

2. Einfluß der Adsorptionsverdrängung

a) Qualitative Zusammenhänge

Die Bedingung (26) ist für eine vollständige Trennung wohl hinreichend, aber nicht notwendig, d. h. auch wenn Gl. (26) nicht erfüllt ist, kann noch eine völlige Trennung erreicht werden. Denn Gl. (26) bezieht sich auf die Isothermen der reinen Gemischkomponenten, während in der Adsorbierschicht, solange sich die beiden Konzentrationsprofile noch überlappen, Mischadsorption stattfindet. Hierbei ist die Adsorptionsisotherme jeder Einzelkomponente flacher als im reinen Zustande, allerdings wird die Adsorption der leichter flüchtigen Komponente im allgemeinen stärker zurückgedrängt als die der schwerer flüchtigen, die im Grenzfall sogar unverändert bleiben kann (s. u.). Hierdurch wird die Rückfront des ersten Konzentrationsprofils, solange sie noch einen Teil des zweiten überlappt, in ihrem Vorschub beschleunigt, aufgesteilt und so die Trennung erleichtert. Den stärksten (verflachenden) Einfluß übt die Adsorptionsverdrängung im allgemeinen auf die Anfangsneigung $1'N'(0)$ der Isotherme der leichter flüchtigen Komponente aus, wodurch die linke Seite von Gl. (26) verkleinert wird und somit noch eine vollständige Trennung erreicht werden kann, wenn die Bedingung (26) für die Adsorptionsisothermen der reinen Komponenten nicht mehr erfüllt ist. Selbst wenn die Adsorptionsisotherme der leichter flüchtigen Komponente im reinen Zustande nach der Exponentialformel (mit $1'N'(0) \rightarrow \infty$) verläuft, kann infolge der Adsorptionsverdrängung durch die schwerer flüchtige Komponente noch eine fast vollständige Trennung erreicht werden¹⁴⁾.

Die Verhältnisse bei der Mischadsorption sind noch zu wenig untersucht, um hierüber Quantitatives aussagen zu können.

b) Experimentelle Ergebnisse¹⁵⁾

In ein U-förmiges Glasrohr von 0,56 cm² Querschnitt wurden 29 g gegläuteter deutscher Bauxit (Korngröße 0,5–1,2 mm) zu einer Schichtlänge von 57,5 cm eingebracht, bei 300° C im Vakuum entgast, bei der Arbeitstemperatur von 20° C mit Propylen (der schwerer flüchtigen Komponente) beladen und dieses soweit möglich mit trockener Luft ausgespült. Ohne diese Vorbelegung der aktivsten Adsorptionszentren war kein verlustloses Arbeiten möglich. Nun wurden wechselnde Mengen von Propan und Propylen (10 bis 60 cm³ NTP) und Gemische beider mit trockener Luft als Trägergas durch die Schicht gespült (Raum-

¹⁴⁾ Bei der Chromatographie übernimmt die Lösungs- bzw. Waschflüssigkeit, die zu diesem Zweck besonders ausgewählt werden muß, die Funktion der Verdrängung der am stärksten adsorbierten Sorbendpartikeln.

¹⁵⁾ Die hier besprochenen Versuche wurden von Frl. J. Claassen im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt.

geschwindigkeit $w_0 = 0,5$ und 1 cm³/s) und am Ende mittels Wärmeleitfähigkeit die Ausspülkurven der Konzentrationsprofile aufgenommen. Adsorptionsmessungen am gleichen Bauxit erwiesen, daß die Isotherme des Propan durch anwesendes Propylen stark erniedrigt (verflacht) wird, während die Adsorption des Propylens durch Gegenwart von Propan praktisch ungeändert bleibt. Den Einfluß dieser Adsorptionsverdrängung auf die Ausspülkurven und die Trennschärfe zeigt an einem Beispiel Bild 9. Die Desorptionsäste der Ausspülkurven II und III (Pro-

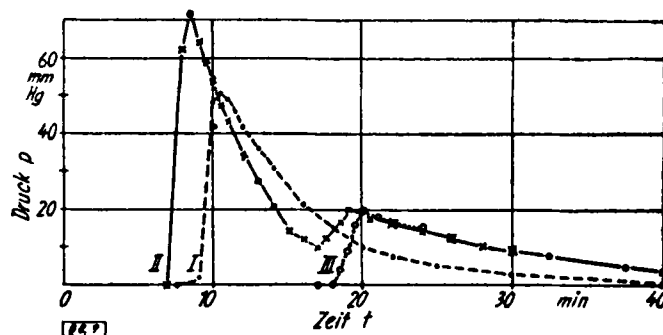


Bild 9

Ausspülkurven aus 30 cm³ NTP Propan (Kurve I), 30 cm³ NTP Propan + 30 cm³ NTP Propylen (Kurve II) und 30 cm³ NTP Propylen (Kurve III) bei 20° C an einer Adsorbierschicht von Bauxit. Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (Luft): 1 cm³ NTP/s.

pan-Propylen-Gemisch und reines Propylen) fallen praktisch zusammen, das Konzentrationsprofil des Propylens wird also durch das hindurchwandernde Propan nicht geändert. Dagegen zeigen die Kurven I und II (reines Propan und Gemisch) die Aufsteilung des Desorptionsastes der Propan-Ausspülkurve und Verbesserung der Trennschärfe infolge der Adsorptionsverdrängung des Propan durch das Propylen. Aus diesem Grunde erfolgt die Abtrennung einer kleinen Menge Propan von viel Propylen leichter als umgekehrt.

Mit obiger Schicht konnten noch 60 cm³ NTP eines gleichzeitigen Propan-Propylen-Gemisches in einem Arbeitsgang in die reinen Komponenten zerlegt werden. Die Aufteilung der doppelten Menge, also 120 cm³ NTP lieferte beim ersten Arbeitsgang 50 cm³ Propan und 30 cm³ Propylen, während die noch gemischte Mittelfraktion von 40 cm³ in einem zweiten Arbeitsgang ebenfalls in die reinen Komponenten aufgespalten werden konnte.

[B 8]

Eingeg. 21. Sept. 1946

Umschau

Neue Gerbmittel in England. Als neue Gerbmittel haben sich in England eine Reihe von Chemikalien bewährt.¹⁾ Zur Desinfektion der Felle und Häute werden vor allem Na-bisfluorid und Na-siliciumfluorid benutzt. Mit einem Gemisch beider in Verdünnungen von 1 : 5000 bis 1 : 10000 wurde in 24 Stunden der Virus stomatitis vesicularis (Mundfäule) abgetötet. Andere wirksame Desinfektionsmittel enthalten Na-pentachlorphenolat, Naphtalin, Na-arsenit und Pentachlorphenol.

Neben Na-tetrasulfid, Ca-hydrogensulfid, Ca-thioglykolat hat sich als bedeutendstes Enthaarungs- und Weichmittel Na-hydrogensulfid erwiesen. Es ist sparsamer als Na-sulfid, gestattet eine bessere Kontrolle der Alkalität und greift die Haut weniger an. Ca-thioglykolat ist ein weißes, kristallines Pulver, in heißem H₂O bis 27 % löslich, aber unbeständiger als das übliche CaCO₃. Es ruft keine unerwünschten Schwellungen der Fellproteine hervor. Die Schnelligkeit der Enthaarung variiert mit Konzentration und Temperatur, während die Stärke der Schwellung vom p_H-Wert abhängt.

Es wurden Entwicklungsarbeiten für eine Lösung durchgeführt, in der Mikroorganismen wachsen, welche die Enthaarung bewirken. Die Anwendung von Enzymen kann zu einer Umwälzung der alten Methoden führen.

Noch unbekannte Sulfurierungsprodukte enthalten die neuen synthetischen Gerbstoffe, welche die Farbe des Leders gegenüber der Loh- und Chromgerbung aufhellen. Zur Herstellung von weißem Leder dienen Substanzen, die auf Zirkonium und seinen Salzen basieren. Zum Füllen der schwachen und porösen Stellen der Haut haben sich Phthalsäureanhydrid und Adipinsäure bewährt. Neue Neutralisationsmittel für die Chromgerbung enthalten Dinatriumphosphat und Ammoniumbikarbonat. Sie haben einen einheitlichen

p_H-Wert bei beliebigen Konzentrationen (ähnlich dem deutschen „Neutrigan“, das einen gleichbleibenden p_H-Wert von 7,6 hat) und ermöglichen ein besseres Eindringen von Farbe in das Leder. Neue Emulgatoren zur Bereitung von Licker-Brühen beruhen auf chlorierten cyclischen Carbonsäuren. An Stelle von Cellulose-Estern als Lederlacke sind Vinyl- und Acryl-Polymerisate getreten. Sie haben eine bessere Adhäsion, sind beständiger gegen Feuchtigkeit und gewährleisten biegsames und glänzendes Leder.

R. W. [118]

Verwertung von Kessellauge zur Nachenthärtung²⁾. Bei Kesselanlagen und bei Verdampferanlagen kann an Stelle von Trinatriumphosphat mit dem gleichen Erfolge, d. h. einer praktisch vollkommenen Restenthärtung, die phosphathaltige Kessellauge in die Enthärtungsanlage eingeführt werden, und zwar an einer Stelle, in der bereits die größte Härte durch die üblicherweise zugesetzten Chemikalien, wie Kalk, Soda usw., ausgefällt worden ist. Man gewinnt durch diese Rückführung die gesamte Wärme aus der Kessellauge, spart Chemikalien und Heizwärme für den Rohwasseranteil, der durch die eingedickte Kessellauge ersetzt wird, und enthärtet das vorgereinigte Wasser praktisch soweit, wie bei der sonst üblichen Phosphatenthärtung.

Sp. [U 108]

Chemisch-physikalische Voraussetzungen einwandfreier Schmierung³⁾. Als Grundlage dient ein Vorschlag⁴⁾, auf den besonders hingewiesen sei, denn die Schwierigkeit, sich über Schmierungsfragen zu verständigen, beruht z. T. darauf, daß die Begriffe der Schmierung nicht klar sind oder verschieden angewendet

¹⁾ Arch. Warmewirtsch. und Dampfkesselwes. 25, 137 [1944].

²⁾ A. v. Philippovich, Öl u. Kohle 40, 645 [1944].

³⁾ Z. Ver. Dtsch. Ing. 88, 408 [1944].

⁴⁾ P. D. Smith, Chem. Engng. 53, 98/99 [1946].

werden. Darüber hinaus ist zunächst immer zwischen physikalisch genauen und technischen Auffassungen zu unterscheiden. Die Reibung (als Kennzeichen der Schmierung) ist zu unterteilen in die grundsätzlich verschiedenen Einzelvorgänge der Trockenreibung, Grenzflächen- und Epilamenreibung und der flüssigen Reibung. Die Schmierung in Maschinen kann man in verschiedener Weise einteilen versuchen, indem man entweder die maschinenmäßig bedingten Zustände (gleitende Reibung; rollende Reibung — Wälzreibung; hin- und hergehende Bewegung) oder — sinnvoller — die Druck- und Temperaturbeanspruchungen zugrunde legt. (Niederdruck — Niedertemperatur; Niederdruck — Hochtemperatur; Hochdruck — Niedertemperatur; Hochdruck — Hochtemperatur.)

Bei der hydrodynamischen Schmierung hat man keinerlei metallische Berührung und auch keinen Verschleiß, ihr Bereich erstreckt sich bis zu Filmdicken von weniger als 1 μ . Einzig maßgebliche Eigenschaft ist die Zähigkeit, allerdings muß auch ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur berücksichtigt werden.

Für die Grenzschichtschmierung kennzeichnend ist ihre Temperaturabhängigkeit sowie der Reibungskoeffizient von 0,1—0,3. Oberhalb einer Minimalgeschwindigkeit ist der Reibungswert über einen gewissen Geschwindigkeitsbereich konstant. Aus diesen Zusammenhängen und der Wärmeleitfähigkeit die Schmiereignung zu erfassen, ist bisher nicht geglückt. Bei Hochdruckschmiermitteln gibt es eine chemische Schmierung, bei der die Oberfläche des geschmierten Gleitstückes durch chemischen Angriff verändert wird, und die physikalische Schmierung, bei der keine derartige Veränderung erfolgt. Verschiedene Arbeiten beweisen, daß chemische Einflüsse eine sehr erhebliche Rolle bei der Schmierung spielen, sie sind zugunsten der physikalischen bei den Schmierölen stark vernachlässigt worden, weshalb sie eingehender besprochen werden (s. Original). Ganz allgemein werden u. a. folgende Folgerungen aufgestellt: 1. Ein Schmieröl muß nicht nur für sich allein beurteilt werden, sondern danach, unter welchen Bedingungen es mit welchen Werkstoffen verwendet wird. 2. Die physikalischen Eigenschaften spielen bei niedrigen Temperaturen, die chemischen bei höheren die größere Rolle. 3. Die Beurteilung der Schmieröle auf ihre Schmiereignung nach physikalischen Verfahren ist dann sinnlos, wenn der Schmiervorgang nicht infolge physikalischer Vorgänge, sondern durch chemische Veränderung der Oberflächen zustandekommt (und umgekehrt). 4. Im Gebiet der Grenzschichtschmierung ist der Vorgang in der Maschine richtig zu erfassen, um nicht ungeeignete Verfahren zur Charakteristik heranzuziehen; da in einer Maschine sehr verschiedenartige Bedingungen vorkommen können, sind die Grenzfälle des praktischen Betriebes bei der Beurteilung zu berücksichtigen. 5. Eine zahlenmäßige, d. h. quantitative Grenzwertlegung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ölen für bestimmte Verwendungszwecke ist derzeit noch nicht möglich, wird aber zu einem gewissen Grad einmal erreicht werden. Qualitativ lassen sich schon jetzt Aussagen über die Schmiereignung im Gebiet der Grenzschichtschmierung nach chemischen und physikalischen Gesichtspunkten machen.

Auch die Zuführung von Schmiermitteln ist zu beachten. Damit richtig geschmiert wird, muß der Schmierstoff rein, d. h. frei von Verunreinigungen sein und in genügender Menge zur Schmierstelle gelangen. Ferner muß er auch in der Kälte genügend fließen, darf in der Wärme keinen Schaum bilden, der den Öldruck übermäßig verringert, und im Dauerbetrieb keine so großen Mengen Oxydationsprodukte, daß die Ölleitungen zugesetzt werden. Durch die Alterung des Öls im Betrieb entstehen neue aktive Gruppen, durch die gleichzeitig einsetzende Verschmutzung gelangen größere Mengen fester Teilchen hinein, die wieder die Beständigkeit des Schaumes erhöhen können. Sie sind einerseits Keime für die Gas- und Dampfblasenbildung und können andererseits die umhüllenden Oberflächen der Gas- oder Dampfblasen verfestigen. Teilchengröße und Menge der festen Bestandteile beeinflussen die Schaumbildung. Eine eingehendere Untersuchung dieser sehr verwickelten Zusammenhänge scheint erwünscht. Rd. [U 103]

Explosionsgefahr beim elektrolytischen Ätzpolieren mit Überchlorsäure-Lösungen¹⁾. Um bei der Schliffuntersuchung von Eisen und Stahl glänzende Metalloberflächen zu erzielen, benutzt man für Eisen, Stahl und Blei eine Mischung nach *Jacquet* von 1 Teil HClO_4 mit 2 Teilen Acetanhydrid, u. U. unter Zugabe von 2% Wasser; Stromdichte 6—10 A/dm². Eine Lösung des gleichen Typs, in der Acetanhydrid durch Isooctylalkohol ersetzt war, gab Anlaß zu einer schweren Explosion, nachdem 1 Jahr lang fast täglich mehrmals elektrolytische Ätzungen mit gleichartigen Lösungen durchgeführt worden waren. Das Bad detonierte bei der ersten Elektrolyse am Morgen, nachdem es am Nachmittag vorher angesetzt worden war. Eine Umfrage ergab, daß auch anderwärts eine Lösung nach *Jacquet* (mit Acetanhydrid) nach 4stündigem Gebrauch detoniert war. In beiden Fällen war die Lösung mit keinem organischen Stoff in Berührung gekommen; der Elektrolyt war ausreichend gekühlt. Die Ätzdauer betrug im 1. Fall immer nur 1 min. Die Ursache der Explosion ist noch ungeklärt. Nach Erfahrungen der analytischen Chemie können Reaktionen mit HClO_4 in seltenen Fällen anormal verlaufen. Auf Grund einer Besprechung mit chemischen Sachverständigen wird davor gewarnt, Überchlorsäure mit organischen Lösungsmitteln für Ätzzwecke weiter zu verwenden, insbesondere *Jacquet*-Lösungen. Ob auch die verdünnte

äthylalkoholische HClO_4 -Lösung nach *de Sy* u. *Haemers*, die zum Ätzen von Aluminium und Leichtmetallen verwandt wird, gefährlich ist, muß noch offen bleiben. Gd. [U 100]

Die Holzverzuckerung nach Bergius soll nach amerikanischen Veröffentlichungen²⁾ von den Süddeutschen Holzverzuckerungswerken in Regensburg mit einer Ausbeute von 60%, bezogen auf das trockene Holz, durchgeführt werden. Das in größeren Blöcken in die Fabrik gelieferte Holz wird zunächst in kleine Schnitzeln zermahlen, die durch ein Gebläse in mit Abgasen geheizte Trommeln transportiert und getrocknet werden. Schnitzeln mit 5% Feuchtigkeitgehalt werden dann in vier Batterien mit je 7 Säurekammern auf Kohlehydrate extrahiert. Die erste Kammer enthält kalte 28 bis 30%ige Salzsäure, deren Gehalt in den folgenden Kammern steigt, so daß die letzte Kammer eine Säure von 55% aufweist. Der Durchgang durch sämtliche vier Batterien dauert 55 Stunden und führt zu einem Extrakt von 28% gelöster Kohlehydrate. Anschließend Vakuumdestillation dient der Regenerierung einer 40%igen Salzsäure, während in der Blase eine 60%ige Kohlehydratlösung mit 3% HCl zurückbleibt. Nach Verdünnen mit Wasser auf 20% wird der Zucker invertiert. Die Ausbeute ist etwa 60%, eine gereinigte Holzzuckerlösung enthält Kohlehydrate in folgender Zusammensetzung: 70% Dextrose und 30% Pentosen (Xylose, Arabinose, Mannose, Galaktose). Die Lösungen dienen als Nährgut für Hefe. R. W. [U 122]

Neuer Weg zur Reindarstellung der Xylose und Arabinose aus Buchenholz. Statt der verlustreichen und langwierigen direkten Kristallisation nach Hydrolyse der Polysaccharide, können nach dem neuen Verfahren³⁾ die Pentosen und Hexosen der mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Buchenholzsäpäna mit Aceton in die Diaetonverbindungen übergeführt werden. Durch Vakuumdestillation lassen sich die Diaetonpentosen von den im Rückstand bleibenden Diaetonhexosen trennen. Unter gelinden Bedingungen läßt sich Diaetonxylose durch Säure leicht in die Monoacetonverbindung verwandeln und kann so von der unveränderten Diaetonarabinose getrennt werden. Die Xylose-Ausbeute ist 40 bis 55%, die Arabinose-Ausbeute 60 bis 80%. R. W. [U 124]

Nutzanwendungen der Feindestillation auf den Kokereibetrieb⁴⁾. Die bei der Feindestillation von Benzol-Produkten nach Vorschrift des Benzolverbandes erhaltenen Versuchswerte lassen bei der graphischen Aufzeichnung die mehr oder weniger scharfe Trennung benachbart siedender Kohlenwasserstoffe erkennen. Ferner können aus den Destillationskurven Rückschlüsse bezüglich der Herkunft und Bildungsweise dieser Kohlenwasserstoffe gezogen werden. Durch dieses Destillationsverfahren werden vor allem die wichtigeren aliphatischen Kohlenwasserstoffe im Benzol-Vorlauf sowie in den Reintoluol- und Reinxylol-Fractionen einwandfrei erfaßt, die für deren chemische Weiterverarbeitung unerwünscht oder sogar schädlich sind. An weiteren Beispielen wird gezeigt, daß bei Anwendung der Ottoschen Ausgleichsvorlage, der Stillaschen Innenabsaugung sowie der Kopperschen Mitteltemperaturverkokung erheblich größere Anteile an Aliphaten im Benzol-Vorprodukt enthalten sind als bei normalem Kokereibetrieb. Das Verfahren der Feindestillation hat sich ferner bewährt für die Prüfung des Sollaushingens von gereinigtem Toluol an Reintoluol sowie bei der Einstellung der günstigsten Kopftemperatur von stetig arbeitenden Destillationssäulen. Rd. [U 102]

Filterstäbchen für die qualitative Analyse⁵⁾. Die Filterstäbchen haben keinen der Nachteile, wohl aber alle Vorteile der Glas- oder Porzellanfilter. Bewährt haben sich Mikrofilterstäbchen G3 aus Jenaer Glas und solche aus Porzellan (Form 0,9886) der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin. Man arbeitet damit nach dem Prinzip der sog. umgekehrten Filtration, d. h. man bringt nicht den Niederschlag auf das Filter, sondern saugt das Filtrat weg. Der Niederschlag aus auflösender Substanz bleibt stets im Arbeitsgefäß, während die Lösung abgesaugt wird. Zu diesem Zweck wird das Filterstäbchen an einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohr befestigt; dieses mündet durch einen Stopfen in den Tubus einer Willschen Saugflasche, in die das Gefäß zum Sammeln des Filtrats gestellt wird. Beim Filtrieren wird das Filterstäbchen immer nur soweit in die Flüssigkeit getaucht, daß ein Anhaften des Niederschlags an die Filterplatte vermieden wird. Einon Niederschlag, der etwa wegen völligen Absaugens der Lösung anhaftet, löst man, indem man in das Lösungsmittel eintaucht oder davon durchsaugt. Man schaltet sicherheits halber noch eine Saugflasche vor, damit kein Wasser aus der Luftpumpe zurückfließen kann. Zum Einstellen des gewünschten Unterdrucks dient ein Regulierhahn.

In der Makrogewichtsanalyse sind Filterstäbchen vorteilhaft, wenn ein Niederschlag doppelt gefällt werden muß. Man saugt damit die Lösung weg, der ganze Niederschlag bleibt dabei im Becherglas und kann ohne Verlust weiterverarbeitet werden.

Die Filterstäbchen müssen vor dem Gebrauch auf Durchlässigkeit geprüft werden, da sie oft nicht genügend durchlässig und damit unbrauchbar sind. Rd. [U 108]

¹⁾ Chem. Engng. 53, 8; 196 [1946].

²⁾ K. Freudenberg, H. Moller u. G. Dietrich, Chem. Ber. 80, 53/55 [1947].

³⁾ F. Bähler, Öl u. Kohle 40, 493 [1944].

⁴⁾ J. Plank, Z. analyt. Chem. 127, 180 [1944].

⁵⁾ Z. Metallkunde 36, 124 [1944].