

## Abhandlung II.

Von H. G. GRIMM, W. RAUDENBUSCH und H. WOLFF.

## I. Einleitung.

Nachdem in der vorhergehenden Abhandlung die besten Arbeitsbedingungen zur Zerlegung binärer Flüssigkeitgemische durch Kieselgel an einem und demselben Flüssigkeitgemisch ermittelt worden sind, sollen nunmehr Trennungsversuche beschrieben werden, die mit verschiedenen Gemischen und nach der gleichen Methode (der Tropfmethode) ausgeführt wurden. Es soll hierdurch versucht werden, Hinweise dafür zu erlangen, von welchen physikalischen Eigenschaften es abhängt, ob eine Flüssigkeit mehr oder weniger stark aus Gemischen adsorbiert wird als die andere.

## II. Angewandte Substanzen.

A. Kieselgelle. Zur Verwendung kamen zwei engporige Gele E<sub>1</sub> und E<sub>2</sub>, vgl. die vorhergehende Arbeit S. 98.

B. Flüssigkeiten. Die benutzten Ausgangssubstanzen waren entweder besonders gereinigte Präparate der I. G. Farbenindustrie A.-G. oder die reinsten käuflichen Präparate. Die meisten wurden noch durch fraktionierte Destillation aus einem Glasperlenaufzett von 70 cm Höhe und 3 cm Durchmesser gereinigt; nur die mittleren Fraktionen von nahezu gleichem Brechungsindex wurden verwendet. Nähere Angaben s. Tab. 5.

Tabelle 5.

Vorbehandlung und Brechungsindizes der verwendeten gereinigten Flüssigkeiten.

Substanz	Brechungsindex °C beob.   Literat.		Vorbehandlung
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	20,0	1,4623	1,4624 <sup>1)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20,0	1,5003	1,5005 <sup>1)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	20,0	1,3859	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ·CH <sub>3</sub>	20,0	1,4949	
CHCl <sub>3</sub>	20,0	1,4457	1,4467 <sup>2)</sup>
CH <sub>3</sub> OH	20,0	1,3287	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	20,0	1,3853	1,3854 <sup>3)</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20,0	1,4256	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	15,0	1,5114	

## III. Trennung verschiedener Gemische nach der Tropfmethode.

Als Trennungsmethode wurde das bei den Versuchen Nr. 9 und 12 der vorhergehenden Abhandlung angewandte Verfahren benutzt, bei dem sich in bezug auf Wirksamkeit und rasche Handhabung ein Optimum ergeben hatte. Es wurde also nach der Tropfmethode mit einem Rohr von 13 mm Durchmesser mit je 40 g des engporigen Gels E, der Korngröße 0,2 bis 0,5 mm gearbeitet.

Zunächst wurden Trennungsversuche mit den sechs möglichen binären Gemischen der folgenden vier Substanzen ausgeführt:

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>      CCl<sub>4</sub>      C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>      C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH  
K. P. bei 760 mm      80,8      76,7      80,1      78,3° C

die sämtlich nahezu gleiche Siedepunkte aufweisen. Vier von diesen Gemischen weisen ein Siedepunktsminimum<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> H. G. Grimm, Habilitationsschrift München 1923, S. 26—29. <sup>2)</sup> Hagen, Pogg. Ann. 131, 117 [1867].

<sup>3)</sup> Brühl, LIEBICS Ann. 200, 174 [1880].

<sup>4)</sup> S. Young, loc. cit., S. 50. Von dem Gemisch Tetrachlorkohlenstoff + Hexahydrobenzol ist das Dampfdruck-Zusammensetzung-Diagramm nicht bekannt. Das Gemisch Tetrachlorkohlenstoff + Benzol hat bei 50 mm Druck noch ein Siedepunktsminimum, nicht aber bei 720 mm (vgl. Grimm, loc. cit., S. 31).

auf (vgl. Tab. 6), sind also durch Destillation nur in das ausgezeichnete Gemisch und eine reine Komponente zu zerlegen. Jedoch ist auch diese Zerlegung sehr schwierig durchzuführen, weil die Siedepunktsdifferenzen klein sind.

Tabelle 6.  
Zusammensetzung und Siedepunkte der ausgezeichneten Gemische mit Siedepunktsminimum<sup>4)</sup>.

Gemisch	Zusammensetzung in Mol.-%	Siedepunkt bei 760 mm in °C
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	5,7 % C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	77,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	44,85 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	68,24
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CCl <sub>4</sub>	38,62 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	64,95
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	44,49 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	64,9

Um die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, hatten alle Ausgangsgemische die Zusammensetzung 50 Mol% A + 50 Mol% B. Auch hier von Gemischen auszugehen, deren Zusammensetzung dem Siedepunktsminimum entspricht, erübrigte sich, da deren Trennbarkeit im Prinzip bereits durch die in der vorhergehenden Arbeit ausgeführten Versuche erwiesen worden war.

Von den ausgeführten Trennungsversuchen ist im folgenden nur der Versuch mit Alkohol + Hexahydrobenzol durch Tab. 7 belegt, die Ergebnisse der anderen

Tabelle 7.

Versuch 24. Trennung des 50%igen Gemisches von Athylalkohol + Hexahydrobenzol mittels der Tropfmethode. 40,0 g engporiges Gel E<sub>2</sub>, 0,2—0,5 mm Korngröße, 13 mm Schichtdurchmesser. 49 g Gemisch.

Fraktionsnummer	Menge der Fraktion in g   in Mol. cm <sup>2</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Gehalt an C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH in Mol.-%   in Mol. 10 <sup>2</sup>
1	7,9	9,4	1,4262 0 0
2	4,3	5,2	1,4250 3,5 0,18
3	7,6	11,2	1,4041 43 4,81
4	6,0	9,2 (1,1) <sup>5)</sup>	1,4004 50 8,45 (0,55, 5)
5	5,0	7,7 (0)	1,4004 50 8,45 (0,55, 5)
1	7,6	12,2	1,3954 57,5 7,01
2	5,3	10,9	1,3682 93 10,1
	43,7	65,8 (50,0) <sup>5)</sup>	30,55 (22,65) <sup>5)</sup>

Versuche sind aus Abb. 16 zu entnehmen. In dieser Abbildung ist die Auftragung im Prinzip dieselbe wie bei den Abb. 2—15 der vorhergehenden Arbeit. Wie dort bezieht sich die Ordinate auf die stärker adsorbierbare Komponente, und zwar gibt sie an, welcher Bruchteil q der im Ausgangsgemisch vorhandenen Menge dieser Komponente das Gel passiert hat. Als Abszisse ist, da es sich um den Vergleich verschiedener Flüssigkeitgemische handelt, hier die durchgetropfte Menge p in Mol-prozenten der Ausgangsmenge angegeben. Um die einzelnen Versuche vergleichen zu können, wurden sie so korrigiert (vgl. die vorhergehende Arbeit Abschnitt IV), daß die Gesamtmenge durchgetropfter Flüssigkeit in allen Fällen 0,5 Mol betrug; diese Korrektur ist hier streng zulässig, da bei allen Versuchen die letzten Fraktionen des Hindurchgetropften die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches zeigten; es ist also belanglos, ob die Größe dieser Fraktionen etwas vermehrt oder vermindert wird. Bei der graphischen Darstellung wirkt sich die Korrektur nur dadurch aus, daß der unter 45° verlaufende Teil der Kurve etwas verkürzt oder verlängert wird. Die Kurve, die erhalten würde, wenn über-

<sup>5)</sup> Vgl. vorige Arbeit, S. 98—99.

haupt kein Trennungseffekt eintrate, ist durch die gestrichelte Linie dargestellt. Bei idealer Trennung würden die Kurven zunächst auf der Abszisse bis Punkt 50 und dann längs der strichpunktierteren Linie bis Punkt 100/100 verlaufen. Daß diese Linie von den tatsächlich gefundenen Trennungskurven geschnitten wird, und daß diese nicht bei Punkt 100/100 enden, röhrt von den unvermeidlichen Substanzverlusten und Versuchsfehlern her, die sich alle addieren. Für die Beurteilung der Kurven kommt jedoch im wesentlichen nur der Teil in Frage, der vor der Regeneration des Gels liegt (links von den senkrechten Strichen).

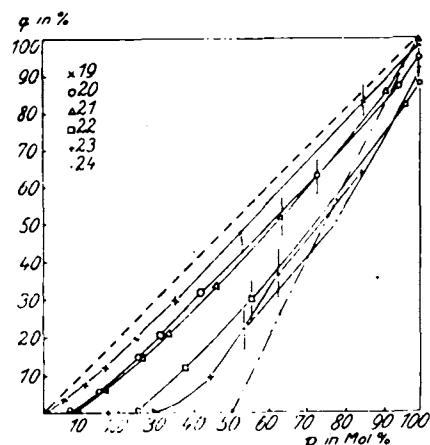


Abb. 16. Trennung verschiedener organischer Flüssigkeitsgemische nach der Tropfmethode.

Versuch Nr.	Gemisch
19	$\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$
20	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CCl}_4$
21	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}$
22	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CCl}_4$
24	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{12}$

Abb. 16 läßt erkennen, daß die sechs verschiedenen Gemische in ganz verschiedener Weise durch das Gel zerlegt werden. Die Reihenfolge, in der der Trennungseffekt zunimmt, ist die folgende:

$\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CCl}_4$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CCl}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Weitere Trennungsversuche wurden mit den in Tab. 8 aufgeführten Gemischen Chloroform + Tetrachlor-

Tabelle 8.

Gemische, mit denen Trennungsversuche ausgeführt wurden.

Gemisch A + B	Siede- punkte in °C		Form der Siedepunkts- Zusam- men- setzungs- kurve	Stärker adsorbiert wird	Bemer- kungen
	A	B			
45,43 Mol.-% $\text{CHCl}_3$ + 54,57 Mol.-% $\text{CCl}_4$	61	76,7	—	$\text{CHCl}_3$	Vgl. Abb. 17
49,9 Mol.-% $\text{C}_6\text{H}_6$ + 50,1 Mol.-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	80,1	111	nahezu linear	$\text{C}_6\text{H}_6$	" "
49,5 Mol.-% $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ + 50,5 Mol.-% $\text{CHCl}_3$	42	61	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Vorversuch
49,9 Mol.-% $\text{C}_6\text{H}_6$ + 50,1 Mol.-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	80,1	69	Minimum	$\text{C}_6\text{H}_6$	"
49,0 Mol.-% $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ + 51,0 Mol.-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	116	111	—	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	"
43,0 Mol.-% $\text{H}_2\text{O}$ + 57,0 Mol.-% $\text{HCOOH}$ (Maximumsgemisch)	100	101	Maximum	$\text{H}_2\text{O}$	"
88,6 Mol.-% $\text{H}_2\text{O}$ + 11,4 Mol.-% $\text{HCl}$ (Maximumsgemisch)	100	—83	"	$\text{H}_2\text{O}$	geringer Trennungseffekt
64,6 Mol.-% $\text{H}_2\text{O}$ + 35,4 Mol.-% $\text{HNO}_3$ (Maximumsgemisch)	100	86	"	—	kein Trennungseffekt

kohlenstoff und Benzol + Toluol ausgeführt; das Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 17 veranschaulicht. Man

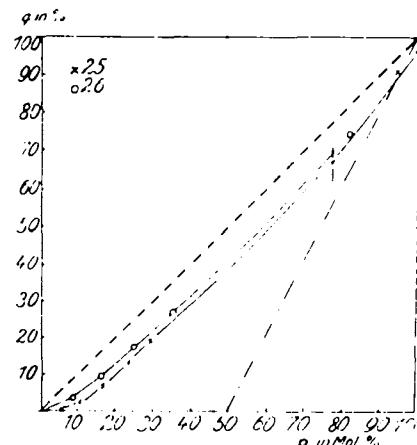


Abb. 17. Trennung der Gemische  $\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  nach der Tropfmethode.

Versuch Nr.	Gemisch
25	$\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4$
26	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

sieht, daß in beiden Fällen ein deutlicher Trennungseffekt stattfindet, und zwar wird jedesmal die Substanz mit dem niedrigeren Siedepunkt stärker adsorbiert. Mit den übrigen in Tab. 8 aufgeführten Gemischen wurden nur Vorversuche ausgeführt, die zu der Feststellung dienten, welche der Komponenten stärker adsorbiert wird.

#### IV. Benetzungswärmen verschiedener Flüssigkeiten an Kieselgel.

Um einen Überblick über die energetischen Verhältnisse bei der Adsorption zu bekommen, wurden die Benetzungswärmen einer Anzahl reiner Substanzen an Kieselgel gemessen. Die Messung wurde in einem kleinen Kupferkalorimeter in der üblichen Weise mit einem Beckmann thermometer vorgenommen.

Vor der Messung wurden die Gele längere Zeit bei 300° im Vakuum getrocknet und im Wägeglas im Exsikkator aufbewahrt. Anfangs wurden die Wärmetönungen mit grobgekörnten Gelen von 2–4 mm Korngröße gemessen; da sich jedoch ergab, daß der Benetzungsvorgang, namentlich an engporigen Gelen, bei den meisten Flüssigkeiten längere Zeit erforderte, was die Messungen zu ungenau machte, wurden sämtliche endgültigen Messungen an einem Gel von der Korngröße 0,2–0,5 mm ausgeführt, wodurch die Eindringungszeit der Flüssigkeit genügend herabgesetzt wurde. Nur bei Wasser erwiesen sich die Benetzungswärmen als unabhängig von der Korngröße.

Bei einigen Flüssigkeiten, nämlich bei trockenem Benzol, Hexahydrobenzol, Hexan, Chloroform, Toluol, wurde große Empfindlichkeit der Wärmetönungen gegen die während der Messung aufgenommenen Feuchtigkeitsspuren beobachtet. Es ergaben sich nämlich beträchtliche Unterschiede, je nachdem, ob die Wärmetönungen bei Gegenwart von Trockenmitteln im Kalorimeter oder ohne solche gemessen wurden. Als Trockenmittel wurden  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder Kieselgel angewendet, die beide die gleiche Wirkung ausübten. Bei  $\text{CCl}_4$  war die Wärmetönung unabhängig von der Gegenwart eines Trockenmittels, offenbar, weil  $\text{CCl}_4$  besonders wenig hygrokopisch ist<sup>a)</sup>. Bei

<sup>a)</sup> Bei der Ausführung sehr genauer Dichtemessungen an  $\text{CCl}_4$  (Grimm, loc. cit.) zeigte es sich, daß die Trocknung von  $\text{CCl}_4$ , der mit Wasser in Berührung gestanden hatte, keinen Einfluß auf die Dichte ausübt.

den Alkoholen tritt die Hygroskopizität weniger in die Erscheinung, weil ihre Benetzungswärmen der des Wassers ähnlich sind.

Tabelle 9.  
Benetzungswärmen an Kieselgelen. Vergleich mit anderen Eigenschaften.

Substanz	Benetzungswärmen in cal/g Kieselgel			Dielektrizität konstante bei 20°	Molekular- refraktion	Molekular- volumen bei 20° <sup>1)</sup>
	Weit- poriges Gel	Engporiges Gel	W. A. Patrick und F. V. Grimm bei 25° C			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3,6 ± 0,10	6,25 ± 0,04		2,05	27,72	108
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3,6 ± 0,09	6,5 ± 0,05		1,88	29,88	130
CCl <sub>4</sub>	4,7 ± 0,07	7,3 ± 0,08	8,42 ± 0,17	2,2	26,51	96,5
CHCl <sub>3</sub>	6,2 ± 0,13	10,9 ± 0,28		5,1	21,40	80,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>3</sub>	6,4 ± 0,08	11,3 ± 0,04		2,3	31,06	106
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6,5 ± 0,15	11,3 ± 0,08	11,13 ± 0,24	2,3	26,18	89
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>2)</sup>	13,2 ± 0,14	20,8 ± 0,27		22,2	17,52	74,9
H <sub>2</sub> O	14,6 ± 0,14	20,95 ± 0,17	19,22 ± 0,21	81	3,68	68,0
CH <sub>3</sub> OH <sup>2)</sup>	13,4 ± 0,19	22,95 ± 0,15		31,2	8,21	40,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12,8 ± 0,06	23,7 ± 0,12	22,63 ± 0,31	25,8	12,78	58,5

<sup>1)</sup> Die Molekularvolumina beim Siedepunkt ergeben dieselbe Reihenfolge.

<sup>2)</sup> Messungen ohne Anwesenheit von Trockenmittel.

Die erhaltenen Messungsergebnisse sind in Tab. 9 zusammengestellt; die mittleren Fehler der Einzelbestimmungen betragen bis zu 4%. Für einige Flüssigkeiten haben bereits W. A. Patrick und F. V. Grimm<sup>3)</sup> die in Spalte 4 enthaltenen Werte angegeben. Diese Werte liegen für Wasser und Athylalkohol um einige Prozent niedriger als unsere Werte für das engporige Gel, was darauf deutet, daß P. und G. ein Kieselgel mit etwas kleinerer Oberfläche benutzt haben. Für Tetrachlorkohlenstoff finden Patrick und Grimm einen etwas höheren Wert als wir; das ist möglicherweise auf kleine Verunreinigungen des von ihnen benutzten Tetrachlorkohlenstoffs zurückzuführen, gegen die die Benetzungswärme von Tetrachlorkohlenstoff äußerst empfindlich ist (s. unten).

Um die Abhängigkeit der Benetzungswärme von der Zusammensetzung bei Mischungen, und damit den Einfluß von Verunreinigungen zu untersuchen, wurden Messungen an einer Anzahl von Mischungen von CCl<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, und zwar an weitporigem Gel ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 und Abb. 18 zusammengestellt. Für die ausgezogene Kurve in Abb. 18 gilt der obere Maßstab 0—100%, für die gestrichelte der untere 0—1%. Man sieht, daß sehr geringe Beimengungen von

Tabelle 10.  
Benetzungswärme von Gemischen von CCl<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH an weitporigem Kieselgel.

Zusammen- setzung Gewichts-% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Zahl der Versuche	Benetzungswärme in cal/g Kieselgel
0	2	4,7 ± 0,07
0,0156	1	5,3
0,0312	1	6,1
0,0625	2	7,3 ± 0,08
0,125	2	9,8 ± 0,02
0,25	1	9,6
0,5	3	9,9 ± 0,33
1	3	9,9 ± 0,05
5	1	10,2
20	1	11,4
50	2	12,1 ± 0,15
100	4	13,6 ± 0,06

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 43, 2144.

Athylalkohol die Benetzungswärme des CCl<sub>4</sub> beträchtlich steigern; schon bei einem Gehalt von 1% Alkohol ist das arithmetische Mittel der Benetzungswärme der Komponenten erreicht. Diese Tatsache ist natürlich damit in

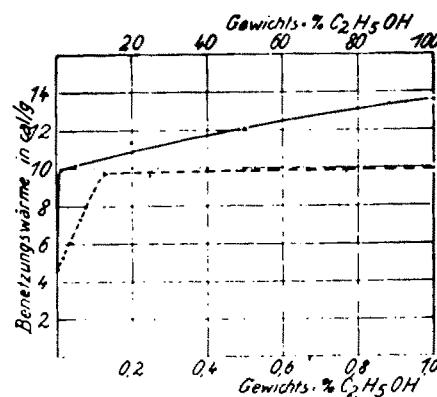


Abb. 18. Benetzungswärme von Gemischen von CCl<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Zusammenhang zu bringen, daß der Alkohol infolge seiner höheren Benetzungswärme erheblich stärker adsorbiert wird als CCl<sub>4</sub>, wie das schon die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Trennungsversuche von Tetrachlorkohlenstoff + Alkohol - Gemischen gezeigt haben.

#### V. Diskussion der Ergebnisse.

Die aus Abb. 16 ersichtliche Reihenfolge binärer Gemische, in der der Trennungseffekt zunimmt, entspricht völlig der Reihenfolge der Benetzungswärmen. Man sieht das aus folgender Reihe, in der den untersuchten Gemischen die Differenzen ihrer Benetzungswärmen zugeordnet sind; ΔE<sub>1</sub> für engporiges, ΔW für weitporiges Gel.

CCl <sub>4</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
ΔE <sub>1</sub> . . . 1,0	4,0	5,0	12,4
ΔW . . . 1,1	1,8	2,9	6,3
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	
ΔE <sub>1</sub> . . . 16,4		17,4	
ΔW . . . 8,1		8,2	

Die Reihe zeigt also, daß die Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses in der Adsorptionsschicht um so größer ist, je mehr sich die Benetzungswärmen der beiden reinen Komponenten unterscheiden. (Selbst die Abstufung des Gangs der Benetzungswärmen scheint sich im Trennungseffekt auszuwirken, denn der Abstand der Kurven, etwa bei der Abszisse 50 gemessen, zeigt ungefähr dieselbe Abstufung wie die Benetzungswärmen, und die Kurven der Versuche 23 und 24 fallen praktisch zusammen, offenbar weil sich auch die Differenzen der Benetzungswärmen nur wenig unterscheiden.)

Auch bei den nur vorläufig untersuchten Flüssigkeitsgemischen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, CHCl<sub>3</sub> + CCl<sub>4</sub> ergab sich, daß die Komponente, die die höhere Benetzungswärme zeigt, stärker adsorbiert wird. Bei CHCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub> hängt diese Tatsache sicher damit zusammen, daß die CCl<sub>4</sub>-Moleköl symmetrischer gebaut ist als die CHCl<sub>3</sub>-Moleköl, was ja auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß die erstere eine kleinere Dielektrizitätskonstante als die zweite hat. Hervorzuheben ist noch, daß CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das noch unsymmetrischer gebaut ist als CHCl<sub>3</sub>, stärker adsorbiert wird als dieses, und daß Benzol stärker adsorbiert wird als Toluol, obwohl hier die stärker adsorbierten Komponenten den niedrigeren Siedepunkt haben.

Aus Tab. 9. ersieht man, daß ein gewisser Parallelismus zwischen der Reihenfolge der Benetzungswärmen und einigen anderen physikalischen Eigenschaften, nämlich den Dielektrizitätskonstanten, den Molrefraktionen

und den Molvolumina besteht<sup>1)</sup>). Dagegen scheinen zu anderen Eigenschaften, wie Siedepunkten, Verdampfungswärmen, Schmelzpunkten, Oberflächenspannungen, Zähigkeiten, keine einfachen Beziehungen zu bestehen.

#### Zusammenfassung von Abhandlung I und II.

1. Binäre Gemische von Flüssigkeiten, die durch Destillation nicht oder nur schwer zu trennen sind, lassen sich in vielen Fällen zerlegen bzw. in ihrer Zusammensetzung stark verschieben, wenn man sie durch eine

<sup>1)</sup> Einen ähnlichen Parallelismus zwischen den Benetzungswärmen organischer Substanzen an Fullererde, Knochenkohle, Kaolin und verschiedenen Eigenschaften fand auch G. G. W. G. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.], 47, 805 [1917] zitiert nach J. Langmair, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1898 [1917].

Schicht von Kieselgel hindurchtropft oder hindurchdestilliert bzw. in Dampfform hindurchleitet.

2. Die Trennung gelingt am besten beim Hindurchtropfenlassen des Gemisches durch Gel (Tropfmethode). Die besten Arbeitsbedingungen werden angegeben.

3. Von einer Reihe von Flüssigkeiten werden die Benetzungswärmen an verschiedenen Kieselgelen gemessen.

4. Für Gemische von Äthylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff wird die Abhängigkeit der Benetzungswärmen von der Zusammensetzung bestimmt.

5. Eine Reihe von Trennungsversuchen verschiedener Flüssigkeitsgemische läßt erkennen, daß ein Parallelismus im Trennungseffekt und im Gang der Benetzungswärmen vorliegt. Der Trennungseffekt ist um so größer, je größer die Differenz der Benetzungswärmen ist.

[A. 143.]

## Über das Sorptionsvermögen des Lignins.

Von E. WEDEKIND und G. GARRE.

(Mitgeteilt von E. Wedekind.)

(Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.)

(Eingeg. 31. Oktober 1927.)

Die verschiedenen Ligninsorten, die man im Laufe der Jahre gewonnen hat, sind zurzeit Gegenstand besonders eifriger Studiums<sup>1)</sup>. Es handelt sich hierbei aber fast immer um Konstitutionserforschungen bzw. um experimentelle Klärung der chemischen Natur des Lignins und seiner Abbauprodukte.

Mit den physikalischen Eigenschaften bzw. der amorphen und kolloiden Natur der Lignine hat man sich indessen u. W. verhältnismäßig wenig beschäftigt. Das ist um so auffallender, als die Abneigung vieler Chemiker, sich mit dem so überaus wichtigen Ligninproblem zu beschäftigen, abgesehen von anderen unerquicklichen Eigenschaften der meisten Ligninsorten, auf das Fehlen jeder Kristallisationsfähigkeit, d. h. auf den amorphen Charakter des Lignins zurückzuführen ist. Dieser ist aber u. W. bisher nicht Gegenstand einer Untersuchung gewesen, obwohl es sehr nahe liegt, die kolloide Natur des Lignins und besonders der Ligninsäure (sog. Alkalilignin) vom kolloid-chemischen Standpunkt aus näher zu prüfen. H. Wislicenus<sup>2)</sup> hat schon vor einigen Jahren die Kolloidchemie für berufen erklärt, hier Ausklärung zu bringen, wo rein organische Methoden zu versagen scheinen; er selbst kommt auf Grund eigener Untersuchungen zu einer kolloidchemischen Beschreibung<sup>3)</sup> des Lignins. Man mag sich zu den ziemlich allgemein gehaltenen Ansichten von Wislicenus stellen, wie man will; daß das Lignin einen amorphen, gelartigen Charakter hat, ist kaum zu bezweifeln. In diesem Sinne äußerte sich auch neuerdings W. Fuchs in seiner bereits zitierten Monographie auf S. 67.

Wir haben diese Ansicht durch eine Reihe von Versuchen zu stützen gesucht.

Das gewöhnliche „Willstätter-Lignin“ ist für derartige Untersuchungen an sich wegen seiner Unlöslichkeit<sup>4)</sup> in fast allen Lösungsmitteln nicht sehr geeignet. Immerhin läßt sich feststellen, ob das wasserfeuchte - eventuell auch das getrocknete - Präparat

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. W. Fuchs, Chemie des Lignins, Verlag J. Springer, Berlin 1926. <sup>2)</sup> Vgl. Kolloid-Ztschr. 27, 209 [1920].

<sup>3)</sup> Versuche, Lignin nach dem Anätzverfahren (vgl. u. a. E. Wedekind, Kolloid-Ztschr. 7, 249 [1910]) zu peptisieren, indem man es abwechselnd mit Salzsäure und Kalilauge ( $n_{10} - n_{10}$ ) behandelte, verließen stets resultatlos, auch wenn Zellstoffablaugung zur Einleitung der Peptisierung hinzugefügt wurde.

das für gelartige Stoffe charakteristische Sorptionsvermögen<sup>4)</sup> besitzt oder nicht, woraus sich gegebenenfalls weitere Schlüsse kolloidchemischer Natur herleiten lassen.

Als Muster für derartige Versuche dienten uns die Untersuchungen von E. Wedekind und H. Rheinholdt<sup>5)</sup> bzw. E. Wedekind und H. Wilke<sup>6)</sup>, welche Sorptionsmessungen an verschiedenen anorganischen Substraten, insbesondere an Zirkonoxydhydrat-Gel vorgenommen haben, allerdings mit dem besonderen Ziel, Übergänge aus dem Sorptionsstadium in dasjenige der chemischen Verbindung festzustellen. Mit derartigen Möglichkeiten war auch beim Lignin zu rechnen, denn man weiß, daß gewisse Reagenzien<sup>7)</sup>, wie z. B. Calciumbisulfit bei dem Holzaufschlußverfahren von A. Mischlerlich, und Salzsäure bei der Isolierung des Lignins nach Willstätter, mehr oder weniger leicht fixiert werden, Vorgänge, die nicht nur eine gewisse Zeit, sondern, wie bei dem erstgenannten Verfahren, auch erhöhte Temperatur bzw. Druck erfordern. Es war also sehr wohl denkbar, daß diese Reaktionen, wenn sie auch nicht in vollkommener Analogie zu der Salzbildung aus primären Sorptionsverbindungen zu bringen sind, doch zunächst ein Sorptionsstadium durchlaufen.

Als Substrate dienten uns verschiedene Ligninsorten<sup>8)</sup>, und zwar Willstätter-Lignin aus Buchen- und Eichenholz, und ferner das Lignin aus einer japanischen Wurzel (Dioscorea Tokoro Makino), die uns zunächst für ganz anders geartete Versuche zur Verfügung gestellt war. Die nach der Vorschrift von Willstätter und Zechmeister gewonnenen Lignine<sup>9)</sup>

<sup>4)</sup> Vgl. E. Wedekind, Ztschr. angew. Chem. 39, 738 ff. [1926]. <sup>5)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2142 ff. [1924].

<sup>6)</sup> Kolloid-Ztschr. 34, 83 ff., 283 ff.; 35, 23 ff. [1924].

<sup>7)</sup> Um festzustellen, ob das Lignin, aus verschiedenen Pflanzen nach der gleichen Methode gewonnen, chemischen Agenzien gegenüber unterschiedliches Verhalten zeigt oder nicht.

<sup>8)</sup> Bekanntlich enthält das nach Willstätter dargestellte Lignin stets Chlor bzw. Chlorwasserstoff, der sich durch Waschen nicht entfernen läßt. Wir haben uns davon überzeugt, daß dieser Chlorgehalt (in einer Probe nach Carius zu 1,03% bestimmt) sich weder durch Schütteln mit Ammoniakwasser bzw. Alkalilauge noch durch Behandeln mit Silberoxyd in der Wärme völlig herausbringen läßt. Vergleichende Versuche mit einem völlig chlorfreien Willstätter-Lignin konnten also nicht durchgeführt werden.