

Zeitschrift für angewandte Chemie

36. Jahrgang S. 541—548

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

28. Oktober 1923, Nr. 70

Über die Austreibung adsorbierter Stoffe aus großoberflächigen Körpern.

Von E. BERL und W. SCHWEBEL.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Eingeg. 1.4. 1923.)

Das technisch wichtige Problem der Wiedergewinnung von verdampften Lösungsmitteln ist schon in verschiedenen Mitteilungen behandelt. Eine Zusammenstellung der Patente findet sich bei Süvern¹⁾ und bei Hegel²⁾. Sind die Lösungsmitteldämpfe stark durch Luft oder andere permanente Gase verdünnt, so eignen sich die großoberflächigen Stoffe, wie aktive Kohlen, kolloidale Kieselsäuren u. dgl. in hervorragendem Maße dazu, diese Dämpfe der Abluft zu entziehen und in sich niederzuschlagen³⁾. Als besonderer Vorteil solchen Verfahrens, das durch das Adsorptionsvermögen der großoberflächigen Stoffe gegeben ist, ist zu erwähnen, daß die Niederschlagung besonders auch bei geringen Dampfkonzentrationen (Adsorptionsregel von Freundlich) ermöglicht wird, während die Adsorptionsmittel, wie Waschöle usw. für die Wiedergewinnung stark verdünnter Lösungsmitteldämpfe wegen geringer Beladbarkeit, die durch das Gesetz von Henry bestimmt ist, weniger gut brauchbar sind (s. Berl und Andress, I. c., S. 278). Die hohe Beladungsfähigkeit der großoberflächigen Stoffe erlaubt mit verhältnismäßig geringen Mengen davon und daher mit kleinen Apparaturen auszukommen. Anwendbar ist das Verfahren für alle Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, gechlortes Acetylene, Athylacetat, Schwefelkohlenstoff usw.

Die laufenden Betriebskosten einer Adsorptionsanlage zur Wiedergewinnung eines Lösungsmittels mittels großoberflächigen Stoffen sind im wesentlichen bedingt durch den zum Austreiben des adsorbierten Stoffes und zur Trocknung des Adsorbens notwendigen Calorienaufwand.

Vielfach wird die Abscheidung des adsorbierten, flüchtigen Stoffes durch Behandlung des beladenen, großoberflächigen Stoffes mit Wasserdampf bei Atmosphärendruck bewirkt. Auch Aufwärmung oder die Anwendung anderer Dämpfe als Wasserdampf zum Austreiben können in Betracht kommen.

Das in vorliegender Untersuchung erörterte Problem besteht darin festzustellen, ob bei Anwendung von Wasserdampf durch Abänderung des Austreibverfahrens sich Dampfersparnisse erzielen lassen, und ob eine Aufwärmung bei verschiedenen Innendrucken vorteilhaft angewandt werden kann.

Bei dem bis jetzt in der Technik üblichen Verfahren geht man in der Regel so vor, daß man in das mit dem adsorbierten Stoff beladene Adsorbens direkt einträgt, meist überhitzen Dampf einbläst und denselben mitsamt dem mitgeführten Lösungsmitteldampf in Kühlern verdichtet. Der bei dieser Arbeitsweise zum Austreiben notwendige Dampfverbrauch setzt sich zusammen aus folgenden Einzelmengen:

1. Dampfmenge zum Erhitzen des Adsorbens,
2. Dampfmenge, die von diesem adsorbiert wird,
3. Dampfmenge zur Abgabe der Verdampfungswärme, die notwendig ist, den adsorbierten Stoff in Dampfform überzuführen,
4. Dampfmenge, die erforderlich ist, den in der Nähe des Adsorbens vorhandenen Dampf des adsorbierten Stoffes gemäß seinem Partialdruck in die Kühler zu verdrängen,
5. Dampfmenge, die erforderlich ist, die Leitungs- und Ausstrahlungsverluste zu decken.

Die insgesamt erforderliche Dampfmenge setzt sich, wie aus den vorstehenden Ausführungen ersichtlich, bei dem in der Technik meist angewandten Verfahren aus verschiedenen, voneinander unabhängigen Anteilen zusammen. Für die experimentelle Untersuchung des Austreibvorganges ist es erstrebenswert, die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß sich die Verhältnisse am einfachsten gestalten, wobei

¹⁾ Kunstseide, 4. Aufl., S. 109 ff.²⁾ Kunststoffe 10, 137 [1920].

³⁾ Vgl. D.R.P. 810092 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Engelhard, Kunststoffe 10, 195 [1920]; Berl, Andress u. Müller, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 125 [1921]; Berl und Andress, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 278, 369, 377 [1921]; Berl und Schwebel, Ztschr. f. angew. Chem. 35, 189, 398 [1922]; Patrik, Dissertat. Göttingen 1914; Patrik und Mc Gavak, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 946 [1920]; Miller, Chem. Metall. Eng. 23, 1155, 1219, 1251 [1920].

möglichst das System gewählt wird, bei dem nur die charakteristischen Dampfmengen zur Bestimmung gelangen. Das sind die Dampfmengen, die von dem Adsorbens adsorbiert werden und dann diejenigen, die erforderlich sind, den Dampf des adsorbierten Stoffes in den Kühler überzuführen. Dieses einfache System läßt sich verwirklichen bei Aufwärmung. Es fallen dann weg: die Dampfmenge, die notwendig ist, das Adsorbens auf die Abtriebstemperatur zu erhitzen, die Dampfmenge, die die Verdampfungswärme des adsorbierten Stoffes liefert, und die Dampfmenge, welche die Leitungs- und Strahlungsverluste deckt.

Wird mit dem nur schlecht adsorbierbaren Wasserdampf der Austreibprozeß durchgeführt, dann kann die Annahme gemacht werden, daß der Dampfdruck des adsorbierten Stoffes durch die Anwesenheit des adsorbierten Wassers nicht wesentlich erhöht wird, so daß die von Freundlich angegebene Adsorptionsformel ihre Gültigkeit behält. Da das Verdrängen des Dampfes des adsorbierten Stoffes gemäß seinem Partialdruck geschieht, die Abhängigkeit des Partialdrucks von der Beladung aber durch die Freundlichsche Beziehung gegeben ist, so ist die zum Verdrängen des Dampfes des adsorbierten Stoffes erforderliche Menge Wasserdampf erreichbar.

Bezeichnungen:

 $v =$ Volumen des zugeführten Wasserdampfes, $v_1 =$ Volumen des aus dem großoberflächigen Stoff austretenden Dampfgemisches, $p =$ Gesamtdruck in der Apparatur in mm Quecksilbersäule, $p_1 =$ Partialdruck des adsorbierten Materials in mm Quecksilbersäule, dann ist

$$v_1 = \frac{v \cdot p}{p - p_1}$$

Da $\frac{p}{p - p_1}$ stets größer als 1, so ergibt sich, daß das aus dem großoberflächigen Stoff austretende Dampfgemisch immer ein größeres Volumen einnimmt als der eintretende Wasserdampf.

Gesetzt den Fall, der Partialdruck des adsorbierten Materials über dem Adsorbens, ausgedrückt in Gramm je Kubikmeter, sei bei konstanter Temperatur unabhängig von der Beladung, so ist die von dem über den großoberflächigen Stoff geleiteten Wasserdampf mitgeführte Menge adsorbiertes Stoff $x = v_1 \cdot a$.

$x =$ mitgeführte Menge adsorbiertes Stoff = Abnahme der Beladung
 $a =$ Partialdruck des adsorbierten Stoffes über dem Adsorbens in Gramm je Kubikmeter,

oder mit Berücksichtigung der obenstehenden Beziehung zwischen v und v_1 ,

$$x = \frac{v \cdot p}{p - p_1} \cdot a$$

Da in Wirklichkeit jedoch der Dampfdruck des adsorbierten Materials über dem Adsorbens sich mit der Beladung ändert und deshalb nur während einer ganz kleinen Konzentrationsänderung des adsorbierten Stoffes in dem Adsorbens als konstant angenommen werden kann, ist die obige Beziehung unter Zuhilfenahme der Differentiale dv und dx durch die den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung tragende Beziehung

$$(1) \quad dx = \frac{dv \cdot p}{p - p_1} \cdot a$$

zu ersetzen. In dieser Gleichung ist zur Vereinheitlichung der gegebenen Größen p_1 , das in mm Quecksilbersäule gemessen ist, durch a , das in Gramm je Kubikmeter ausgedrückt ist, zu ersetzen. Es ergibt sich

$$p_1 = \frac{a \cdot T \cdot 22,4 \cdot 760}{273 \cdot 1000 \cdot M}$$

 $T =$ die absolute Temperatur im Austreibraum. $M =$ Molekulargewicht des adsorbierten Stoffes.Aus 1) folgt durch Einsetzen dieses Wertes von p_1 :

$$(2) \quad dv = \frac{dx}{a} = \frac{dx \cdot T \cdot 760 \cdot 22,4}{p \cdot 1000 \cdot 273 \cdot M}$$

Nach der Freundlichschen Adsorptionsisotherme ist $x = a \cdot a^n$. a und n sind Konstanten, deren Werte sind: α die Beladung in Gramm adsorbierten Stoffes je 100 g Adsorbens bei dem Adsorptionsdruck von 1 g je Kubikmeter. $n =$ der Tang. des Winkels, den die Adsorptionsisotherme im Doppellogarithmenpapier aufgetragen mit der Abszisse bildet.

Die Adsorptionsgleichung ergibt umgeformt:

$$a = \frac{x^{1/n}}{a^{1/n}}$$

Dieser Wert für a wird in Beziehung (2) eingesetzt, es folgt:

$$dv = \frac{a^{1/n} \cdot dx}{x^{1/n}} - \frac{dx \cdot T \cdot 760 \cdot 22,4}{p \cdot 1000 \cdot 273 \cdot M}$$

woraus man durch Integration

$$(3) \quad \int_0^v dv = a^{1/n} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x^{1/n}} - \frac{T \cdot 760 \cdot 22,4}{p \cdot 1000 \cdot 273 \cdot M} \int_{x_2}^{x_1} dx,$$

oder

$$v = a^{1/n} \frac{n}{n-1} \left(x_1^{\frac{n-1}{n}} - x_2^{\frac{n-1}{n}} \right) - \frac{T \cdot 0,0624}{p \cdot M} (x_1 - x_2)$$

erhält.

Um aus dem Volumen des eintretenden Dampfes sein Gewicht in Kilogramm zu errechnen, ist die Kenntnis des Gewichtes eines Kubikmeters Wasserdampf bei der Versuchstemperatur T und dem Druck einer Atmosphäre erforderlich; es sei g Kilogramm. Die zum Austreiben notwendigen v Kubikmeter Wasserdampf wiegen daher bei dem in der Apparatur herrschenden Druck p , wenn $z =$ Gewicht des Dampfes

$$z = \frac{v \cdot g \cdot p}{760}$$

Beziehung (3) wird daher umgeformt in

$$(4) \quad z = \frac{g \cdot p \cdot a^{1/n}}{760} \cdot \frac{n}{n-1} \left(x_1^{\frac{n-1}{n}} - x_2^{\frac{n-1}{n}} \right) - \frac{0,0000821 \cdot T \cdot g}{M} (x_1 - x_2).$$

In vorstehender Gleichung, die die Verhältnisse bei indirekter Erhitzung darstellt, ist p bei jeder Temperatur beliebig wählbar, so daß der Dampfverbrauch sich ganz nach dem in der Apparatur herrschenden Druck richtet. Beim Durchführen der Rechnung ergibt sich, daß bei weitgehendem Austreiben, wenn also x_2 klein eingesetzt wird, das subtraktive Glied $\frac{0,0000821 \cdot T \cdot g}{M} (x_1 - x_2)$ gegen das erste Glied ver-

nachläßigt werden kann, dies aus dem Grunde, weil bei kleiner werdenden x_2 das erste Glied außerordentlich viel rascher wächst als das subtraktive zweite Glied. Der Dampfverbrauch ist in diesem Falle, wie ersichtlich, dem herrschenden Druck proportional. Bei weniger weitgehendem Austreiben ist der Dampfverbrauch bei einer Druckverminderung noch kleiner als einfache Proportionalität erfordern würde.

Weiter sind in der Austreibformel a und n durch Änderung der Austreibtemperatur beliebig variierbar.

Sind a und n bei einer bestimmten Temperatur gegeben, so lassen sie sich für jede andere Temperatur durch Kombination der Freundlichischen Adsorptionsgleichung und der von Polanyi⁵⁾ berechnen.

Nach Freundlich ergibt sich:

$$(5) \quad \log x = \log a + n \cdot \log p$$

$$\log x_1 = \log a + n \cdot \log p_1$$

x und x_1 = Beladungen in g je 100 g Adsorbens

p und p_1 = Adsorptionsdrücke bei Temperatur T und x bzw. x_1 .

Bei der Temperatur T' , bei der die Konstanten a' und n' sein mögen, lautet die Beziehung zwischen x und p daher:

$$(6) \quad \log x = \log a' + n' \cdot \log p'$$

$$\log x_1 = \log a' + n' \cdot \log p_1'$$

x und x_1 = Beladungen in g je 100 g Adsorbens bei Temperatur T , p' und p_1' = Adsorptionsdrücke bei T' und x bzw. x_1 .

Die Polanyische Formel zur Berechnung des Adsorptionsdruckes bei verschiedenen Temperaturen aber gleicher Beladung lautet:

$$T (\log p - \log \pi) = T' (\log p' - \log \pi')$$

es ist daher

$$(7) \quad \log p' = \frac{T (\log p - \log \pi)}{T'} + T' \log \pi'$$

$$\log p_1' = \frac{T (\log p_1 - \log \pi)}{T'} + T' \log \pi'$$

Aus Beziehung (5) folgt:

$$(8) \quad \frac{\log x_1 - \log x}{\log p_1 - \log p} = n.$$

Aus Beziehung (6) folgt:

$$(9) \quad \frac{\log x_1 - \log x}{\log p_1' - \log p'} = n'.$$

Beziehung (9) mit Beziehung (7) verbunden ergibt:

$$(10) \quad \frac{\log x_1 - \log x}{T (\log p_1 - \log \pi) + T' \log \pi' - [T (\log p - \log \pi) + T' \log \pi']} = \frac{n'}{T'}$$

Mit Verwendung von Beziehung (8) ergibt sich hieraus:

$$(11) \quad \frac{n}{T} = \frac{n'}{T'}$$

Für die Konstante n ergibt sich daher einfache direkte Proportionalität mit der absoluten Temperatur.

Die Abhängigkeit von a von der Temperatur ergibt sich aus nachfolgenden Überlegungen.

Beziehung (5) und (6) miteinander verbunden ergeben:

$$(12) \quad \log a + n \cdot \log p = \log a' + n' \cdot \log p'.$$

Mit Hilfe der Beziehung (7) folgt hieraus:

$$(13) \quad \log a + n \cdot \log p = \log a' + n' \cdot \frac{T (\log p - \log \pi) + T' \log \pi'}{T'},$$

$$\text{oder da nach (11)} \quad \frac{n' \cdot T}{T'} = n,$$

$$\log a + n \cdot \log p = \log a' + n \cdot \log p - n \cdot \log \pi + n' \cdot \log \pi'$$

vereinfacht und umgeformt

$$(14) \quad \log a' = \log a - n \left(\frac{T'}{T} \log \pi' - \log \pi \right).$$

Bei direkter Dampferhitzung sind Druck und Temperatur nicht unabhängig voneinander variierbar und zwar deshalb nicht, weil die Temperatur nur soweit steigen kann, bis der Sättigungsdruck des Wassers gleich dem Druck in der Apparatur geworden ist. Bei der am häufigsten angewendeten Anordnung, bei welcher die Kühler mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, ist das die Temperatur des siedenden Wassers. Dies ist selbst der Fall bei Verwendung von überhitztem Wasserdampf, wie weiter unten bei den Austreibversuchen mit direktem Dampf gezeigt werden wird.

Denkbar bleibt auch, daß der adsorbierte Stoff durch Außenerhitzung unter eventueller Verwendung von Vakuum aus dem Adsorbens zu entfernen wäre. Für die rechnerische Durchführung heißt das: Es ist eine Beziehung aufzustellen zwischen Beladung und Temperatur bei konstantem Adsorptionsdruck. Diese Rechnung, die wieder eine Kombination von Freundlichischer und Polanyischer Formel ist, läßt sich leicht mit Hilfe der oben gegebenen Beziehungen zwischen a und n und T angeben.

Ist die Adsorptionsisotherme bei der Temperatur T

$$(15) \quad \log x_T = \log a + n \cdot \log p,$$

so folgt für die Temperatur T' unter Zuhilfenahme der Beziehungen (11) und (14) für den gleichen Druck p

$$(16) \quad \log x_{T'} = \log a - n \left(\frac{T'}{T} \log \pi' - \log \pi \right) + n \left(\frac{T'}{T} \log p \right).$$

Die Gleichungen (15) und (16) zusammengefaßt ergeben:

$$(17) \quad \log x_{T'} = \frac{T'}{T} \log x_T - \log a \left(\frac{T'}{T} - 1 \right) + n \left(\log \pi - \frac{T'}{T} \log \pi' \right).$$

Nach den vorstehenden Ausführungen kommen für die Durchführung des Austreibprozesses drei verschiedene Verfahren in Betracht:

I. Verwendung von Außenerhitzung und überhitztem Dampf bei verschiedenen Drucken;

II. Anwendung von direktem Dampf ohne Außenerhitzung;

III. Einfache Außenerhitzung bei verschiedenen Drucken.

Als Adsorbens ist bei den im nachfolgenden beschriebenen Versuchen aktive Kohle (kurz „Kohle“) verwendet worden.

Zu I ist eine Apparatur anzuwenden, die in einfacher Weise gestattet, durch mit adsorbiertem Material beladene Kohle bei einer bestimmten Temperatur Wasserdampf von der gleichen Temperatur hindurchzuschicken. Die aus der Kohle austretenden Mengen Dampf und adsorbiertes Material müssen messbar sein. Vorteilhaft ist es auch, die in die Kohle hineingeschickte Menge Dampf zu kennen. Weiterhin mußte die Versuchsanordnung dazu verwendbar sein, den Austreibprozeß im Vakuum zu verfolgen. Bewährt hat sich die in nachstehender Figur 1 angeordnete Apparatur.

A ist ein zylindrisches Weißblechgefäß mit ungefähr 300 ccm Inhalt, enthaltend eine Kohlefüllung von 100 g, in das ein Messingröhren eingelötet war, daß bis auf den Boden reichte. Ein zweites, weiteres Messingröhren mit einer Abzweigung war in den Hals des Zylinders eingelötet und diente zur Aufnahme eines Thermometers, dessen Kugel sich in der Mitte der Kohlefüllung befand. Zum Einbringen der Kohle war an dem zylindrischen Mantel ein Fensterchen angebracht, daß mit einer Blechscheibe zugelötet werden konnte und leicht wieder zu öffnen war, wenn die Kohlefüllung erneuert werden sollte.

Das Austreibgefäß befand sich in dem Xylothermostaten T, mit dessen Hilfe eine konstante Temperatur von 135° erzielt wurde. Es war auf der einen Seite durch die Verschraubung a mit einer in den mit Xyoldampf gefüllten Raum eingelegten dünnen Bleirohrschiene verbunden. An das andere Ende der Bleischlinge war eine Bürette angesetzt.

⁵⁾ Verhandl. d. Deutsch. phys. Ges. 16, 1012 [1914]; 18, 55 [1916]. Ztschr. f. Elektrochem. 62, 370 [1920]. Ztschr. f. Phys. 2, 111 [1920].

Der kleine Stutzen an dem Hals des Austreibgefäßes war mittels der Verschraubung b an einen langen absteigenden Kühler K mit Vorstoß angeschlossen. An dem Vorstoß war ein Manometer mit einer Abzweigung zum Anschluß an die Wasserstrahlpumpe angebracht. Das Gefäß F, das mit dem Vorstoß durch einen Dreiweghahn verbunden war, diente zum Ablassen und Abmessen des in dem Vorstoß aufgefangenen Kondensats.

Das Verfahren bei der Ausführung eines Versuches war folgendes:

In das Gefäß A wurde aktive Kohle eingewogen, und die Apparatur hierauf in der angegebenen Weise zusammengesetzt. Zur Trocknung der Kohle wurde zunächst solange erhitzt, bis die Temperatur im Innern der Kohle 135° betrug. Alsdann wurde Vakuum angesetzt, wobei die Temperatur auf $30-40^{\circ}$, entsprechend dem durch die Pumpe erzeugten Vakuum sank und auf dieser Höhe lange Zeit stehen blieb. Die Trocknung wurde solange fortgesetzt, bis die Temperatur der Kohle wieder 135° betrug. Das bei der Trocknung entweichende Wasser sammelte sich in dem Vorstoß an und wurde in dem Gefäß F über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Die Menge des aufgefangenen Wassers wurde dabei gleich der Gewichtsabnahme der Kohle gefunden. Der Wassergehalt, der auf diese Weise ermittelt wurde, betrug im Mittel 18%. Um die bei der Temperatur von 135° und Atmosphärendruck adsorbierbare Menge Wasserdampf zu finden,

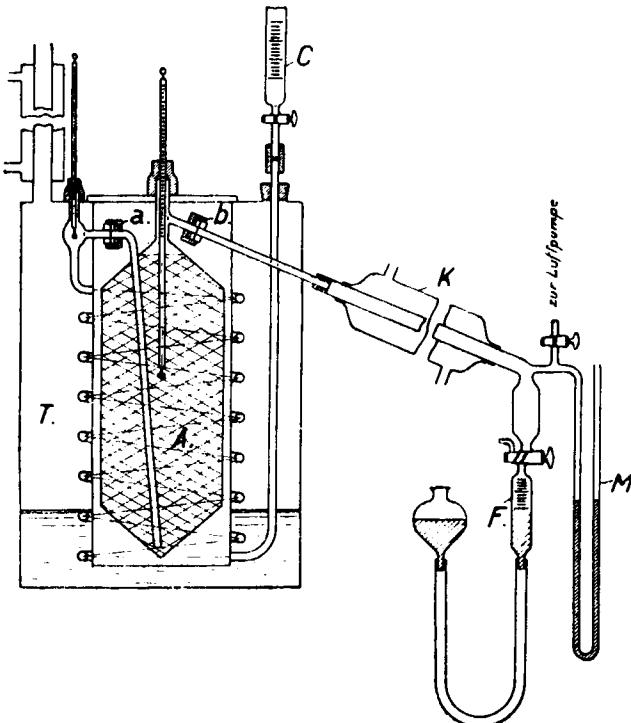


Fig. 1.

wurde durch die Bürette C eine bestimmte Menge Wasser in die Bleischlange einlaufen gelassen, wo es verdampfte und der Dampf überhitzt wurde. Die Differenz der im Vorstoß aufgefangenen Menge Wasser und der aus der Bürette zugelaufenen, ist die adsorbierte. Sie betrug bei Atmosphärendruck 1,8% des Kohlegewichtes. Nachdem nunmehr die Kohle wieder getrocknet war, wurde abkühlen gelassen und alsdann das zu adsorbierende Material in flüssiger Form eingegeben. Nach gutem Durchschütteln wurde zwei Stunden stehen gelassen, damit eine gleichmäßige Verteilung des adsorbierten Stoffes gewährleistet war und dann das Gefäß wieder in die Apparatur eingebaut. Bei dem nun folgenden Erwärmen im Xylolthermostaten wurde der gewünschte Druck in der Apparatur, der an dem Manometer M abgelesen werden konnte, eingestellt. Bei dem Arbeiten im Vakuum wurde die Hauptmenge Luft schon in kaltem Zustande abgesaugt, um zu vermeiden, daß größere Mengen des adsorbierten Stoffes mit der abgesaugten Luft fortgeführt wurden. Aus dem gleichen Grunde wurde, nachdem sich der gewünschte Druck eingestellt hatte, die Leitung nach der Wasserstrahlpumpe geschlossen. Der Druck blieb dann während des ganzen Austreibvorganges innerhalb 100 min konstant. Eine größere Druckkonstanz konnte nicht erzielt werden, weil das aus der Bürette zufließende Wasser stetig verdampfte.

Hatte die Kohle beim Anheizen die Temperatur des Xyldampfes angenommen, so wurde mit dem Austreiben durch Wasserdampf begonnen. Aus der Bürette C wurde Wasser langsam zufließen gelassen. Dieses verdampfte in der Bleirohrschiene, die sich in dem

siedenden Xylo befand, wurde überhitzt und trat hierauf in den Kohlebehälter ein.

Das aus der Kohle austretende Dampfgemisch lieferte in dem Kühler K ein Kondensat, das in dem Vorstoß aufgefangen und nach dem Ablassen nach F über Quecksilber gemessen wurde. Bei den nicht wasserlöslichen Substanzen, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, bildeten das übergegangene Wasser und der betreffende Stoff zwei gut geschiedene Schichten, so daß direkt die übergegangenen Volumina abgelesen werden konnten. Bei Äther mußte wegen der teilweisen Löslichkeit in Wasser eine Korrektion der direkt abgelesenen Volumina angebracht werden. Bei Alkohol wurde aus dem spezifischen Gewicht des Destillats die übergegangene Menge des Alkohols bestimmt.

Versuchsresultate.

A. Versuche mit Alkohol:

Zu der eingewogenen Menge Kohle wurde Alkohol zugegeben, so daß die Anfangsbeladung 18,7% betrug.

Versuch 1.

Druck in der Apparatur: Atmosphärendruck.

Aufgefangene Menge Wasser auf 100 g Kohle bezogen	Alkohol in der Kohle in g je 100 g
0,4	17,8
1,0	15,1
4,2	10,8
8,5	7,9
14,3	6,0
21,5	4,7
30,1	3,9

Versuch 2.

0,3	16,5
1,9	13,2
6,7	9,3
10,7	7,3
17,7	5,8
23,8	4,6
28,0	4,1

Versuch 3.

Druck in der Apparatur: 250 ± 30 mm Quecksilbersäule.

1,0	7,5
3,5	4,9
6,1	4,3
11,4	2,6
18,5	1,2

B. Versuche mit Äther:

Zu der eingewogenen Menge Kohle wurde Äther zugegeben, so daß der Gehalt 19,6% betrug.

Versuch 4.

Druck in der Apparatur: Atmosphärendruck.

Aufgefangene Menge Wasser auf 100 g Kohle bezogen	Äther in der Kohle in g je 100 g
1,0	16,4
3,9	13,5
16,0	9,0
24,6	7,9
36,5	6,9

Versuch 5.

Druck in der Apparatur: 530 ± 50 mm Quecksilbersäule.

1,1	14,0
4,4	10,9
10,2	8,8
27,0	6,5

C. Versuche mit Benzol:

Die eingewogene Menge Kohle betrug 111 g, zu der 25 ccm Benzol mit dem spezifischen Gewicht 0,87 zugeführt wurden. Der Gehalt der Kohle betrug daher 19,8 g je 100 g Kohle.

Versuch 6.

Druck in der Apparatur: Atmosphärendruck.

Zugefügtes Wasser auf 100 g Kohle bezogen	Aufgefanges Wasser auf 100 g Kohle bezogen	Benzol in der Kohle in g je 100 g
0,0	0,0	19,8
6,3	4,1	16,4
42,3	41,5	9,8
68,0	67,1	8,3
85,0	83,5	7,9

Versuch 7.

Druck in der Apparatur: Atmosphärendruck.

Aufgefangenes Wasser auf 100 g Kohle bezogen	Benzol in der Kohle in g je 100 g
0,0	21,6
7,1	15,7
13,6	13,7
19,4	12,4
25,6	11,7
33,9	11,0
48,1	9,5
58,0	8,9

Nachdem bis auf 8,9 % Benzolgehalt ausgetrieben war, wurde die adsorbierte Wassermenge im Wasserstrahlpumpen-Vakuum entfernt. Der durch Gewichtsdifferenz festgestellte Benzolgehalt betrug nach dem Trocknen 8,8 %, so daß angenommen werden kann, daß kein Benzol beim Evakuieren verloren gegangen ist. Zu dieser Kohle wurde nun soviel Benzol zugegeben, daß der Gehalt wieder 21,6 g je 100 g Kohle betrug.

Versuch 8.

Aufgefangenes Wasser auf 100 g Kohle bezogen	Benzol in der Kohle in g je 100 g
0,0	21,6
6,9	16,7
14,8	14,2
23,5	12,6
37,1	10,9
65,0	8,7
88,1	7,7
108,9	7,0
129,6	6,4

Versuch 9.

0,0	21,6
9,5	16,0
21,2	13,4
39,2	10,8
63,9	8,8
78,7	8,1
117,7	6,5
158,0	5,6

Versuch 10.

Druck in der Apparatur: 250 \pm 30 mm Quecksilbersäule.	
0,0	21,6
1,8	14,1
4,6	13,0
7,5	11,7
13,1	10,1
28,4	8,3

Versuch 11.

Druck in der Apparatur: 250 \pm 30 mm Quecksilbersäule.	
0,0	21,6
3,0	13,8
4,2	12,5
7,2	11,4
10,7	10,2
26,2	7,8
34,5	7,2
49,5	6,5

D. Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff:

Zu der eingewogenen Menge Kohle wurde Tetrachlorkohlenstoff zugefügt, so daß die Anfangsbeladung 20 % betrug.

Versuch 12.

Druck in der Apparatur: Atmosphärendruck.

Aufgefangenes Wasser auf 100 g Kohle bezogen.	Tetrachlorkohlenstoff in der Kohle in g je 100 g.
12,3	18,3
29,0	17,3
43,5	16,1
70,0	14,8
92,3	13,8
121,5	12,7
149,5	11,7

Versuch 13.

Druck in der Apparatur: Atmosphärendruck.

Aufgefangenes Wasser auf 100 g Kohle bezogen	Tetrachlorkohlenstoff in der Kohle in g je 100 g
16,0	18,6
27,8	17,5
39,0	16,7
54,2	15,7
72,7	15,0
103,8	13,0
134,2	12,3
172,0	11,0
198,0	10,5

Versuch 14.

Druck in der Apparatur: 450 \pm 30 mm Quecksilbersäule.

0,0	20,0
7,0	18,2
15,3	17,3
23,0	16,5
34,8	15,1
54,0	14,0
69,8	12,0
87,0	11,7
109,5	11,1
126,0	10,2

Die vorstehenden Versuchsergebnisse finden sich in den Diagrammen Fig. 2—5 niedergelegt, in welchen auf der Abszisse die aus

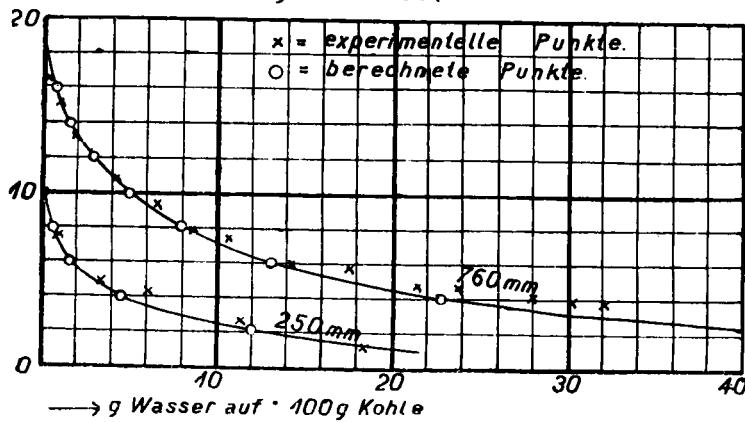
Alkohol-Austreibkurven bei
Aussenerhitzung auf 135°.

Fig. 2.

der Kohle austretende Menge Wasserdampf in Gramm bezogen auf 100 g Kohle und auf der Ordinate die in der Kohle jeweils vorhandene Menge adsorbiertes Material in Gramm je 100 g Kohle aufgetragen sind.

Die aufgezeichneten Kurven können dazu dienen, die Formel (4) auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Zu diesem Zweck wird der Austreib-

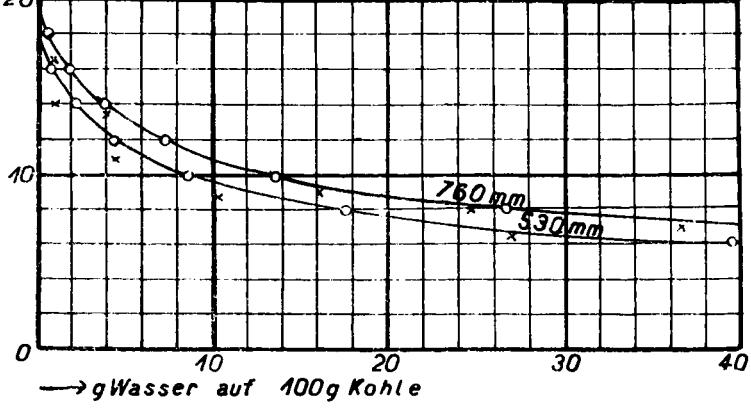
Äther-Austreibkurven bei
Aussenerhitzung auf 135°.

Fig. 3.

prozeß in gleiche Abschnitte eingeteilt und durch geeignete Wahl der Konstanten a und n die Kurve herausgesucht, die sich den experimentell erhaltenen Werten am besten anschmiegt.

In der folgenden Tabelle sind die zur Berechnung der Kurven verwendeten Konstanten angegeben und in Parallel gesetzt mit den Konstanten, die aus den von Berl und Andress (l. c.) ausgeführten Adsorptionsmessungen berechnet sind.

Tabelle 1.

Stoff	Zur Berechnung der Ausstreibkurven verwendetes		Aus den Adsorptionskurven errechnetes	
	α	n	α	n
Alkohol	0,3	0,6	0,4	0,58
Äther	2,4	0,3	2,45	0,3
Benzol	2,72	0,34	2,75	0,33
Tetrachlorkohlenstoff	3,3	0,45	3,4	0,43

Die Übereinstimmung der Konstanten ist sehr befriedigend, im Hinblick auf die immerhin stark schwankende Adsorptionsfähigkeit der Kohle und die Schwierigkeiten der Messungen. Sie läßt daher die

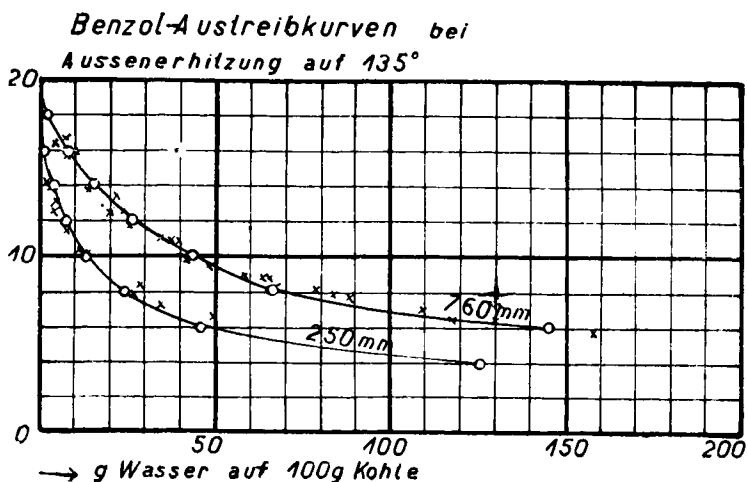


Fig. 4.

Richtigkeit der angegebenen Formel und der Annahme, daß der Partialdruck des adsorbierten Materials über der Kohle durch die Anwesenheit des Wasserdampfes bei der Temperatur von 135° nicht wesentlich erhöht werde, erkennen.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel (4) ist die Bestätigung der nach ihr zu erwartenden Druckabhängigkeit des Dampf-

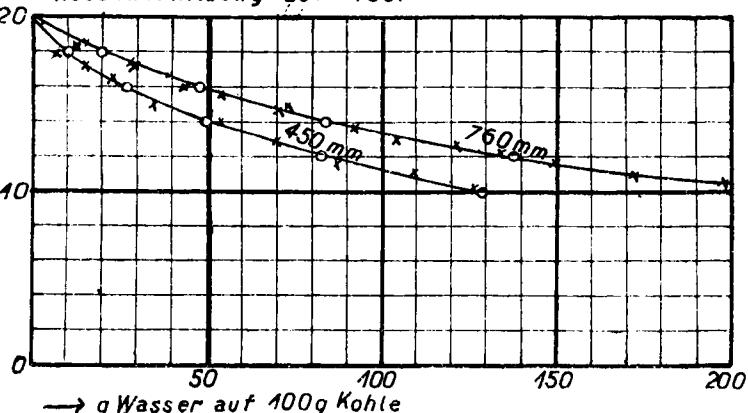
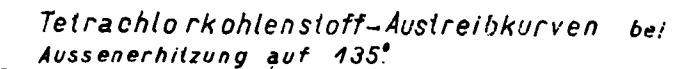


Fig. 5.

verbrauches, der, abgesehen von dem in der Formel auftretenden Korrektionsglied $0,0000821 \cdot T \cdot g \cdot (x_1 - x_2)$ eine lineare Proportionalität des Dampfverbrauchs und des in der Apparatur herrschenden Druckes voraussehen läßt. Wie aus den Diagrammen hervorgeht, stimmen die nach der Formel errechneten Austreibkurven bei den Vakuumversuchen mit den experimentell gefundenen gut überein.

(Schluß folgt.)

Über die Bestimmung der ungesättigten und aromatischen Anteile des Urteers.

Von Dr. H. ARNOLD, Mülheim-Saarn (Ruhr).

(Eingeg. am 4.5. 1923.)

2. Mitteilung.

In dieser Zeitschrift¹⁾ habe ich ein Verfahren beschrieben, um die ungesättigten und aromatischen Anteile des Urteers mittels Quecksilberacetat und Dimethylsulfat zu bestimmen. Im Verfolg der Untersuchung erschien es von Interesse, auch noch die Reaktion von Nastjukoff heranzuziehen. Mittels der Formolitreaktion kann man die gesättigten und ungesättigten aromatischen Anteile und die ungesättigten Naphthene bestimmen. Würden die beschriebenen Trennungsmethoden mittels Quecksilberacetat, Dimethylsulfat und Formaldehyd ganz scharfe Werte liefern, so würde man aus den drei gefundenen Zahlen die Paraffine, Olefine, die ungesättigten Naphthene und ungesättigten aromatischen, sowie gesättigten aromatischen Anteile genau bestimmen können. Macht man nun die Probe, so ergibt sich, daß die gefundenen Werte, wenn auch nicht genau, so doch einigermaßen auskommen und man aus den drei Zahlen wenigstens angenähert die einzelnen Körpergruppen bestimmen kann. Besonders gut ist die Auswertung bei den niedrig siedenden Anteilen, während bei den höher siedenden die Werte unsicherer werden. Auch liefert das Formolitverfahren nach Nastjukoff bei den gesättigten aromatischen Körpern keine besonders gut übereinstimmenden Resultate. Beim Naphthalin findet man z. B. gut stimmende Werte mit $\frac{4}{5}$ der Formolitzahl, beim Benzol hingegen sind die Werte 50%, beim Xylol um 7% zu hoch. Die Bestimmung der Formolitzahl geschah nach der in Holdes „Untersuchung der Kohlenwasserstoffe, Öle und Fette“²⁾ gegebenen Vorschrift unter Berücksichtigung der Maßnahmen, die Marcusson jüngst beschrieben hat³⁾. Das aus aktiver Kohle abgeschiedene Benzin ergab folgende Werte für die aromatischen und ungesättigten hydrierten Kohlenwasserstoffe, die nach Nastjukoff $\frac{4}{5}$ der gefundenen Formolitzahlen betragen:

bis 100°	7 %
“ 150°	10,7 %
“ 200°	11,3 %

Vergleicht man damit die Werte, die ich mittels Dimethylsulfat gefunden habe⁴⁾, so ergibt sich für Benzin bis 100°:

Paraffine	70 %
Olefine	23 %
ungesättigte Naphthene	7 %
aromatische Verbindungen fehlen hier.	

Bei dem zwischen 100 und 150° siedenden Benzin findet man für die Olefine $33,5 - 10,7 = 22,8\%$, während sich bei der Quecksilberacetatmethode 28,4% ungesättigte Verbindungen ergeben. Bei dem Benzin bis 200° berechnen sich die ungesättigten olefinischen Anteile zu $28,5 - 11,3 = 19,2\%$, während mit Quecksilberacetat 19,0 gefunden wurden. Die Aufstellung würde hier lauten:

Paraffine	71,5 %
Olefine	19 %
ungesättigte aromatische und cyclische Kohlenwasserstoffe	0 %
aromatische Kohlenwasserstoffe	9,5 %

Bei dem aus Waschöl gewonnenen Benzin sind die aus den Formolitzahlen erhaltenen Werte für die aromatischen und partiell hydrierten Naphthene:

bis 100°	9 %
“ 150°	11,4 %
“ 185°	23 %

Unter Berücksichtigung der früher gefundenen Werte ergibt sich bei Benzin:

bis 100°	Paraffine	70 %
	Olefine	21 %
	ungesättigte aromatische Körper und Naphthene	9 %
bis 150°	Paraffine	61 %
	Olefine	27,2 %
	ungesättigte aromatische Körper und Naphthene	0 %
	aromatische	11,8 %

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chemie 36, 266 [1923].

²⁾ 5. Aufl., S. 153.

³⁾ Chemiker-Ztg. 47, 251 [1923].

⁴⁾ l. c. Infolge eines Versehens sind dort einige Werte der gesättigten Kohlenwasserstoffe unrichtig wiedergegeben. Sie müssen sich mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu 100 ergänzen.