

ergeben würden; man findet dann folgende Leitfähigkeiten:

| | $\lambda \cdot 10^{-11}$ beim Schmelzpunkt | $\lambda \cdot 10^{-9}$ beim Siedepunkt |
|------------------------------|--|---|
| Caprinsäure | 0,07 | 2,1 |
| Myristinsäure | 0,16 | 1,7 |
| Palmitinsäure | 0,15 | 1,9 |
| Stearinsäure, techn. | 0,14 | 1,7 |
| Ölsäure, techn. | 0,03 | 2,8 |

Es ergibt sich somit das Resultat, daß bei beiden Fundamentalpunkten die Leitfähigkeiten der Fettsäuren annähernd die gleichen sind, so daß der Schluß gestattet ist, daß sie dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen.

Die Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Fettsäuren werden fortgesetzt.

[A. 96.]

Neue Wege der Gaswaschung VI.

Studien über die Zähflüssigkeit von Absorptionsmitteln.

Von Dr.-Ing. L. PIATTI, Berlin.

(Eingeg. 21. Juni 1929.)

In den vorangegangenen Arbeiten¹⁾ wurden die theoretischen Grundlagen für die Waschung von Gasen dargelegt. Es wurde dabei auch gezeigt²⁾, in welcher Weise ein Absorptionsmittel gegen schädliche Einflüsse von Verunreinigungen, die in den zu waschenden Gasen enthalten sind, geschützt werden kann, ohne daß dabei der Wirkungsgrad des Verfahrens beeinträchtigt wird. Die mitgeteilten Versuche bezogen sich hauptsächlich darauf, festzustellen, wie in derartigen Fällen vorgegangen werden muß, um eine Zunahme der Zähflüssigkeit des Waschmittels zu verhindern, ohne dabei die Beladungsfähigkeit zu beeinträchtigen.

Praktische Erfahrungen aus einer Reihe verschiedener Anlagen, die nach den Grundsätzen der chemischen Waschung arbeiten, ergaben, daß es für manche Fälle wichtig ist, auch die Temperaturabhängigkeit der Viscosität zu beachten. Von Bedeutung ist dies sowohl bei Auftreten von strenger Kälte als auch bei Tiefkühlung des Absorptionsmittels.

Von den vorgeschlagenen Waschmitteln, deren Wirkung auf der Bildung von Molekülverbindungen beruht, werden gegenwärtig am häufigsten Kresol und Tetralin verwendet. Da die Temperaturkurven der Zähflüssigkeit für diese Stoffe noch nicht vorlagen, wurden vorerst diese Werte bestimmt.

Als Versuchsmaterial wurden technisches Tetralin und Trikresol (Gemisch der drei Isomeren) verwendet, deren Untersuchung folgendes ergab:

Tetralin

$D_{20} = 0,975$

Siedeanalyse:
194/196^{*)}

| | | | |
|----------------|-------|-----------------|-------|
| 200° | 7,0% | 215° | 92,5% |
| 202° | 14,0% | 220° | 95,0% |
| 204° | 50,0% | 225° | 96,7% |
| 206° | 76,0% | Rückst. | 3,0% |
| 208° | 85,0% | V.+G. | 0,3% |
| 210° | 90,0% | | |

Kresol

$D_{20} = 1,04$

Siedeanalyse:
194/195^{**)}

| | | | |
|----------------|-------|-----------------|-------|
| 196° | 5,0% | 202° | 96,0% |
| 198° | 15,0% | Rückst. | 3,5% |
| 200° | 90,0% | V.+G. | 0,5% |

^{*)} Die erste Zahl bedeutet die Temperatur des Siedebeginnes, die zweite die Temperatur, bei welcher der erste überdestillierte Tropfen abfällt.

Die Bestimmung der inneren Reibung wurde in einem Engler-Holde-Viscosimeter von 200 cm³ Meß-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 359, 626, 1010, 1161 [1925].

²⁾ Ebenda 38, 1161 [1925].

kolbeninhalt und einem Wasserwert von 51,2 Sekunden vorgenommen und die Ergebnisse in Engler-Graden ausgedrückt.

Die bei Tetralin erhaltenen Werte sind in der Schaukurve I der Abb. 1 eingetragen, während die bei Kresol gefundenen Zahlen sich unter II befinden.

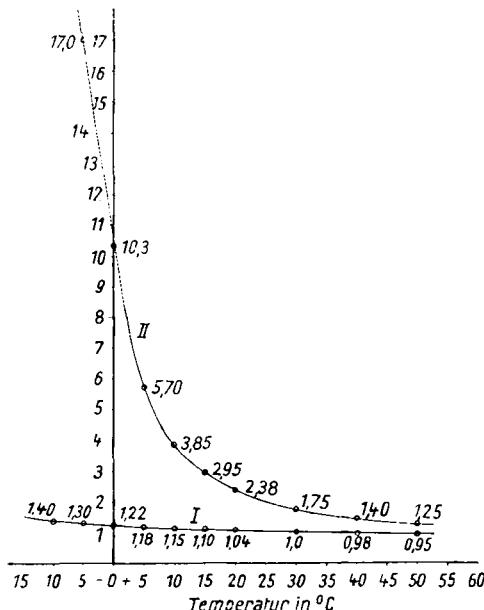


Abb. 1.

Wie die Betrachtung dieser beiden Kurven zeigt, steigt die Zähflüssigkeit des Tetralins mit fallender Temperatur nur sehr wenig an. Anders ist es dagegen bei Kresol. Die Viscosität dieser Flüssigkeit nimmt mit fallender Temperatur bis ungefähr 15° verhältnismäßig wenig zu. Von da an beginnt aber die Kurve rasch anzusteigen und nimmt von etwa 5° an einen fast geradlinigen Verlauf nach aufwärts.

Die Ursache dieser Erscheinungen liegt in der Assoziation der Moleküle. Kresol ist bekanntlich eine stark assoziierte Flüssigkeit. J. Th. Hewitt und Th. F. Winmill³⁾ geben als Assoziationsfaktoren der drei Kresole an:

| | |
|--------------------|------|
| o-Kresol | 1,12 |
| m-Kresol | 1,48 |
| p-Kresol | 1,62 |

Die Selbstkomplexbildung der Moleküle steigt bei sinkender Temperatur, so daß bei stärkerer Abkühlung die Zähflüssigkeit in besonders hohem Maße zunimmt. Das Tetralin dagegen weist keinerlei Assoziations-

³⁾ J. Th. Hewitt u. Th. F. Winmill, Journ. Chem. Soc. 91, 441 [1907].

erscheinungen auf. Über diesen Zusammenhang zwischen Assoziationsgrad und innerer Reibung berichtet O. Faust⁴⁾.

In einer früheren Arbeit⁵⁾ wurde gezeigt, daß zur Spaltung solcher assoziierter Komplexe vorteilhaft

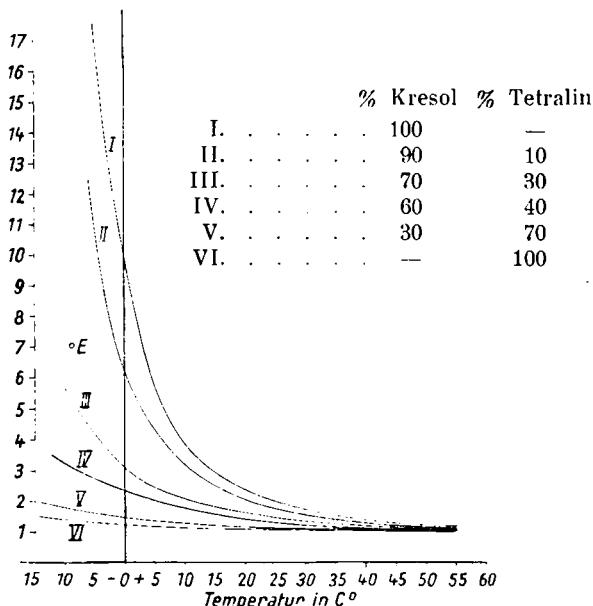


Abb. 2.

Tetralin verwendet werden kann. Es wurde dort über Messungen der Zähflüssigkeit verschiedener Gemische bei einer Temperatur von 20° berichtet.

Um nun die beobachteten Erscheinungen genauer verfolgen zu können, wurden die Temperaturviscositäts-

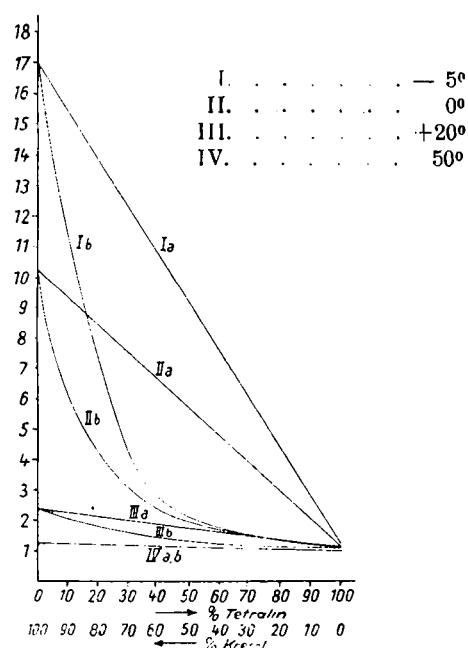


Abb. 3.

kurven verschieden zusammengesetzter Gemische aus Kresol und Tetralin bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Schon eine oberflächliche Betrachtung dieser Kurven lehrt, daß die Viscosität dieser Mischungen durchaus nicht der Mischungsregel folgt. Es ist jedoch bekannt,

dass bisher noch kein Gemisch gefunden wurde, dessen Viscosität mit dem berechneten arithmetischen Mittel übereinstimmt⁶⁾.

Aus dem Vergleich der experimentell gefundenen mit den berechneten Werten lassen sich wichtige Schlüsse über die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Moleküle des Gemisches ziehen. Aus diesem Grunde wurden in Abb. 3 die Ergebnisse der Messungen in anderer Form wiedergegeben.

Es wurden die Temperaturen —5° sowie 0°, 20° und 50° herausgegriffen und die Werte der Zähflüssigkeit der reinen Komponenten bei den betreffenden Temperaturen durch die gerade Linie verbunden, die der Anwendung der Mischungsregel entspricht. Für die gleichen Temperaturen wurden nun die gefundenen Viscositäten eingetragen.

Wenn wir nun die Verhältnisse bei —5° betrachten, sehen wir, daß die gefundene Viscositätskurve in ihrem gesamten Verlauf stets tief unterhalb der errechneten Linie liegt. Es macht sich auch deutlich die Ausbildung eines Minimums bemerkbar. Nach Smiles-Herzog⁷⁾ weist ein solches Verhalten auf den Zerfall assoziierter Moleküle hin. Man sieht also daraus, daß die bei tiefen Temperaturen besonders stark assoziierten Kresolmoleküle durch den Zusatz von Tetralin dissoziiert werden. Infolge der Fähigkeit dieser Flüssigkeit, solche Molekülkomplexe sehr leicht zu zerlegen, machen sich schon geringe, dem Kresol zugesetzte Mengen stark bemerkbar. Beispielsweise ist bei einem Gemisch, das aus 80 Raumteilen Kresol und 20 Raumteilen Tetralin besteht, die Viscosität auf etwas mehr als die Hälfte des theoretischen Wertes gesunken.

Bei einer Temperatur von 0° ist der Unterschied zwischen den berechneten und gefundenen Zähflüssigkeiten schon etwas geringer geworden; trotzdem finden wir eine erhebliche Abweichung. — Wesentlich anders liegen jedoch die Verhältnisse bei höheren Temperaturen; bei 20° sind die beiden Linien schon stark aneinandergerückt, und bei 50° fallen die berechneten Werte mit den gefundenen bereits zusammen. Bei höheren Temperaturen ist demnach ein Einfluß des Tetralins auf die schon stark dissoziierten Kresolmoleküle nicht mehr vorhanden.

Aus diesen Messungen ergibt sich nun, daß zur Spaltung assoziierter Molekülkomplexe mit Vorteil Tetralin verwendet werden kann. Die dabei einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln im Hinblick auf die Veränderung der Beladungsfähigkeit wurden bereits in früheren Arbeiten besprochen. — Man hat jedenfalls mit dem Zusatz von Tetralin ein Mittel zur Hand, die bei Abkühlung vieler Absorptionsflüssigkeiten eintretende Zunahme der inneren Reibung in bestimmtem Maße zu beeinflussen. Welche praktischen Vorteile damit in bezug auf die Pumpenarbeit und die ganze Leistung der Waschanlage verbunden sind, ist bekannt und braucht daher nicht weiter erörtert zu werden. Die in vielen Betrieben übliche Maßnahme, bei starker Kälte etwas Dampf in die Waschanlage einzublasen und die Absorptionsflüssigkeit heiß aufzulaufen zu lassen, ist etwas primitiv und bringt verschiedene Nachteile mit sich.

Zweckmäßiger ist es, wie mit vorstehendem gezeigt wurde, für jedes Waschmittel einen geeigneten Stoff auszuwählen, der die innere Reibung in der gewünschten Weise verändert.

[A. 107.]

⁴⁾ O. Faust, Ztschr. physikal. Chem. 79, 97 [1912].
⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 1161 ff. [1925].

⁶⁾ Smiles-Herzog, Chem. Konstitution u. phys. Eigenschaften, Dresden u. Leipzig 1914; S. 97.

⁷⁾ I. c. S. 102 ff.