

Kunstdüngerverbrauch, durch einen seiner ersten Landwirtschaftslehrer auf der Vortragssliste vertreten ist.

Es steht zu hoffen, daß dies Beispiel der Teilnahme führender fremder Gelehrter neben hervorragenden Vertretern der deutschen Landwirtschaftslehre bald an anderen Tagungen in Deutschland Nachahmung findet. Sicher gibt es unter den Zuhörern am 7. Kalitag viele, die es warm begrüßen, daß jetzt, zum ersten Male wieder seit dem Kriege auf deutschem Boden, Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Düngerlehre auf einer landwirtschaftlichen Tagung zu solch erfreulichem Ausdruck kommt.

Unter den geladenen Gästen zum Siebenten Kalitag finden sich Angehörige vieler Nationen. Die Anwesenheit von Lehrern an amerikanischen und japanischen Hochschulen zeigt, daß das Interesse am Kaliverbrauch keineswegs auf den europäischen Kontinent beschränkt ist. Daß die Vertreter der französischen Kaliindustrie zur Tagung geladen sind, deutet an, daß die internatio-

nale Zusammenarbeit, die die Kaliindustrie auf dem Gebiet der Wissenschaft anstrebt, sich auch auf das wirtschaftliche Gebiet erstreckt.

Mit einem Programm von Vorträgen aus berufstem Munde über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Düngerlehre fügt sich der Kalitag als nützliches Glied integral in die Landwirtschaftliche Woche mit ihrem vielseitigen Programm von Vorträgen*) über alle Zweige wissenschaftlicher und praktischer Landwirtschaft ein.

Nachdem jetzt die mannigfachen Störungen, welche Kriegs- und Nachkriegszeit für die Fortführung internationaler wissenschaftlicher Tagungen brachten, nicht mehr bestehen, steht zu erwarten, daß der Kalitag des Deutschen Kalisyndikats in jährlicher Wiederholung einen willkommenen Auftakt zu den von der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft veranstalteten öffentlichen Vorträgen der Landwirtschaftlichen Woche bilden wird. [A. 14.]

*) Dieses Heft Seite 117.

Über die Zerlegung binärer Flüssigkeitsgemische durch Kieselgel. Abhandlung I.

Von H. G. GRIMM und H. WOLFF,
Chemisches Institut, physik.-chem. Abteilung, Würzburg.

(Eingeg. 2. Dezember 1927.)

I. Einleitung.

Es gibt bekanntlich eine Reihe von binären Flüssigkeitsgemischen, die durch Destillation nicht oder nur schwer zu trennen sind¹⁾. Nicht trennbare Gemische sind solche, deren Zusammensetzung gerade einem Maximum oder Minimum des Dampfdruckes bzw. Siedepunktes entspricht; schwer trennbar sind solche Gemische, deren Zusammensetzung in der Nähe eines Siedepunktsmaximums oder -minimums liegt, ferner alle Gemische von Stoffen mit ähnlichem Siedepunkt. Eine weitgehende Zerlegung derartiger Gemische gelingt nun, wenn man sie in geeigneter Weise mit Kieselgel als auswählendem Adsorbens in Berührung bringt.

W. A. Patrick und D. C. Jones²⁾ haben bereits gezeigt, daß Kieselgel aus Lösungen organischer Solventien die gelösten Stoffe mehr oder weniger gut adsorbiert; bekannt ist auch die Verwendung des Kieselgels zur Entfernung kleiner Mengen gelöster Stoffe aus Lösungsmitteln bzw. zur Reinigung von Flüssigkeiten³⁾, namentlich aber zur Trennung von Dämpfen⁴⁾. Es ist jedoch unseres Wissens unbekannt, daß die Adsorptionsfähigkeit des Kieselgels dazu benutzt werden kann, um Flüssigkeitsgemische zu trennen, namentlich in solchen Fällen, bei denen die Methode der fraktionierten Destillation versagt.

In der vorliegenden Untersuchung werden verschiedene Arbeitsmethoden zur Flüssigkeitstrennung angegeben; in der nachfolgenden Arbeit wird gezeigt, daß eine Reihe von verschiedenen Flüssigkeitsgemischen mehr oder weniger weitgehend durch diese Verfahren zerlegt werden können und daß der Trennungseffekt im allgemeinen parallel geht mit den gemessenen Benetzungswärmen.

¹⁾ Vgl. z. B. S. Young, Distillation Principles and Processes, London 1922, S. 50.

²⁾ Journ. physical. Chem. 29, 1 [1925].

³⁾ Z. B. Engl. Pat. 175 987 [1922]; D. C. Jones, Journ. physical. Chem. 29, 374 [1925].

⁴⁾ Vgl. die eingehende Übersicht und Literaturzusammenstellung von O. Ruff u. P. Mautner, Ztschr. angew. Chem. 40, 428 [1927], ferner O. Kausch, Das Kiesel säuregel und die Bleicherden. Berlin 1927.

II. Die benutzten Trennungsmethoden.

Zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen mit Hilfe von Kieselgel wurden die folgenden drei Methoden angewandt:

A. Die Tropf methode.

Die einfachste und, wie sich zeigen wird, die wirksamste Methode besteht darin, daß das zu trennende Flüssigkeitsgemisch langsam durch eine Schicht von Kieselgel bestimmter Korngröße getropft wird. Durch Ausprobieren (Versuche 1, 4, 8–12, 15–18) wurden die geeigneten Dimensionen der Schicht und die beste Korngröße ermittelt. Die abtropfende Flüssigkeit wurde in kleinen Fraktionen aufgefangen und ihre Zusammensetzung durch Bestimmung des Brechungsindex im Pulfrichschen Refraktometer ermittelt. In den meisten Fällen wurde hierzu der quantitative Zusammenhang zwischen Brechungsvermögen und Zusammensetzung der Flüssigkeit gesondert ermittelt.

Um das im Gel zurückgehaltene Flüssigkeitsgemisch zu gewinnen und das Gel zu regenerieren, wurde das Gel in einer Retorte langsam im Ölbad erhitzt und die abdestillierende Flüssigkeit in Fraktionen aufgefangen. Dabei ergab sich eine Fortsetzung des Trennungseffektes. Die Wiedergewinnung der letzten flüssigen Anteile gelingt auf diesem Wege nicht, da sie auch oberhalb einer Temperatur von etwa 250° vom Gel zurückgehalten werden und sich bei Überschreitung dieser Temperatur unter Bräunung des Gels zersetzen. Die völlige Regeneration des Gels gelingt jedoch im Vakuum, durch dessen Anwendung man die Zersetzung vermeiden kann; die ausgetriebenen Flüssigkeitsreste könnten bei dieser Arbeitsweise aber nur durch kompliziertere Kondensationsvorrichtungen quantitativ gewonnen werden.

B. Die Destillationsmethode.

Bei dieser Methode wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt und der Dampf durch einen Fraktionieraufzett geschickt, der mit Kieselgel gefüllt war. Das Kieselgel bewirkt eine Trennung der sonst schwer oder nicht trennbaren Gemische, da die eine Komponente im dampfförmigen oder flüssigen Zustand stärker adsorbiert wird als die andere. Der zu den unten angeführten Versuchen benutzte Fraktionieraufzett war 20 mm weit,

die Höhe der Füllung betrug 29 cm; er war mit einem Luftmantel zur Wärmeisolation versehen und besaß oberhalb der Füllung einen Ringwulst, der verhinderte, daß die oberhalb des Ansatzrohres sich kondensierende Flüssigkeit in die Füllung zurückfloss⁹). Die Regeneration des Gels erfolgte wie bei Methode A.

Bemerkenswert ist, daß bei dieser Methode und bei Verwendung von Gemischen mit Siedepunktsminimum mit fortschreitender Destillation die Temperatur des oberhalb des Gels sich kondensierenden Dampfes sinkt, weil zuerst eine der höher siedenden reinen Komponenten erscheint, daraufhin Gemische, deren Siedepunkte sinken bis zum Siedepunktsminimum.

C. Die Dampftrennungsmethode.

Die Apparatur entsprach bei dieser Methode der bei der Destillationsmethode angewandten, jedoch wurde die Gelschicht im Fraktionieraufsatz durch einen Dampfmantel geheizt, um zu erreichen, daß sich keine Flüssigkeit zwischen den Körnern des Gels kondensierte und die Trennung nur durch auswählende Adsorption aus der Dampfphase erfolgte. Die Regeneration des Gels erfolgte im allgemeinen wie bei Methode A. In einzelnen Fällen wurde versucht, das Überführen des Gels in die Retorte zu ersparen und die Regeneration so vorzunehmen, daß der Dampfmantel durch Zugabe höher siedender Flüssigkeit auf höhere Temperatur geheizt wurde.

III. Angewandte Substanzen.

A. Die Kieselgele wurden von der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, Ammoniaklaboratorium Oppau, zur Verfügung gestellt¹⁰). Verwendet wurden zwei engporige Gele, E₁, Schüttgewicht 66 g/100 ccm bei Korngröße 2–4 mm, E₂, Schüttgewicht 77 g/100 ccm bei Korngröße 1–2 mm, und ein weitporiges Gel, W, Schüttgewicht 35 g/100 ccm bei Korngröße 2–4 mm. Die Gele wurden zur Entwässerung unter Evakuieren auf 250–300° erhitzt. Die Analyse und die Dichtebestimmung der verwendeten Gele ergab

| Gel | SiO ₂ -Gehalt % | H ₂ O-Gehalt % | mit HF nicht flüchtige Oxyde | Dichte der Gerüstsubstanz |
|----------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| E ₁ | 95,88 | 3,27 | 0,84 | 2,20 |
| E ₂ | 94,88 | 4,40 | 0,73 | — |
| W | 95,49 | 2,77 | 1,74 | 2,20 |

B. Flüssigkeiten. 1. Tetrachlorkohlenstoff. Reinster käuflicher CCl₄ wurde durch fraktionierte Destillation aus einem Glasperlenaufsatz von 70 cm Höhe und 3 cm Durchmesser gereinigt; nur die mittleren Fraktionen von nahezu gleichem Brechungsindex wurden verwendet.

Brechungsindex der vereinigten mittleren Fraktionen:

$$n_D^{15} = 1,4629 \quad n_D^{20} = 1,4802$$

Literaturwerte: $n_D^{20} = 1,4807^{11})$ $n_D^{20} = 1,4804^{12})$

2. Äthylalkohol. Die mittleren Fraktionen, die durch Destillation (Apparat wie oben) von käuflichem absoluten Alkohol erhalten waren, wurden einige

⁹) Vgl. H. G. Grimm, „Über die gesetzmäßige Erfassung von Kolonnendestillationen binärer Gemische sowie über Versuche zur Ermittlung von Dampfdruckunterschieden von Isotopen.“ Habilitationsschrift München 1928 (Fig. 2–4).

¹⁰) Für die freundliche Überlassung erheblicher Mengen verschiedener Kieselgele sowie verschiedener reiner Flüssigkeiten sprechen wir der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen, unseren besten Dank aus.

¹¹) Haagen, Pogg. Ann. 131, 117 [1867].

¹²) Grimm, loc. cit. S. 28.

Stunden am Rückflußkühler über CaO gekocht und dann abdestilliert.

$$n_D^{15} = 1,8680 \quad n_D^{20} = 1,8618.$$

Literaturwerte: $n_D^{20} = 1,8628^{13})$ $1,8617^{14})$ $1,8613^{15})$.

3. Gemische von Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. Als Ausgangsgemisch diente dasjenige der Zusammensetzung 15,85 Gewichtsprozent Äthylalkohol und 84,15 Gewichtsprozent Tetrachlorkohlenstoff, das nach Young¹⁶) ein Siedepunktsminimum aufweist. Der Siedepunkt dieses Gemisches liegt unter 760 mm Druck bei 64,95°, während Alkohol bei 78,3°, Tetrachlorkohlenstoff bei 76,7° siedet. Dieses Gemisch ist durch Destillation bei konstantem Druck natürlich nicht zu trennen.

Die Brechungsindizes von Gemischen CCl₄ + C₂H₅OH verschiedener Zusammensetzung sind in Tabelle 1 aufgeführt, aus der mit Hilfe von Abb. 1 der für die Analyse nötige Zusammenhang zwischen Brechungsindizes und Zusammensetzung entnommen wurde.

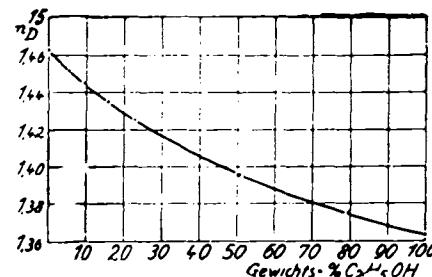


Abb. 1. Brechungsindizes von Gemischen von CCl₄ + C₂H₅OH.

Tabelle 1.
Brechungsindizes von Gemischen von CCl₄ + C₂H₅OH.

| Gew.-% C ₂ H ₅ OH | n _D ¹⁵ |
|---|------------------------------|
| 0 | 1,4629 |
| 5,34 | 1,4520 |
| 9,46 | 1,4454 |
| 15,85 | 1,4352 |
| 23,02 | 1,4256 |
| 50,7 | 1,3960 |
| 79,6 | 1,3746 |
| 100 | 1,3630 |

IV. Die ausgeführten Trennungsversuche.

Um die verschiedenen unter II beschriebenen Trennungsmethoden untereinander vergleichen zu können, wurde zunächst eine Reihe von Trennungsversuchen nach den verschiedenen Methoden unter möglichst gleichartigen Bedingungen mit dem erwähnten Gemisch Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol ausgeführt. Bei den einzelnen Methoden, insbesondere bei der Tropfmethode, die sich den anderen an Wirksamkeit und Einfachheit der Ausführung als überlegen erwies, wurde außerdem der Einfluß folgender Faktoren untersucht.

a) Der Art des Gels: Engporiges Gel E₁, engporiges Gel E₂, weitporiges Gel.

b) Der Korngröße des Gels: Grob 2–4 mm, mittel 0,2–1,2 mm, fein 0,2–0,5 mm.

c) Der Anordnung des Gels: Schichtdurchmesser 8 und 13 mm, gerades und spiralförmiges Rohr.

¹³) Landolt, Pogg. Ann. 122, 545 [1864].

¹⁴) Ketteler, Ann. Phys. 33, 508.

¹⁵) Doroszewski, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 40, 101; C. 1908 I, 1376

¹⁶) S. Young, loc. cit.

Bei den Versuchen mit engporigem Gel wurden stets 40 g Gel benutzt; bei denen mit weitporigem Gel eine Gelmenge von 21 g, deren Schüttvolumen gleich demjenigen von 40 g engporigen Gels gleicher Korngröße von 2—4 mm ist. Die Menge des angewandten Flüssigkeitsgemisches betrug gewöhnlich etwas über 50 g, um zu erreichen, daß die Summe der Gewichte der Einzelfraktionen möglichst nahe bei 50 g lag. Infolge der unvermeidbaren und immer etwas verschiedenen Verluste war es natürlich nicht möglich, genau 50 g zu erzielen. Da es jedoch für die graphische Darstellung und die Diskussion der Ergebnisse wünschenswert war, die Versuche alle auf die gleiche Gelmenge und die gleiche Flüssigkeitsmenge zu beziehen, wurde folgende Korrektur angebracht: Das 50 g überschreitende Gewicht der Summe der Fraktionen wurde von der letzten durchgetropften bzw. durchdestillierten Fraktion abgezogen, weil diese Fraktion infolge der nahezu völligen Erschöpfung des Gels in der Zusammensetzung dem Ausgangsgemisch am nächsten liegt. (Vgl. Tab. 2—4.) In

Tabelle 2.

Versuch 1. Tropfversuch mit 40,0 g engporigem Gel E₁, 2 bis 4 mm Korngröße, Schichtdurchmesser 13 mm.
57,0 g Minimumsgemisch CCl₄ + C₂H₅OH.

| Fraktionsnummer | Gewicht der Fraktion in g | n _D ¹⁵ | Gehalt an C ₂ H ₅ OH | |
|------------------------|---------------------------|------------------------------|--|--------------|
| | | | in Gewichts% | in g |
| 1 | 2,47 | 1,4631 | 0 | 0 |
| 2 | 1,43 | 1,4629 | 0 | 0 |
| 3 | 1,61 | 1,4631 | 0 | 0 |
| 4 | 4,30 | 1,4627 | 0 | 0 |
| 5 | 3,21 | 1,4582 | 2,0 | 0,06 |
| 6 | 3,64 | 1,4533 | 4,6 | 0,17 |
| 7 | 3,79 | 1,4478 | 7,8 | 0,29 |
| 8 | 3,50 | 1,4458 | 9,0 | 0,32 |
| 9 | 12,20 (9,85*) | 1,4414 | 11,6 | 1,42 (1,14*) |
| Regeneration des Gels: | | | | |
| - 130° C { 1 | 10,35 | 1,4329 | 24,2 | 2,50 |
| 2 | 4,29 | 1,4030 | 43,3 | 1,85 |
| 130—1950 C 3 | 1,38 | 1,3807 | 70,3 | 0,97 |
| 195—2100 C 4 | 0,18 | — | — | 0,18 |
| | 52,35 (50,0*) | | | 7,76 (7,48*) |

Die vierte Fraktion bei der Regeneration des Gels reichte zur refraktometrischen Messung nicht aus; sie wurde als 100%iger Alkohol berechnet.

Verlust 1,3 g C₂H₅OH; 3,4 g CCl₄.

Tabelle 3.

Versuch 2. Destillationsversuch mit 40,0 g engporigem Gel E₁, 2—4 mm Korngröße, Schichtdurchmesser 20 mm.
56,1 g Minimumsgemisch CCl₄ + C₂H₅OH.

| Fraktionsnummer | Gewicht der Fraktion in g | n _D ¹⁵ | Gehalt an C ₂ H ₅ OH | |
|------------------------|---------------------------|------------------------------|--|--------------|
| | | | in Gewichts% | in g |
| 1 | 2,42 | 1,4630 | 0 | 0 |
| 2 | 2,50 | 1,4630 | 0 | 0 |
| 3 | 3,27 | 1,4628 | 0,05 | 0,002 |
| 4 | 4,76 | 1,4601 | 1,35 | 0,064 |
| 5 | 4,49 | 1,4507 | 6,0 | 0,269 |
| 6 | 7,57 | 1,4414 | 11,6 | 0,88 |
| 7 | 3,87 | 1,4375 | 14,1 | 0,55 |
| Destillationsrückstand | 10,90 (9,80*) | — | 15,85 | 1,73 (1,44*) |
| Regeneration des Gels: | | | | |
| - 65° C { 1 | 1,56 | 1,4324 | 17,7 | 0,276 |
| 2 | 3,73 | 1,4253 | 23,2 | 0,86 |
| 110—1120 C 3 | 2,93 | 1,4102 | 36,8 | 1,08 |
| 112—1250 C 4 | 1,50 | 1,3928 | 54,5 | 0,82 |
| 125—1550 C 5 | 1,25 | 1,3825 | 67,8 | 0,85 |
| 155—1750 C 6 | 1,08 | 1,3731 | 81,6 | 0,88 |
| | 51,82 (50,0*) | | | 8,26 (7,97*) |

Verlust: 0,6 g C₂H₅OH; 3,7 g CCl₄.

*) Vgl. Text, S. 98—99.

Tabelle 4.

Versuch 3. Dampftrennungsversuch bei 100°. 40,0 g engporiges Gel E₁, 2—4 mm Korngröße, Schichtdurchmesser 20 mm.
129,8 g Minimumsgewicht CCl₄ + C₂H₅OH.

| Fraktionsnummer | Gewicht der Fraktion in g | n _D ¹⁵ | Gehalt an C ₂ H ₅ OH | |
|------------------------|---------------------------|------------------------------|--|---------------|
| | | | in Gewichts% | in g |
| 1 | 4,7 | 1,4628 | 0,05 | 0,002 |
| 2 | 3,5 | 1,4627 | 0,10 | 0,003 |
| 3 | 11,6 | 1,4550 | 3,46 | 0,418 |
| 4 | 6,8 | 1,4390 | 13,1 | 0,890 |
| 5 | 9,5 | 1,4369 | 14,5 | 1,38 |
| 6 | 18,8 (9,8*) | 1,4356 | 15,4 | 2,90 (1,43*) |
| 7 | 22,9 (0) | 1,4348 | 16,1 | 3,68 (0) |
| 8 | 27,7 (0) | 1,4349 | 16,0 | 4,44 (0) |
| 9 | 12,0 (0) | 1,4351 | 15,9 | 1,91 (0) |
| Regeneration des Gels: | | | | |
| 1 | 2,2 | 1,4334 | 16,9 | 0,372 |
| 2 | 2,4 | 1,3843 | 65,4 | 1,570 |
| | 122,1 (50,0*) | | | 17,56 (6,06*) |

Verlust 3,0 g C₂H₅OH; 4,7 g CCl₄.

den Fällen, wo die Summe der Fraktionen weniger als 50 g betrug, wurde die Differenz als letzte Fraktion mit der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches vor der Regeneration des Gels eingefügt. Beispielsweise wurden bei Versuch 1 von 57,0 g Ausgangsgemisch 52,35 g wiedergewonnen. Es wurden daher für die graphische Auftragung (52,35 — 50,0) = 2,35 g von den 12,20 g der neunten Fraktion abgezogen, so daß diese noch 9,85 g mit einem Alkoholgehalt von 1,14 g (statt 1,42 g) enthielt. Die korrigierten Werte sind in den Tabellen 2—4 bei der jeweiligen letzten Fraktion vor der Regeneration in Klammern aufgeführt. Diese Korrekturen sind streng zulässig, wenn die letzte Fraktion genau die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches hat, denn dann ist das Gel völlig erschöpft, und es ist belanglos, ob mehr oder weniger Flüssigkeit noch durch das Gel geleitet wird. Bei einer Reihe von Versuchen war diese Zusammensetzung zwar nicht ganz erreicht; der der Korrektur anhaftende Fehler war jedoch klein genug, um vernachlässigt werden zu können.

Der Substanzverlust, der 5—10% der angewandten Menge beträgt, wurde in der Weise berücksichtigt, daß als angewandte Menge nur die wirklich zurückgehaltene Menge in Rechnung gestellt wurde; das entspricht der Annahme, daß die Verluste proportional der hindurchgegangenen Menge sind.

Der Kürze halber ist das experimentelle Material im folgenden lediglich bei den Versuchen 1—3 durch Tabellen belegt; die übrigen Versuche sind jeweils nur kurz charakterisiert und ihre Ergebnisse in den Abbildungen 2—15 niedergelegt worden. In diesen Abbildungen ist als Ordinate der Bruchteil q der ursprünglich vorhandenen Alkoholmenge, der das Gel passiert hat (d. h. hindurchgetropft oder hindurchdestilliert ist, bzw. bei der Regeneration erhalten wurde) aufgetragen gegen die Gesamtflüssigkeitsmenge p, die das Gel passiert hat, und zwar in Gewichtsprozenten der angewandten Menge. Bei dieser Art der graphischen Darstellung erhält man eine unter 45° durch den Ursprung gehende Gerade, wenn keinerlei Trennung stattfindet. Wenn dagegen eine völlige Trennung der Flüssigkeit bewirkt wird, so fällt die Trennungskurve mit der Abszisse bis zum Punkte 84,15% zusammen — so lange würde reiner Tetrachlorkohlenstoff erhalten —, um dann längs der strichpunktiierten Geraden steil anzusteigen. Die tatsächlich erhaltenen Kurven nähern sich natürlich der idealen Trennungskurve nur mehr oder weniger an.

Die senkrechten Striche in den Kurven geben die Punkte an, bei denen jeweils das Durchtropfen bzw.

*) Vgl. Text, S. 98—99.

Durchdestillieren beendet wurde und die Regeneration des Gels begann. Da die Regeneration bei allen Versuchen gleichartig durchgeführt wurde, kommt für die Beurteilung der Kurven hauptsächlich der links von den senkrechten Strichen liegende Teil in Frage.

1. Vergleich der Trennungsmethoden.

Abb. 2 ermöglicht den Vergleich der Wirksamkeit der drei Methoden bei Anwendung der gleichen Gewichtsmenge engporigen Gels der Korngröße 2–4 mm. Man erkennt zunächst, daß ein erheblicher Trennungseffekt stattgefunden hat, ferner, daß die Wirksamkeit der drei Methoden nicht sehr verschieden ist, daß sie jedoch in der folgenden Reihe zunimmt: Destillationsmethode < Dampftrennungsmethode < Tropfmethode. Der anormale Verlauf der Kurve 3 im rechten Teil der Abbildung ist nicht als reell anzusehen, sondern auf die Substanzverluste zurückzuführen; für die Beurteilung der Kurven spielt er keine Rolle.

In Abb. 3 sind dieselben Methoden bei der Anwendung weitporigen Gels verglichen worden. Der Vergleich des Kurvenverlaufs links von den senkrechten Strichen, auf den es hauptsächlich ankommt, zeigt, daß

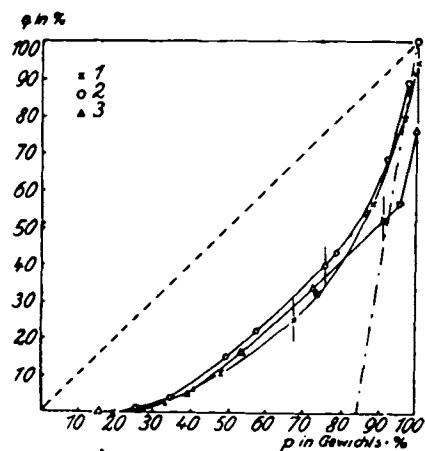


Abb. 2. Vergleich der drei Methoden.

| Versuch Nr. | Methode | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|-----------------------|----------------|-----------|--------------------|
| 1 | Tropfmethode | E ₁ | grob | 13 mm |
| 2 | Destillationsmethode | E ₁ | grob | 20 mm |
| 3 | Dampftrennungsmethode | E ₁ | grob | 20 mm |

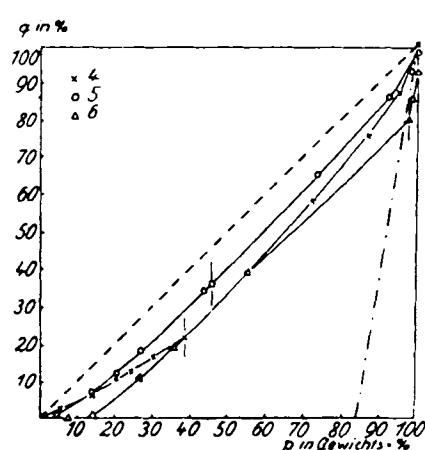


Abb. 3. Vergleich der drei Methoden.

| Versuch Nr. | Methode | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|-----------------------|-----|-----------|--------------------|
| 4 | Tropfmethode | W | grob | 13 mm |
| 5 | Destillationsmethode | W | grob | 20 mm |
| 6 | Dampftrennungsmethode | W | grob | 20 mm |

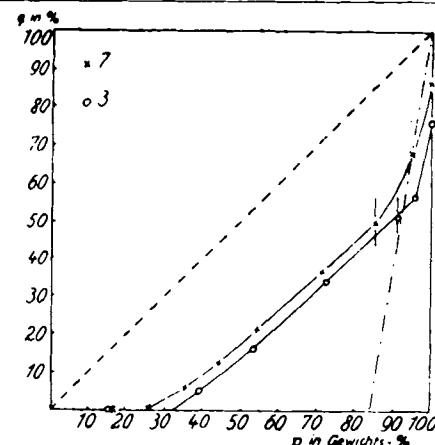


Abb. 4. Dampftrennungsmethode bei zwei verschiedenen Temperaturen.

| Versuch Nr. | Temperatur | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|------------|----------------|-----------|--------------------|
| 7 | 80°C | E ₁ | grob | 20 mm |
| 3 | 100°C | E ₁ | grob | 20 mm |

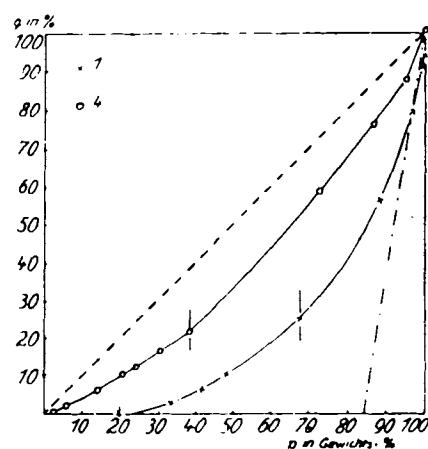


Abb. 5. Vergleich von eng- und weitporigem Gel. Tropfmethode.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|----------------|-----------|--------------------|
| 1 | E ₁ | grob | 13 mm |
| 4 | W | grob | 13 mm |

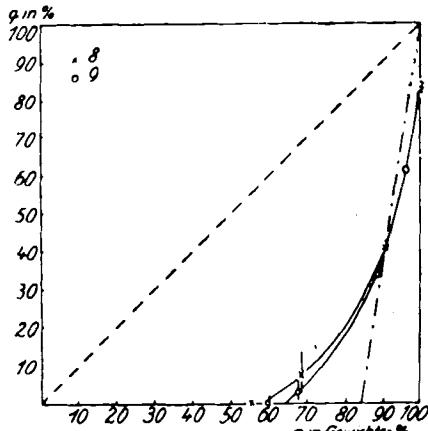


Abb. 6. Vergleich der engporigen Gels E₁ und E₂. Tropfmethode.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|----------------|-----------|--------------------|
| 8 | E ₁ | fein | 13 mm |
| 9 | E ₂ | fein | 13 mm |

die Reihenfolge der Methoden hier Destillationsmethode < Tropfmethode < Dampftrennungsmethode, daß aber im ganzen die Wirksamkeit der drei Methoden nicht sehr verschieden ist.

In Abb. 4 wird die Dampftrennungsmethode bei zwei verschiedenen Temperaturen der Adsorptionschicht verglichen. Man sieht, daß der bei 100° erzielte Trennungseffekt größer ist als der bei 80°. Hervorzu-

heben ist, daß bei der Dampftrennungsmethode naturgemäß der im Gel zurückbleibende und bei der Regeneration gewonnene Teil sehr viel kleiner ist als bei den anderen Methoden; besonders klein ist er bei weitporigem Gel, Versuch 6.

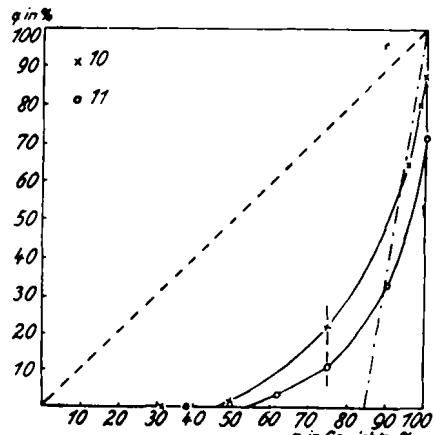


Abb. 7. Vergleich der engporigen Gele E_1 und E_2 . Tropfmethode.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|-------|-----------|--------------------|
| 10 | E_1 | mittel | 13 mm |
| 11 | E_2 | mittel | 13 mm |

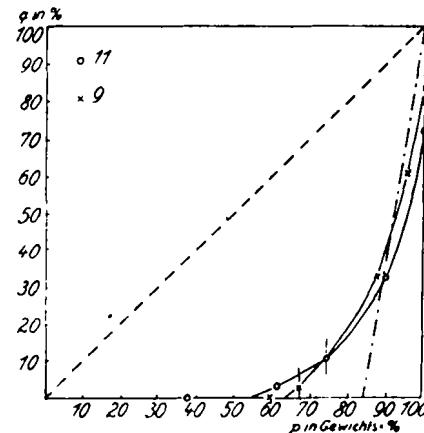


Abb. 10. Vergleich verschiedener Korngrößen. Tropfmethode.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|-------|-----------|--------------------|
| 11 | E_3 | mittel | 13 mm |
| 9 | E_2 | fein | 13 mm |

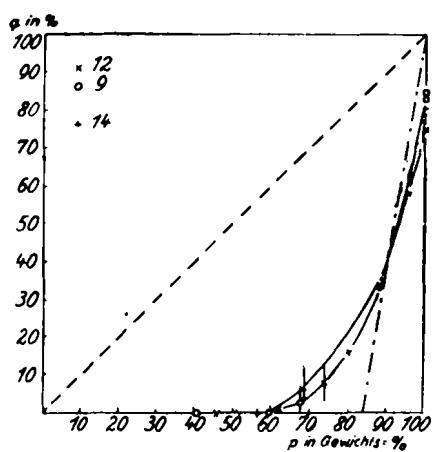


Abb. 8. Reproduzierbarkeit. Wirkung von mit Säure behandeltem Gel. Tropfmethode.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|-----------------------------|-----------|--------------------|
| 12 | E_3 | fein | 13 mm |
| 9 | E_2 | fein | 13 mm |
| 14 | E_2 mit HNO_3 behandelt | fein | 13 mm |

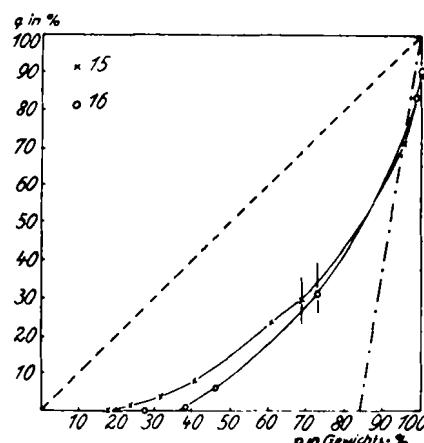


Abb. 11. Vergleich verschiedener Korngrößen. Tropfmethode

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|-------|-----------|--------------------|
| 15 | E_1 | grob | 8 mm |
| 16 | E_1 | mittel | 8 mm |

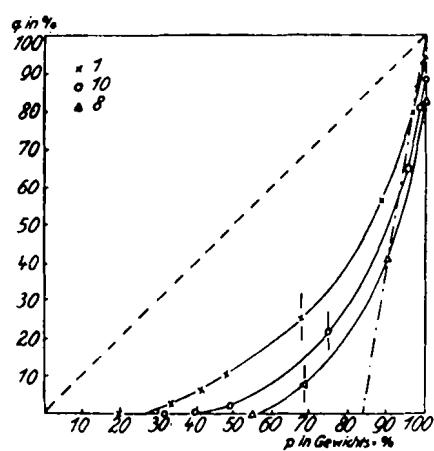


Abb. 9. Vergleich verschiedener Korngrößen. Tropfmethode.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|-------|-----------|--------------------|
| 1 | E_1 | grob | 13 mm |
| 10 | E_1 | mittel | 13 mm |
| 8 | E_1 | fein | 13 mm |

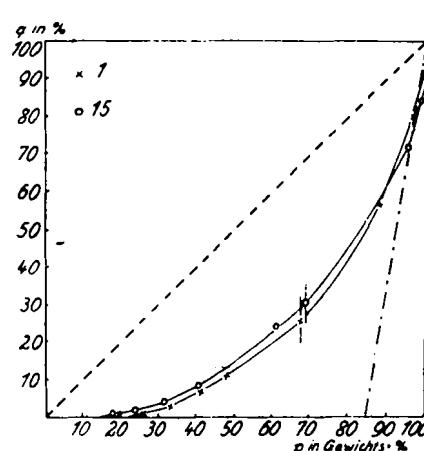


Abb. 12. Vergleich verschiedener Anordnungen des Gels. Tropfmethode.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|-------|-----------|--------------------|
| 1 | E_1 | grob | 13 mm |
| 15 | E_1 | grob | 8 mm |

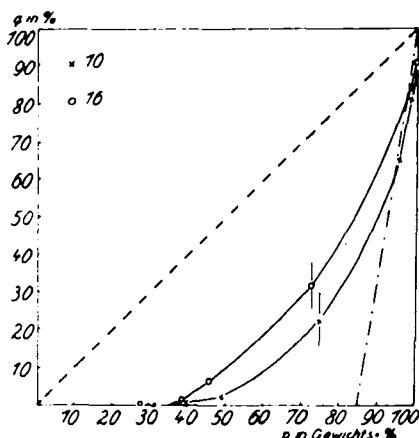


Abb. 13. Vergleich verschiedener Anordnungen des Gels.
Tropfmethod.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|----------------|-----------|--------------------|
| 10 | E ₁ | mittel | 13 mm |
| 16 | E ₁ | mittel | 8 mm |

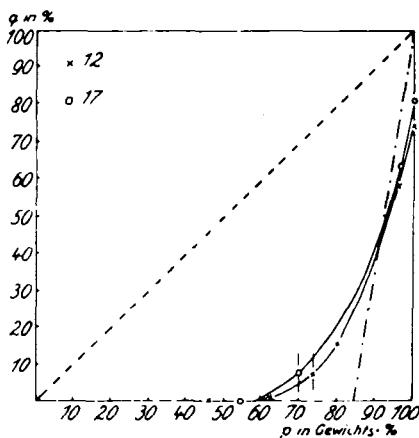


Abb. 14. Vergleich verschiedener Anordnungen des Gels.
Tropfmethod.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser |
|-------------|----------------|-----------|--------------------|
| 12 | E ₂ | fein | 13 mm |
| 17 | E ₂ | fein | 8 mm |

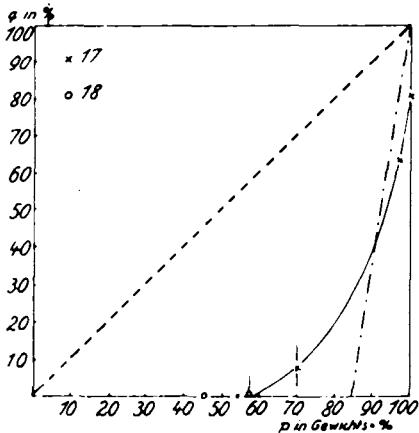


Abb. 15. Vergleich von geradem und spiralförmigem Rohr.
Tropfmethod.

| Versuch Nr. | Gel | Korngröße | Schichtdurchmesser | Rohrform |
|-------------|----------------|-----------|--------------------|--------------|
| 17 | E ₂ | fein | 8 mm | gerade |
| 18 | E ₂ | fein | 8 mm | spiralförmig |

2. Vergleich verschiedener Gele, Korngrößen und Anordnungen.

a) Variation des Gels. In Abb. 5 sind die unter 1 aufgeführten Versuche 1 und 4 benutzt, um die Wirksamkeiten gleicher Schüttvolumina von eng- und weitporigem Gel zu vergleichen. Man sieht, daß der Trennungseffekt von Tropfversuchen mit engporigem Gel mit der sehr viel größeren inneren Oberfläche bedeutend besser ist als mit weitporigem Gel. Ein Vergleich der Abb. 5 mit Abb. 2 und 3 zeigt ohne weiteres, daß derselbe Unterschied auch bei den mit der Destillations- und der Dampftrennungsmethode ausgeführten Versuchen vorhanden ist.

In den Abb. 6 und 7 sind die beiden engporigen Gele E₁ und E₂, miteinander verglichen, deren etwas verschiedene Wirksamkeit darauf deutet, daß sie verschiedene innere Oberflächen haben.

In Abb. 8 ist zunächst an den Versuchen 9 und 12 die Reproduzierbarkeit der Methode geprüft, die sehr gut ist. Versuch 14 zeigt, daß die Behandlung des Gels mit etwa 40%iger Salpetersäure eine geringe Verschlechterung der Wirksamkeit zur Folge hat.

b) Variation der Korngröße. Abb. 9 zeigt, daß die Wirksamkeit in der Reihenfolge grob < mittel < fein bei der gleichen Gelmenge erheblich zunimmt. Es ist dies damit in Zusammenhang zu bringen, daß bei den grobkörnigen Gelen die Flüssigkeit teilweise direkt abfließen kann, ohne das Gel passiert zu haben, und daß dieses Abfließen um so mehr erschwert ist, je feinkörniger das Gel ist. Ein Versuch mit feinst gepulvertem Gel (Korngröße < 0,2 mm) ergab, daß man zwar zunächst 34% 100%igen Tetrachlorkohlenstoff erhielt, daß dann aber bei der angewandten Arbeitsmethode die Flüssigkeit in und zwischen dem Gel festgehalten wurde, so daß die Regeneration schon bei diesem Punkte hätte einsetzen müssen. Es wurde infolgedessen darauf verzichtet, weiter mit feinstem Gel zu arbeiten.

Diese Befunde werden durch die Versuche 9 und 11 bzw. 15 und 16, die in Abb. 10 und 11 veranschaulicht sind, bestätigt.

c) Variation der Anordnung des Gels und der Form des Rohres. In den Abb. 12–14 sind drei Versuchspaare veranschaulicht, bei denen die Durchmesser des Tropfrohres einmal 13 mm, einmal 8 mm betragen. Alle drei Abbildungen zeigen, daß der größere Durchmesser eine größere Trennungswirkung hat.

Bei Versuch 18 wurde der Tropfversuch in einer Glasspirale vorgenommen, da es bei Trennungsversuchen zweckmäßig sein kann, die unbequeme Höhe der Apparatur durch die Spiralförm zu verkürzen, ohne die durchtropfte Gelschicht zu verringern. Abb. 15 läßt nur erkennen, daß die Anwendung der Spirale das günstige Trennungsresultat nicht verschlechtert.

Überblickt man die in den Abbildungen 2–15 enthaltenen Versuche, dann zeigt sich, daß der Trennungseffekt innerhalb der untersuchten Bereiche zunimmt mit abnehmender Porengröße und abnehmender Korngröße, daß ferner ein Rohr von 13 mm Durchmesser günstiger ist als ein solches von 8 mm Durchmesser. Weitest gehende Trennung wurde also erzielt bei den Versuchen 9 und 12 (Abb. 8), bei denen engporiges Gel E₂, feiner Korngröße in einem Rohr von 13 mm Durchmesser angewendet wurde. Abb. 8 zeigt, daß man bei dieser Anordnung etwa 60% völlig reinen Tetrachlorkohlenstoff erhalten kann. [A. 142]