

den meisten Fällen in diesem Sinne zerstört. Aber in manchen Schwefelsäurefabriken, die mit einer größeren Anzahl von hintereinander geschalteten Kammern arbeiten, kommt es doch vor, daß die aus der ersten oder sogar aus der zweiten dieser Kammern ablaufende Schwefelsäure nicht nitros ist, sondern freie schweflige Säure enthält. Hier war es nicht unmöglich, daß das Ammoniak erhalten blieb, und ich habe daher schon im Jahre 1887, als ich diese neue Theorie des Kammerprozesses zuerst aufstellte, in solchen Säuren nach Ammoniak gesucht. Und ich habe es auch sogleich darin gefunden. Inzwischen ist es auch von anderer Seite unter denselben Umständen nachgewiesen worden.

Ich denke, hier haben wir den besten Prüfstein für die neue Auffassung der Chemie des Kammerganges. Was auch alles für sie sprechen mag, der Aufbau aus den sonst nachgewiesenen Eigenschaften des Schwefeldioxyds und der salpetrigen Säure heraus, die Möglichkeit, Erscheinungen des Kammerganges glatt zu erklären, die für andere Theorien kaum erklärlich sind, so tritt das doch alles zurück gegen den Umstand, daß es möglich war, auf Grund dieser Theorie eine Eigentümlichkeit des Kammerprozesses, nämlich das Entstehen von Ammoniak in der Bleikammer, an die noch kein Mensch gedacht hatte, und auch auf Grund der früheren Theorien nicht denken konnte, vorherzusagen. Daß die Vorhersage dann wirklich ihre Bestätigung fand, hat mir den Mut gegeben, trotz vieler Anfechtungen unentwegt am Ausbau und der Fortentwicklung der neuen Theorie weiterzuarbeiten. Noch ist sie nicht Allgemeingut; aber wenn der heutige Tag ihr auch bei uns eine größere Verbreitung sichert, so hat er seine Schuldigkeit getan. Die praktischen Erfolge, welche durch jede wissenschaftliche Vertiefung eines technischen Prozesses unfehlbar hervorgerufen werden, kommen dann von selber nach.

[A. 110.]

Neue Wege der Gaswaschung IV.

Studien über Beladungskurven an kombinierten Absorptionsmitteln.

Von G. WEISSENBERGER, F. SCHUSTER und O. ZACK.

Aus dem zweiten chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingeg. 21.6. 1925.)

Der eine von uns (W.) hat in einer Anzahl von Untersuchungen¹⁾ die Bedingungen festzulegen versucht, unter denen die Waschung von Gasen vor sich geht und hat, von den gewonnenen Gesichtspunkten ausgehend, die Richtlinien für neue Verfahren der Gaswaschung, die Verfahren der chemischen Waschung entwickelt.

In Fortsetzung der Untersuchungen haben wir die Beladungsverhältnisse an Kombinationen solcher Absorptionsmittel studiert, von denen eines mit dem zu absorbierenden Stoff eine Molekülverbindung bildet, das andere hingegen keine, so daß es als Verdünnungsmittel wirkt. Derartige Mischungen werden in Fällen herangezogen werden müssen, wo aus irgendeinem Grunde, z. B. wegen einer in den zu waschenden Gasen mitgeführten Verunreinigung, das Absorptionsmittel, welches die Bindung hervorruft, also der Akzeptor, eine unerwünschte Veränderung erleiden kann. Fälle solcher Art sind nicht selten und man ist dann nicht mehr in der Lage, den Akzeptor allein zu verwenden, sondern man muß ihn durch einen Abwehrstoff schützen. Man fügt also dem Akzeptor einen zweiten Körper zu, der die schädliche Verunreinigung aufnimmt oder auf andere Weise ihre Wirksamkeit beseitigt. Dieser zweite Körper darf natürlich mit dem Stoff, dessen Gewinnung und Reindarstellung beabsichtigt ist, keine Mole-

külverbindung eingehen, er darf also nicht selbst Akzeptor für das Absorptiv sein. Es erhebt sich daher in jedem solchen Fall die Frage, inwieweit der zweite, schützende Körper, der Protektor, die Eigenschaften des Akzeptors verändert, bzw. dessen Aufnahmefähigkeit für das Absorptiv schädigt.

Ein Beispiel möge das Gesagte näher erläutern. In den Gasen, welche Essigsäuremethylester enthalten, und aus denen dieser Stoff durch chemische Waschung entfernt werden soll, kommen noch andere Produkte vor, welche auf den Akzeptor, in diesem Fall etwa ein Phenol, eine sehr ungünstige Wirkung ausüben, indem sie dessen Verharzung hervorrufen bzw. den sonst sehr langsam verlaufenden und daher praktisch unschädlichen Vorgang katalytisch beschleunigen. Man ist daher gezwungen, wenn man die chemische Waschung beibehalten will, die schädlichen Stoffe oder ihre schädliche Wirkung auf den Akzeptor zu beseitigen, ihn zu schützen. Als Protektor kann man nun sehr verschiedene Körper verwenden. Die einzige Bedingung ist, daß diese Körper gegenüber dem Essigsäuremethylester keine Akzeptoren sein dürfen, daß sie aber anderseits die schädliche Wirkung der Verunreinigungen hinreichend gründlich aufheben. Selbstverständlich üben alle diese Stoffe auch eine gewisse Wirkung auf den Akzeptor aus; eine solche Wirkung soll aber möglichst vermieden werden. Man wird daher aus der Zahl der zur Verfügung stehenden Körper denjenigen wählen, der bezüglich des Akzeptors die geringste störende Wirkung hat.

Bei Beurteilung der vorliegenden Verhältnisse entscheidet neben einer Anzahl anderer Faktoren, die bereits in früheren Veröffentlichungen eine eingehende Würdigung erfahren haben, die Beladungskurve.

Wir wollen im Nachfolgenden einige Beispiele für die Wirkung von Schutzstoffen auf gegebene Systeme studieren. Zur Ermittlung der Beladungskurven wurden an den betreffenden Systemen die Dampfdruckkurven aufgenommen und mit der theoretischen Kurve verglichen. Die Arbeitstemperatur betrug 20°, die Arbeitsmethode ist in anderen Veröffentlichungen schon ausführlich beschrieben worden. In den Tabellen, welche die Messungsresultate enthalten, ist das untersuchte System derart bezeichnet, daß an erster Stelle der Akzeptor, an zweiter der Protektor und an dritter das Absorptiv steht. Es bedeutet *c* die molare Konzentration, also Mole des Absorptivs per 1 Mol des Absorbens (Akzeptor + Protektor). Das Verhältnis zwischen Akzeptor und Protektor, ebenfalls in Molen ausgedrückt, erhellt aus den Ziffern am Kopf der Tabelle, *p' R* ist der nach Raoult-van Hoff berechnete Dampfdruck über der Mischung, *p* der experimentell ermittelte Dampfdruck. Δ stellt die Differenz dieser beiden Werte dar.

Tabelle 1.

2 Phenol + 1 Tetrahydronaphthalin : Essigsäuremethylester.

<i>c</i>	<i>p' R</i>	<i>p</i>	Δ
0,5	56,6	28,1	— 28,5
1,0	84,9	62,3	— 22,6
2,0	113,2	98,7	— 14,5
3,0	127,4	117,2	— 10,2
4,0	135,8	128,7	— 7,1

Tabelle 2.

1 Phenol + 1 Tetrahydronaphthalin : Essigsäuremethylester.

<i>c</i>	<i>p' R</i>	<i>p</i>	Δ
0,5	56,6	32,6	— 24,0
1,0	84,9	68,3	— 16,6
2,0	113,2	103,0	— 10,2
3,0	127,4	121,1	— 6,3
4,0	135,8	134,1	— 1,7

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 359 [1925]; Sitzungsber. d. W. Akad. [2], 133, 187, 281, 413, 425, 437, 449 [1924].

Tabelle 3.

1 Phenol + 2 Tetrahydronaphthalin : Essigsäuremethylester.

c	p' R	p	△
0,5	56,6	42,4	— 14,2
1,0	84,9	76,0	— 9,1
2,0	113,2	109,3	— 3,9
3,0	127,4	125,7	— 1,7
4,0	135,8	134,4	— 1,4

Tabelle 4.

2 Phenol + 1 Tetrahydronaphthalin : Essigsäureäthylester.

c	p' R	p	△
0,5	24,3	10,2	— 14,1
1,0	36,4	24,5	— 8,9
2,0	48,5	44,5	— 4,0
3,0	54,6	52,2	— 2,4

Tabelle 5.

1 Phenol + 1 Tetrahydronaphthalin : Essigsäureäthylester.

c	p' R	p	△
0,5	24,3	15,0	— 9,3
1,0	36,4	30,4	— 6,0
2,0	48,5	45,8	— 2,7
3,0	54,6	52,5	— 2,1

Tabelle 6.

1 Phenol + 2 Tetrahydronaphthalin : Essigsäureäthylester.

c	p' R	p	△
0,5	24,3	18,2	— 6,1
1,0	36,4	33,0	— 3,4
2,0	48,5	47,5	— 1,0
3,0	54,6	54,0	— 0,6

Tabelle 7.

4 Tetrahydronaphthalin + 1 Phenol : Chloroform.

c	p' R	p	△
0,3	37,0	11,3	— 25,7
0,6	69,2	39,5	— 21,7
2,0	107,0	95,2	— 11,8
3,0	120,4	110,1	— 10,3

Tabelle 8.

2 Tetrahydronaphthalin + 1 Phenol : Chloroform.

c	p' R	p	△
0,5	53,5	41,1	— 12,4
1,0	80,2	70,1	— 10,1
2,0	107,0	100,1	— 6,9
3,0	120,4	115,4	— 5,0

Tabelle 9.

1 Tetrahydronaphthalin + 1 Phenol : Chloroform.

c	p' R	p	△
0,5	53,5	42,2	— 11,3
1,0	80,2	71,0	— 9,2
2,0	107,0	102,0	— 5,0
3,0	120,4	118,6	— 1,8

Tabelle 10.

1 Tetrahydronaphthalin + 2 Phenol : Chloroform.

c	p' R	p	△
0,5	53,5	47,1	— 6,4
1,0	80,2	75,0	— 5,2
2,0	107,0	104,0	— 3,0
3,0	120,4	119,1	— 1,3

Tabelle 11.

2 Phenol + 1 Cyclohexanol : Essigsäuremethylester.

c	p' R	p	△
0,5	56,6	41,1	— 15,5
1,0	84,9	77,5	— 7,4
2,0	113,2	109,4	— 3,8
3,0	127,4	124,7	— 2,7

Tabelle 12.

1 Phenol + 1 Cyclohexanol : Essigsäuremethylester.

c	p' R	p	△
0,5	56,6	57,2	+ 0,6
1,0	84,9	89,7	+ 4,8
2,0	113,2	124,4	+ 11,2
3,0	127,4	139,4	+ 12,0

Tabelle 13.

1 Phenol + 2 Cyclohexanol : Essigsäuremethylester.

c	p' R	p	△
0,5	56,6	70,1	+ 13,5
1,0	84,9	97,1	+ 12,2
2,0	113,2	120,0	+ 6,8
3,0	127,4	129,4	+ 2,0

Tabelle 14.

2 Phenol + 1 Cyclohexanol : Essigsäureäthylester.

c	p' R	p	△
0,5	24,3	18,9	— 7,4
1,0	36,4	25,9	— 10,5
2,0	48,5	46,0	— 2,5
3,0	54,6	52,5	— 2,1

Tabelle 15.

1 Phenol + 1 Cyclohexanol : Essigsäureäthylester.

c	p' R	p	△
0,5	24,3	22,4	— 1,8
1,0	36,4	33,6	— 2,8
2,0	48,5	47,9	— 1,4
3,0	54,6	52,5	— 2,1

Tabelle 16.

1 Phenol + 2 Cyclohexanol : Essigsäureäthylester.

c	p' R	p	△
0,5	24,3	29,1	+ 4,6
1,0	36,4	42,2	+ 6,0
2,0	48,5	53,6	+ 5,1
3,0	54,6	57,2	+ 2,6

In den Systemen, welche durch die Tabellen 1, 2 und 3 wiedergegeben werden, stellt das Phenol den Akzeptor dar, während der Essigsäuremethylester das Absorptiv ist. Die höchste Konzentration im Absorbens besitzt der Akzeptor im System 1; die Dampfdruckkurve in diesem System ist negativ. Die beiden folgenden Systeme enthalten mehr von dem neutralen Zusatzstoff, die Verwandtschaft zwischen dem Ester und dem Phenol ist jedoch groß genug, um auch in äquimolekularer Mischung von Phenol und Tetrahydronaphthalin, welch letzterer Stoff keinerlei Nebenvalenzen gegenüber dem Ester betätigt, noch immer eine negative Kurve entstehen zu lassen, wie es Tabelle 2 zeigt. Selbst dann, wenn auf je 1 Mol Phenol bereits 2 Mole Tetrahydronaphthalin kommen, bleibt die Kurve negativ, wiewohl die Δ -Werte schon recht klein werden.

Im Vergleich dazu wollen wir die Systeme 11—13 betrachten. Auch hier ist das Absorptiv Essigsäuremethylester, der Akzeptor Phenol. Als Schutzstoff wurde jedoch an Stelle von Tetrahydronaphthalin das Cyclohexanol genommen. Man erkennt aus Tabelle 11, daß die Dampfdruckkurve über einer Mischung, welche 2 Mole Phenol auf 1 Mol Cyclohexanol enthält, zwar noch immer negativ ist, daß aber die Abweichungen schon erheblich kleiner sind als in dem entsprechenden System mit Tetrahydronaphthalin. Das Cyclohexanol, welches gegenüber dem Absorptiv neutral ist, wirkt also viel stärker auf den Akzeptor als das im vorhergehenden untersuchte Tetrahydronaphthalin. System 12 mit einer äquimolekularen Mischung von Akzeptor und Protektor liefert eine positive Kurve und für System 13 gilt dies in erhöhtem Maß.

Die angeführten Unterschiede treten schärfer hervor, wenn man die Beladungskurven der betreffenden Systeme berechnet. Diese Kurven bezieht man entweder auf 100 g oder auf 100 ccm des Absorbens. Wir haben in den nachstehenden Tabellen die erste Beziehung festgehalten und die erhaltenen Werte wurden auf der Abszissenachse des Koordinatensystems aufgetragen. Auf der Ordinatenachse sind die Konzentrationsverhältnisse in der dampfförmigen Phase angegeben, und zwar in Grammen des Absorptivs, welche im Kubikmeter Luft enthalten sind. Die vertikalen Zahlenreihen der Tabellen, welche die Beladungswerte angeben, sind mit den gleichen Ziffern versehen wie die oben angeführten Tabellen für die einzelnen Systeme und nur durch einen Index unterschieden, so daß entsprechende Systeme gleichartig bezeichnet erscheinen. Da alle Zahlen auf 100 g Absorbens bezogen sind, enthalten die nachstehenden Tabellen bloß die Angabe dreier Zusatzmengen von Absorptiv, und zwar von 10 g, 20 g und 30 g zu je 100 g des Absorbens, dessen Zusammensetzung aus den früheren Tabellen 1—16 jeweils zu entnehmen ist. Daneben erscheint jene Menge des Absorptivs angegeben, die als Dampf in der Luft mit dem beladenen Absorptionsmittel im Gleichgewicht steht, und zwar in Grammen per Kubikmeter Luft.

Als Beispiel wolle die Reihe 3 a in Tabelle 17 ins Auge gefaßt werden. 3 a entspricht Tabelle 3 und bezieht sich daher auf ein Absorbens, das aus 1 Mol Phenol (Akzeptor) auf 2 Mole Tetrahydronaphthalin (Protektor) besteht und auf Essigsäuremethylester als Absorptiv. Bei einem Gehalt von 73 g Essigsäuremethylester per Kubikmeter Luft erlaubt dieses System eine Beladung von 10 g Ester auf 100 g Absorbens (erste Horizontale Reihe in Tabelle 17). Werden diese Werte in der angegebenen Weise in ein geeignetes Koordinatensystem eingetragen, so erhält man die Beladungskurve.

Die Kurven gestatten somit, direkt abzulesen, bis zu welchem Grade man ein gegebenes Absorptionsmittel oder eine Mischung aus verschiedenen Stoffen beladen kann, wenn das Absorptiv in einer bestimmten Konzentration in der Luft vorhanden ist.

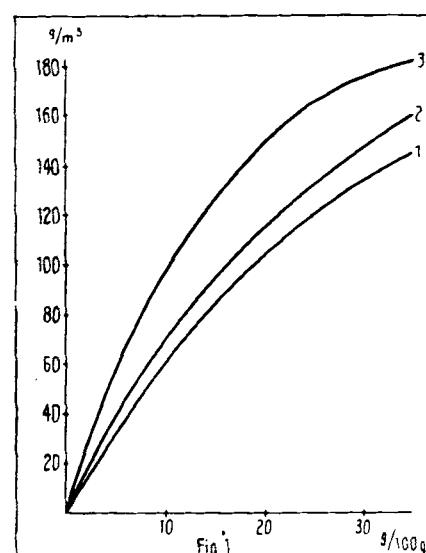
Tabelle 17.*

	1 a	2 a	3 a	11 a	12 a	13 a
10	44	48	73	51	84	88
20	86	96,4	132,2	96	142	166
30	126	140,5	184	136	187	230

Die Werte der vorstehenden Tabelle sind in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben, und zwar in Fig. 1 die Systeme, welche Tetrahydronaphthalin als Schutzstoff enthalten, in Fig. 2 die Systeme, denen Cyclohexanol als Protektor zugesetzt wurde.

Man erkennt sofort, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man beim System Phenol-Essigsäuremethylester als Schutzstoff Tetrahydronaphthalin oder Cyclohexanol verwendet. Bei Hinzufügung gleicher Mengen des Protektors läßt sich das Gemisch, welches Tetrahydronaphthalin enthält (Fig. 1), bei gegebener Dampfmenge per Kubikmeter Luft weit höher beladen als das Gemisch, welches an Stelle von Tetrahydronaphthalin das ebenfalls dem Essigsäuremethylester gegenüber neutrale Cyclohexanol aufgenommen hat (Fig. 2). Man bemerkt auch, daß das erste Gemisch (Fig. 1) gegen einen erhöhten Zusatz des Protektors relativ wenig empfindlich ist, während das zweite Gemisch (Fig. 2) auf einen weiteren Zusatz von Cyclohexanol sofort kräftig reagiert, indem die bei einer gegebenen Dampfmenge in der Luft erzielbare Beladung erheblich absinkt. Dieses Beispiel zeigt besonders deutlich, wie groß die Unterschiede bei Heranziehung verschiedener Schutzstoffe sein können.

Während die vorgenannten Systeme 1—3 und 11—13 auf den Methylester der Essigsäure als Absorptiv angewendet erscheinen, beziehen sich die Systeme 4—6 und 14—16 auf Essigsäureäthylester. Hier liegen die Verhältnisse anders als beim Methylester.



Während im ersten Fall mit einem Absorbens, das 1 Mol Cyclohexanol auf 1 Mol des Akzeptors enthielt, schon eine positive Kurve erhalten wurde, liefert der Äthylester bei Gegenwart einer solchen Mischung noch immer eine negative Kurve. Daher ergeben sich auch andere Beladungsverhältnisse wie im ersten Fall.

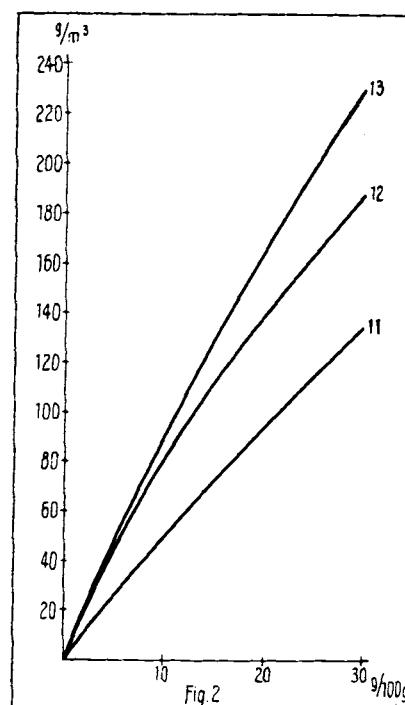


Tabelle 18.

	4 a	5 a	6 a	14 a	15 a	16 a
10	25	30	42	28	40	46
20	48,5	56	74	46	66	80
30	69	80	104	60	84	106

Die Beladungskurven sind in Figuren 3 und 4 wiedergegeben.

Die Betrachtung der Kurven läßt sogleich erkennen, daß es im Falle des Essigsäureäthylesters praktisch gleichgültig ist, ob als Protektor Tetrahydronaphthalin

oder Cyclohexanol zugesetzt wird, ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Auswaschung des Methylesters. Die Beladungsfähigkeit des Absorbens für den Äthylester bleibt dieselbe, ob man eine bestimmte Menge Tetra-

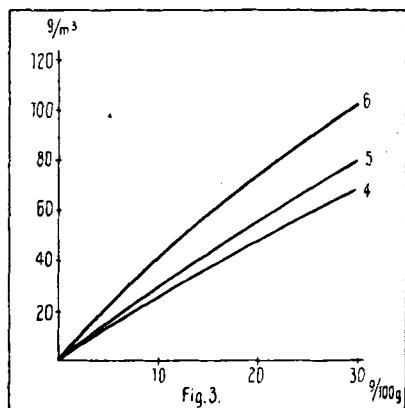


Fig. 3.

hydronaphthalin oder die gleiche Menge Cyclohexanol zugesetzt; sie wird sogar bei geringen Konzentrationen des Zusatzstoffes für Cyclohexanol etwas günstiger als für Tetrahydronaphthalin. Dieses Beispiel zeigt, daß man

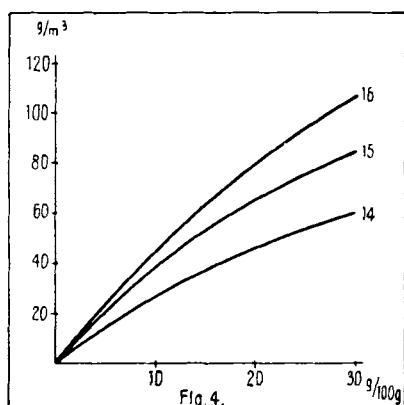


Fig. 4.

Resultate hinsichtlich der Beladungsfähigkeit, welche an einem Körper der Reihe gewonnen worden sind, nicht ohne weiteres auf Homologe übertragen kann. Es ist aber selbstverständlich, daß die Beladungsfähigkeit für den

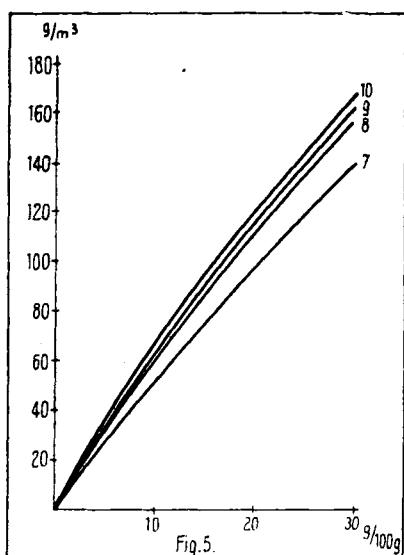


Fig. 5.

Äthylester bei gegebenem Adsorbens unter sonst gleichen Umständen größer sein muß als für den Methylester.

Die Tabellen 7–10 geben Systeme wieder, bei denen das Absorptiv Chloroform ist, während als Akzeptor das Tetrahydronaphthalin verwendet wird. Phenol ist dies-

mal gänzlich wirkungslos gegenüber dem Absorptiv, daher nicht Akzeptor, sondern Zusatzstoff. In allen vier Fällen, welche durch die Tabellen dargestellt werden, erhalten wir negative Dampfdruckkurven, der Zusatz des Phenols hat demnach nur eine geringe Wirkung auf das System Tetrahydronaphthalin-Chloroform. Dies geht deutlich aus der Beladungskurve hervor.

Tabelle 19.

	7 a	8 a	9 a	10 a
10	49,8	60	60,2	68,2
20	98	112	113,8	120
30	140	158,4	162	168

Die Kurven liegen diesmal eng aneinander, die Beladungsfähigkeit der einzelnen Mischungen ist nur wenig voneinander verschieden. Um einen größeren Ausschlag zu erhalten, haben wir die Zusammensetzung der Absorptionsmischung im Verhältnis 1:8 variiert, während bei den vorhergehenden Systemen bloß eine Variation im Verhältnis 1:4 vorgenommen wurde. Man kann nun aus dem Kurvenbild leicht entnehmen, daß auch eine so starke Veränderung des Zusatzverhältnisses nur einen geringen Einfluß ausübt, während bei den vorhergehenden Systemen schon weit kleinere Veränderungen relativ starke Wirkungen geäußert haben. Der Vergleich der Figuren 1–4 mit Figur 5 läßt dies deutlich erkennen. Dieses Beispiel zeigt daher ein System, welches gegen einen bestimmten Zusatzstoff weitgehend unempfindlich ist.

Die angeführten Beispiele erlauben nun eine kurze Zusammenfassung der Darlegungen. Wenn es sich darum handelt, bei einem Verfahren der chemischen Waschung das verwendete System, bzw. den Akzeptor, gegen eine unerwünschte Veränderung zu schützen, muß der absorptionshindernde Einfluß des als Protektor gewählten Stoffes genau geprüft werden. Es ist nicht gleichgültig, welchen Stoff man als Protektor heranzieht, denn die Wirkungen der einzelnen Zusatzstoffe, die dem Absorptiv gegenüber neutral sind, können in bezug auf den Akzeptor recht verschieden sein. Sie können die Absorptionsfähigkeit des Akzeptors gänzlich unbeeinflußt lassen, sie können sie aber auch mehr oder weniger beeinträchtigen. Unter sonst gleichen Bedingungen wird man einen solchen Zusatzstoff wählen, der eine möglichst hohe Beladung gestattet und einen möglichst geringen Einfluß auf das System ausübt, welches dem chemischen Waschverfahren zugrunde liegt.

[A. 98.]

Über die Schmelzpunktsbestimmung bei Kakaobutter.

Bemerkung zu der Abhandlung von H. Fincke¹⁾

von TH. SABALITSCHKA, Berlin.

(Eingeg. 2/7. 1925.)

Zur Mitteilung von H. Fincke über die Schmelzpunktsbestimmung von Kakaobutter sei berichtet, daß die Zweckmäßigkeit der von W el m a n s²⁾ angegebenen Schmelzpunktsbestimmung, nach welcher der Schmelzpunkt ohne vorheriges Schmelzen des Fettes ermittelt wird, auch in den pharmazeutischen Laboratorien neuerdings mehr und mehr erkannt wird, nachdem dort der bereits im Jahre 1901 von W el m a n s gemachte Vorschlag scheinbar bisher wenig Beachtung gefunden hatte; bei der Neuauflage des D. A. B. im Jahre 1910 wurde er wenigstens nicht berücksichtigt. Erst H. B o h r i s c h³⁾ wies dann 1914 darauf hin, daß das vom Arzneibuch vor-

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 572 [1925].

²⁾ Pharm. Zt. 45, 959 [1900].

³⁾ Pharm. Zentralh. 55, 194 [1914].