	18·3	15·3	23·1
11·3	13·5		20·4		
	14. 36·1	15. 40·6	20. 43·3	21. 38·6	
	32·3	35·3	34·7	32·5	
	34·1	35·3	34·9	30·7	
			32·9	28·9	

Die Konstanz der α_1 ist dieselbe, wenn nicht eine bessere, wie bei der früheren Berechnung. Zwischen den einzelnen Versuchen ist auch jetzt keine Übereinstimmung, doch läßt sich leicht erkennen, daß die α_1 -Werte dem Volumen der Lösung symbat sind.¹

Es wurde daher weiters eine Berechnung von α_1 -Werten unter Weglassung des Volumens aus Gleichung (7), beziehungsweise (8) vorgenommen, und zwar wegen der Dimensionslosigkeit des Löslichkeitskoeffizienten und Gleichung (3) sowohl das Volumen der Lösung als auch das des Gasraumes weggelassen. Es ergeben sich auf diese Weise die in der Tabelle 5 zusammengestellten α_1 -Werte, die nicht nur eine vielleicht noch bessere Konstanz innerhalb der einzelnen Versuche, sondern auch eine recht gute Übereinstimmung von Versuch zu Versuch zeigen.

Tabelle 5.

$\alpha_1 \cdot 10^5$, berechnet nach $\frac{\Delta x}{\Delta t} = \alpha_1 [(o_2 + 60B\omega) (N-x)_m - Lo_2 (n+x-v)_m]$.

1. 60·7	2. 23·8	3. 46·2	4. 19·8	5. 116·5	6. 115·6
11·8	7·4	12·9	8·2	26·6	1·9
8·1	8·7	12·6	7·2	17·6	8·8
10·1	7·0	11·8	7·0	15·8	
7. 19·8	8. 27·1	9. 100·1	10. 25·2	11. 18·1	12. 11·1
10·6	10·3	8·0	10·8	12·2	10·8
11·4	9·6	14·4	14·0	13·5	10·7
12·8					

¹ Angedeutet, aber nicht ohne weiteres zu ersehen ist die Symbasie auch in der Tabelle 3.

13. 13·7	14. 12·1	15. 13·0	16. 15·3	17. 12·8	18. 12·7
10·0	11·0	11·6	9·8	10·9	10·3
10·4	11·6	11·6	10·5	10·4	10·4
			9·7	10·2	9·6
	19. 15·4	20. 12·4	21. 11·8	22. 8·2	
	10·5	10·2	10·1	7·7	
	10·6	10·4	9·5	7·1	
	10·2	9·8	9·0	6·5	

Der erste Wert bei jedem Versuche differiert im allgemeinen stark von den übrigen. Dies ist erklärlich. Wenn auch getrachtet wurde, die Anfangsbedingungen genau festzulegen, so blieben doch immer noch einige Fehlerquellen. Die Abgleichung des Druckgefälles mittels des Druckreglers gelang in den seltensten Fällen vollkommen, so daß erst nach einiger Zeit, manchmal sogar erst gegen Schluß des Versuches sich der gewünschte, durchaus konstante Gasstrom einstellte.¹ Schwerwiegender als diese Fehlerquelle ist eine andere. Die Volumausmessungen und -bestimmungen erfolgten stets ohne Berücksichtigung des Inhaltes des Einleitungsrohres bei strömendem Gas, beziehungsweise bei abgeschlossenem Einleitungsrohr. Dadurch aber, daß dieses unmittelbar nacheinander zum Einleiten des Kohlendioxyds und für den N₂-Strom diente, befand sich zu Beginn jedes Versuches darin stets eine gewisse Menge CO₂, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt ist, obwohl sie natürlich mit zur Wägung gelangt, wodurch sämtliche ν -Werte beeinflusst werden. Bei der erstmaligen Berechnung der Versuche, wo es sich zunächst darum handelte, ein grob umrissenes Bild der bestehenden Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen, wurde dieser Fehler in Kauf genommen. Er muß sich in der Weise äußern, daß der erste α_1 -Wert jedes Versuches im Vergleich zu den folgenden zu groß wird, wenn man, was den tatsächlichen Verhältnissen sicher sehr nahekommt, annimmt, daß der Inhalt des erwähnten Einleitungsrohres in der ersten Absorptionsröhre aufgefangen wird. Denn aus der verhältnismäßig engen Röhre dürfte das Kohlendioxyd durch den Stickstoffstrom einfach herausgeschoben werden, was bei einem Rohrinhalt von etwa 5 cm³ auch bei den langsamsten Gasströmen in 1 bis 2 Minuten beendet ist.

Sieht man von den ersten Werten ab, so ist die Konstanz der α_1 innerhalb der einzelnen Versuche in Anbetracht der vielen vereinfachenden Annahmen und des Umstandes, daß mit Differenzquotienten und Mittelwerten gerechnet wurde, eine Methode, die bekanntlich gegen Versuchsfehler sehr empfindlich ist, ferner, daß nicht die eigentliche Reaktion, sondern eine Folgereaktion beobachtet und aus dieser unter Berücksichtigung der Gegenreaktion rückwärts gerechnet wurde, überraschend gut. Der »Gang« der Konstanten, soweit vorhanden, ist nicht einheitlicher Art und nicht größer als er im allgemeinen bei Geschwindigkeitskonstanten gefunden wird. Das Herausfallen einzelner Werte oder ganzer Versuche über oder unter den Mittelwert ist, sofern überhaupt verglichen werden kann, bei allen drei Berechnungsweisen gleichlaufend, also offensichtlich auf zufällige, beziehungsweise prinzipielle Versuchsfehler zurückzuführen.

¹ Diese Inkonzanz der Gasgeschwindigkeit und der mit ihr zusammenhängenden oder aus ihr berechneten Größen wurde im allgemeinen bei der Berechnung nicht berücksichtigt, sondern Mittelwerte jedes Versuches benutzt. Nur bei Versuch 15, wo die Inkonzanz besonders groß war, wurde je ein Mittelwert für die erste und die zweite Hälfte des Versuches verwendet.

Die im vorstehenden durchgeführte Behandlung der Versuche 1 bis 22 ergibt also, kurz zusammengefaßt, folgendes: Die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit ist, zumindest bis zur Größenordnung der Sekunde, für den Ablauf des Entgasungsvorganges nicht wesentlich. Zu berücksichtigen ist nur die Anzahl der Blasen und ihre Oberfläche. Die Geschwindigkeit der Gasabgabe an die Blasen hängt nicht, wie man erwarten würde, von der Konzentration des Gases in der Lösung ab, sondern von seiner Menge. Oder kurz gesagt, Konstanz der α_1 -Werte ergibt nur den Ansatz:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \alpha_1 (o_2 + 60B\omega) (N-x)_m - L o_2 (n+x-v)_m \quad (9)$$

Der am meisten unbefriedigende Teil dieses Ergebnisses ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Menge des gelösten Gases statt von seiner Konzentration. Wie erwähnt, kam dieses Resultat so zustande, daß wegen der Symbasie der mit $o_1 = o_2 + 60B\omega$ und Gaskonzentrationen berechneten α_1 -Werte mit dem Lösungsvolumen aus dem Glied $\alpha_1 o_1 \frac{(N-x)_m}{V}$ das Volumen

weggelassen, genauer gesagt, das Glied mit dem Volumen multipliziert wurde. Es ist aber im Zylindergefäß das Volumen dem Blasenweg und damit der Verweilzeit annähernd proportional, und es wäre daher nicht ausgeschlossen, daß auf diese Weise doch wieder das ϑ in irgendeiner Weise in der Gleichung erschiene und der Mengenfaktor dem verständlicheren Konzentrationsfaktor Platz machte. Um dies aufzuklären, wurden die Versuche 23 bis 32 im verkehrt-kegelförmigen Gefäß angestellt. Hier ist natürlich von Proportionalität zwischen Volumen und Verweilzeit keine Rede mehr.

Die Berechnung dieser Versuche erfolgte sofort mit $o_1 = o_2 + 60B\omega$, und zwar sowohl mit Konzentrationen als auch mit Mengen. Es wurde auch die oben angedeutete Korrektur für den anfänglichen CO_2 -Inhalt des Einleitungsrohres angebracht, und zwar in der Weise, daß die zu Beginn des Versuches darin befindliche Gasmenge, als zur Gänze in der ersten Absorptionsröhre aufgefangen, von deren Gewichtszunahme in Abzug gebracht wurde. Die Berechnung dieser Gasmenge erfolgte unter Berücksichtigung des Druckes der Wassersäule. Der Inhalt des Einleitungsrohres wurde zu 6.5 cm^3 ausgemessen. Die Wirkung der Korrektur veranschaulichen die ohne sie berechneten, in Klammern beigeetzten Zahlen bei einigen Versuchen (Tabellen 6 und 7).

Tabelle 6.

$\alpha_1 \cdot 10^3$, berechnet mit $o_1 = o_2 + 60B\omega$ und Konzentrationen.			
23. 4.0 [16.4]	24. 63.1 [159.4]	25. 59.2 [150.4]	26. 73.2
6.5 [7.5]	20.8 [11.0]	15.5 [8.1]	14.5
3.3 [7.5]	9.3 [12.1]	15.1 [19.5]	15.4
<0 [<0]	4.3 [5.9]	8.2 [11.0]	8.4

27. 62·8	28. 47·6	29. 44·8 [77·7]	30. 49·7 [64·3]
19·6	16·6	18·6 [18·4]	40·8 [39·6]
12·9	15·0	15·7 [20·7]	39·5 [41·8]
10·8	3·6	14·2 [21·2]	32·2 [34·5]
	31. 56·5 [71·4]	32. 52·0	
	44·4 [45·0]	35·3	
	43·0 [45·7]	36·0	
	42·7 [46·0]	36·5	

Tabelle 7.

$$\kappa_1 \cdot 10^5, \text{ berechnet nach } \frac{\Delta x}{\Delta t} = \kappa_1 [(O_2 + 60B\omega)(N-x)_m - L O_2 (n+x-v)_m].$$

23. 28·6 [276·4]	24. 188·7 [<0]	25. 177·9 [<0]	26. 264·3
40·2 [65·8]	59·9 [45·9]	35·0 [21·2]	31·2
18·0 [63·8]	19·5 [29·7]	30·9 [45·9]	34·9
<0 [<0]	8·3 [12·8]	15·0 [22·2]	16·2
27. 161·2	28. 94·4	29. 93·0 [227·3]	30. 18·4 [22·8]
48·3	27·9	33·0 [35·7]	16·1 [15·6]
27·7	22·9	25·0 [35·4]	15·8 [16·7]
20·7	5·4	21·8 [35·6]	13·2 [14·0]
	31. 20·7 [25·0]	32. 18·9	
	17·3 [17·4]	13·7	
	17·1 [18·0]	14·2	
	17·0 [18·1]	14·4	

In der Tabelle 6 zeigt sich wieder die deutliche Symbasie, vielleicht sogar Proportionalität der κ_1 -Werte mit dem Lösungsvolumen. Die Weglassung der Volumina aus der Gleichung bewirkt hier aber nicht Übereinstimmung der κ_1 -Werte für alle Versuche, sondern Gegenläufigkeit mit der Volumvariation, ohne daß sich eine ausgesprochene Gesetzmäßigkeit erkennen läßt. Da Berechnungen mit Einführung der beobachteten Verweilzeiten ähnlich unbefriedigende Resultate geben wie bei den Versuchen 1 bis 22, so blieb nichts übrig, als den Einfluß der einzelnen in die Gleichung für κ_1 einzuführenden Bestimmungsgrößen systematisch zu untersuchen.

Man muß von vornherein mit der Möglichkeit rechnen, daß die Gasabgabe an der Spiegeloberfläche der Lösung und durch die Blasen in ihrem Wesen verschiedene Vorgänge sein können, ebenso ihr quantitativer Einfluß. Im Gleichgewichte ist nur die Spiegeloberfläche vorhanden, und derjenige Teil der Formel, welcher dem Gasaustausch durch die Spiegeloberfläche o_2 Rechnung trägt, muß derart gebaut sein, daß er für $\frac{\Delta x}{\Delta t} = 0$ in die Gleichung (3) übergeht. Dies

ist ein Grund, der es unwahrscheinlich macht, daß in diesen Gliedern statt der Konzentrationen die Mengen stehen. Der Ansatz mit Mengen in diesen Gliedern würde aber auch bedeuten, daß je nach dem Verhältnis von Gasraum und Lösungsvolumen, also auch der in ihnen befindlichen Mengen, der Gasaustausch durch die Spiegeloberfläche gegenüber dem Vorgange in den Blasen bedeutend überwiegt oder verschwindet oder ihm sogar entgegenwirkt. Nicht nur Φ , sondern auch B und ω wären unter Umständen unwesentlich. Dies müßte sich bedeutend stärker bei den Versuchen 23 bis 32 bemerkbar machen, denn bei diesen variiert das Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Gasraum von $0.1:1$ bis $4.6:1$, bei den Versuchen 1 bis 22 hingegen von $0.57:1$ bis $7.25:1$, und nahezu ebenso wegen $L \sim 1$ auch die Mengenverhältnisse. In der Gegend $1:1$ wäre der geringste Einfluß. Die Unmöglichkeit, einheitliche Konstante für die Versuche 23 bis 32 zu berechnen, kann nur dieser starken Variation der Mengenverhältnisse beiderseits von $1:1$ zuzuschreiben sein. Behält man in den beiden erwähnten Gliedern die Konzentrationen, so bleibt man nicht nur mit der Forderung der Gleichgewichtsbedingung im Einklang, sondern es können auch die Verhältnisse der Konzentrationen nicht variieren.¹ Über den Grad des Einflusses der o_2 enthaltenden Glieder gegenüber dem auf die Blasen bezüglichen auf den Wert der Konstanten bei Rechnung mit Mengen läßt sich nicht allgemeines sagen. Er ist offenbar bei den Versuchen 23 bis 32, wo es sich um bedeutende Variationen handelt,² so groß, daß es den Einfluß des dritten Gliedes verdeckt. Bei Rechnung mit Konzentrationen ist der Beitrag, den diese Glieder zum Nenner der Gleichung (8) liefern, für die Versuche 1 bis 22 stets ungefähr derselbe und hängt bei den Versuchen 23 bis 32 nur von der Größe von o_2 ab. Sein Einfluß neben dem dritten Summanden ist abhängig von der Größe dieses letzteren. Wird die wirkliche Verweilzeit eingeführt, so ist, wie man sich leicht überzeugen kann, das bezügliche Glied stets kleiner als die Differenz der beiden anderen, so daß die darin enthaltenen Gesetzmäßigkeiten verdeckt werden. Es genügt aber bereits die Multiplikation mit dem Faktor 60, um den Einfluß dieses auf die Blasen bezüglichen Gliedes soweit zu steigern, daß Gesetzmäßigkeiten hervortreten. Dies führt zu der Auffassung, daß in diesem Gliede die für den Ablauf des Versuches wesentlichen Größen enthalten sein müssen und die Differenz der o_2 enthaltenden Glieder nur als Korrekptionsgröße in Betracht kommt. Es wurden daher diese beiden Glieder nicht berücksichtigt und zunächst für die Versuche 23 bis 32 die zum Aufbau einer einheitlichen Konstante liefernden Gleichung notwendigen Bestimmungsstücke ermittelt.

¹ Numerische Rechnungen ergaben, daß diese Betrachtungen, die eigentlich nur für den Beginn jedes Versuches richtig sind, auch im weiteren Verlaufe desselben brauchbar sind.

² Auch o_2 variiert hier.

Eine Gleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \kappa B C_m = \kappa B \frac{(N-x)_m^1}{V} \quad (10)$$

würde die Blasenzahl in der Zeiteinheit nur als für die Rührungsintensität maßgebend einführen, da die Blasenoberfläche nicht berücksichtigt ist. Die Berechnung nach dieser Formel wurde nur für einige Versuche durchgeführt, das Ergebnis zeigt die nachstehende Tabelle.

Tabelle 8.

$$\kappa = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{B C_m} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{V}{B(N-x)_m}$$

23. 0·29	28. 3·12	29. 2·93	31. 4·03
0·47	1·17	1·30	3·42
0·24	1·10	1·15	3·39
0·0	0·27	1·06	3·38

Es zeigt sich Proportionalität von κ mit V . Deshalb wurde dieses aus der Formel weggelassen, also nach

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \kappa B (N-x)_m \quad (11)$$

gerechnet. Sofort ergeben sich, wie Tabelle 9 zeigt, einheitliche Konstanten, ausgenommen die Versuche 26, 27 und 32, das sind die mit etwa halb so großer Blasenoberfläche. Das allgemeine Bild, insbesondere das Zutagetreten von Versuchsfehlern, schließt sich an die früheren Berechnungsweisen an.

Tabelle 9.

$$\kappa \cdot 10^3 \left(\kappa = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{B(N-x)_m} \right)$$

23. 12·6	24. 70·1	25. 53·5	26. 25·8	27. 28·1
20·7	18·5	15·1	5·8	8·9
10·5	9·0	15·2	6·0	6·1
<0	4·4	8·6	3·5	5·3
28. 40·7	29. 38·1	30. 17·3	31. 18·9	32. 7·8
15·2	16·9	15·3	16·0	5·7
14·4	15·0	15·2	15·9	6·0
3·6	13·8	12·7	15·8	6·1

¹ Mit Rücksicht auf die angenommene Möglichkeit, daß der Koeffizient, der dem Vorgange in den Blasen entspricht, eine ganz andere Bedeutung hat als die beiden anderen, wird er von nun an ohne Index gebraucht.

Führt man jetzt noch die Blasenoberfläche ein, rechnet also nach

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \alpha B \omega (N-x)_m, \quad (12)$$

so werden die Konstanten für die ganze Reihe der Versuche 23 bis 32 einheitlich. Da $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ die transportierte Gasmenge pro Minute bedeutet, B jedoch die Blasenzahl pro Sekunde, so muß, um die Dimensionen zu wahren, noch durch 60 dividiert werden. Dann erhält man die nachstehende endgültige Tabelle.

Tabelle 10.

$$\alpha \cdot 10^5 \left(\alpha = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{60 B \omega (N-x)_m} \right).$$

23. 17·6	24. 105·1	25. 77·6	26. 88·7	27. 80·9
28·9	27·8	21·9	19·8	25·6
14·7	13·5	22·0	20·8	17·6
<0	6·5	12·5	11·8	15·2
28. 58·9	29. 55·6	30. 25·4	31. 28·1	32. 24·3
22·0	24·6	22·5	23·8	17·9
20·8	21·8	22·3	23·6	18·7
5·1	20·1	18·7	23·6	18·9

Es scheint nicht möglich, in die Formel noch irgendein Bestimmungsstück, insbesondere die Verweilzeit einzuführen, ohne die gute Übereinstimmung der Zahlen zu stören. Deshalb muß man annehmen, daß in der Gleichung (12) das Gesetz, nach welchem die Blasen das Gas aus der Lösung wegführen, enthalten ist. Für die im Zylindergefäß durchgeführten Versuche 1 bis 22 wurde jetzt dieselbe Rechnung nach Gleichung (12), in die noch der erwähnte Faktor 60 eingeführt wurde, vorgenommen. Hierbei wurde jetzt auch die Korrektur für das Einleitungsrohr angebracht. Tabelle 12 zeigt das Ergebnis dieser Rechnungen, und es ist nicht zu verkennen, daß gegen die Tabelle 5 eine entschiedene Verbesserung der Zahlen in jeder Hinsicht bewirkt ist.

Tabelle 11.

$$\alpha \cdot 10^5 \left(\alpha = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{60 B \omega (N-x)_m} \right).$$

1. 27·6	2. 16·6	3. 25·7	4. 14·3	5. 30·4	6. 45·2
11·6	7·6	12·1	8·3	15·2	4·6
6·8	8·2	10·6	6·9	11·3	8·5
9·0	6·6	10·1	6·6	11·1	

7. 17·0	8. 21·7	9. 52·7	10. 21·9	11. 16·3	12. 11·1
10·7	10·6	9·8	12·2	12·6	11·1
11·0	9·5	15·6	15·2	13·5	10·8
11·9					
13. 13·8	14. 12·5	15. 14·3	16. 17·3	17. 13·4	18. 13·1
15·6	11·8	13·6	12·5	12·0	11·1
16·1	12·3	13·5	13·0	11·3	11·1
			12·0	10·9	10·0
	19. 18·2	20. 13·4	21. 12·2	22. 10·0	
	13·5	12·1	11·0	10·7	
	13·5	12·0	10·3	9·8	
	12·9	11·3	9·6	8·9	

Das Ergebnis, zu welchem die vorstehenden Rechnungen und Überlegungen geführt haben, ist recht sonderbar und einer theoretischen Deutung nicht leicht zugänglich. Die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit kommt in der endgültigen Formel nicht vor, sondern nur ihre Anzahl in der Zeiteinheit und ihre Oberfläche. Das würde bedeuten, daß jede Blase eine ihrer Oberfläche entsprechende Menge Gas aus der Lösung abtransportiert. Die Beladung der Blasenoberfläche mit dem Gas würde praktisch unendlich rasch vor sich gehen, was ganz verständlich ist, da sich die Blasen in der Gaslösung bilden. Ein Diffusions- oder ähnlicher Vorgang durch die Blasenoberfläche während der Verweilzeit geht offenbar ähnlich wie an der Spiegeloberfläche mit derart geringer Geschwindigkeit vor sich, daß er gegenüber der rein konvektiven Beförderung des Gases an der Blasenoberfläche nicht hervortritt. Man muß sich vorstellen, daß die an der letzteren haftende Gasmenge im Augenblicke des Platzens der Blase an der Spiegeloberfläche in den Gasraum übertritt. Nicht erklärbar ist jedoch, daß diese Gasbeladung nicht der Konzentration des Gases in der Lösung, sondern seiner Gesamtmenge darin proportional ist. Vielleicht können die nachstehenden Überlegungen einen Weg zu einer Erklärung weisen.

Die Zahlen für die Konstantenwerte zeigen, worauf schon früher hingewiesen wurde, innerhalb des einzelnen Versuches, insbesondere bei 1 bis 22, eine Übereinstimmung, die überraschend gut ist, wenn man in Betracht zieht, daß die ganze Versuchsanordnung, wenn auch von vornherein möglichste Genauigkeit angestrebt wurde, ziemlich roh ist. Um so wertvoller ist es, daß sich auch mit dieser primitiven Anordnung ganz deutlich eine Gesetzmäßigkeit ergab, wie aus der ebenfalls recht guten Übereinstimmung der Werte für die Versuche 1 bis 22 einerseits, der Versuche 23 bis 32 andererseits hervorgeht. Daß diese beiden Versuchsreihen untereinander nicht übereinstimmen, kann in der Versuchsmethode begründet sein, die es nicht gestattet, Präzisionsmessungen auszuführen. Die Größenordnung der Zahlen ist dieselbe, und der

Unterschied, wenn er auch etwa 100% beträgt, muß nach dem eben Gesagten nicht allzu schwer ins Gewicht fallen. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, und hier könnte der früher angedeutete Weg zur Erklärung der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der gelösten Gasmenge zu finden sein, daß in den α -Werten noch Apparatkonstanten enthalten sind. Denn es ist wahrscheinlich, daß die Form des Gefäßes einen Einfluß darauf hat, wie die durchperlenden Blasen die Flüssigkeit durchmischen. Und wenn tatsächlich die Gesamtmenge des gelösten Gases oder ein ihr proportionaler Teil bestimmend ist für die Geschwindigkeit der Entgasung durch die Blasen, dann ist ein »Rührungskoeffizient«, welcher der räumlichen Anordnung der gelösten Molekel Rechnung trägt, eigentlich zu erwarten. Solange hier keine Aufklärung und Bestätigung durch neue Versuche, deren Ausführung beabsichtigt wird, erfolgt, ist es müßig, Spekulationen über das Wesen des Entgasungsvorganges anzustellen.

Aus demselben Grunde kann auch die Erwägung, ob nicht an Stelle von $B\omega$ das Produkt $B\varphi = G$ zu treten hätte, was wegen der nicht sehr verschiedenen Blasenradien keine wesentliche Änderung im Gesamtbilde der α -Werte hervorruft, vorläufig beiseite bleiben.

Zusammenfassung.

1. Die Evasion (und entsprechend auch die Invasion) von in Flüssigkeiten gelösten Gasen wird gewöhnlich in Anlehnung an andere Vorstellungen der heterogenen Kinetik als Diffusionsvorgang aufgefaßt. Es wird hier eine Methode beschrieben, nach welcher die Entgasung einer wässrigen CO_2 -Lösung durch einen in Blasen durchperlenden Stickstoffstrom untersucht wurde. Die Versuche wurden in zwei verschiedenen Gefäßen durchgeführt, einem zylindrisch gestalteten und einem von der Form eines auf der Spitze stehenden Kegels, mit einer bei beiden gleichen Anordnung, welche es gestattete, den Reaktionsablauf messend zu verfolgen, ohne daß dieser selbst zwecks Analyse unterbrochen werden mußte oder die für den einzelnen Versuch maßgebenden Bestimmungsgrößen geändert wurden. Als solche von Versuch zu Versuch variable Größen wurden berücksichtigt: die Geschwindigkeit des Gasstromes, das Volumen der Lösung und des Gasraumes, die Höhe der durchperlten Flüssigkeitsschicht (Verweilzeit der Blasen) und schließlich die Blasengröße.

2. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte mit Differenzgleichungen und Mittelwerten nach einem ziemlich umständlichen Rechenverfahren unter Zugrundelegung verschiedener Ansätze.

Es wurde hierbei nur eine einzige Voraussetzung gemacht, die aber in dem endgültigen Ansatz nicht einmal explizit vorkommt, daß nämlich für den Gleichgewichtszustand das Henry'sche Gesetz gelten muß. Die endgültige Gleichung hat, als Differentialgleichung

geschrieben, die Form $\frac{dx}{dt} = xB\omega(N-x)$ und besagt, daß jede

Blase mit ihrer Oberfläche eine Gasmenge in den Gasraum transportiert, die der gesamten momentan gelösten Menge proportional ist.

3. Mit Rücksicht auf die noch mangelhafte Präzision der Versuche und ihrer Resultate wurde von einem Erklärungsversuch des schwer deutbaren Ergebnisses abgesehen.
