

ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 557-568

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 443

27. August 1932, Nr. 35

Über die Absorption von organischen Lösungsmitteln durch aktive Kohlen, Silicagel, sowie durch Waschflüssigkeiten.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dipl.-Ing. L. WILL¹⁾.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 6. Mai 1932.)

Das Planck'sche Gesetz gestattet die Berechnung des Dampfdruckes über der Lösung zweier Flüssigkeiten unter der Voraussetzung, daß diese unbegrenzt ineinander löslich sind und miteinander weder chemische Reaktionen noch Assoziationen eingehen. Nach diesem Gesetz ist das Verhältnis des Partialdruckes des gelösten Stoffes zu seinem Dampfdruck in reinem Zustand gleich seiner Konzentration in der Lösung, ausgedrückt in Molbrüchen. Es gilt:

$$\frac{p}{P} = \frac{n}{N+n}$$

darin ist $n = \frac{\text{Angewandte Menge A}}{\text{Molekulargewicht A}}$
und $N = \frac{\text{Angewandte Menge B}}{\text{Molekulargewicht B}}$

Für sämtliche Lösungen zweier Flüssigkeiten ineinander sind, je nachdem ihre Dampfdrücke diesem Gesetz ge-

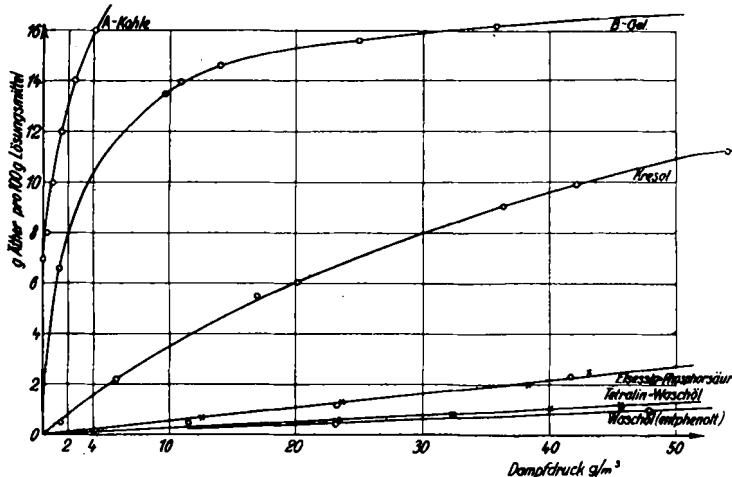


Abb. 1.

horchen bzw. nach oben oder unten abweichen, drei Fälle zu unterscheiden.

1. Die Verbindungen bilden eine reine Lösung. Die Dampfdrücke folgen dem Planck'schen Gesetz. Es tritt bei der Mischung Temperaturerniedrigung ein, da zur Verteilung des absorbierten Stoffes im Absorbens Wärme verbraucht wird.

2. Der beobachtete Dampfdruck ist größer als der aus der Planck'schen Gleichung errechnete. Die Zahl der Moleküle ist durch Dissoziation assoziierter Moleküle erhöht worden. Es tritt Temperaturerniedrigung ein, da sowohl die Dissoziation wie auch die Verteilung des absorbierten Stoffes im Absorbens Wärme erfordert.

3. Der beobachtete Dampfdruck ist kleiner als der theoretisch berechnete. Die Zahl der Moleküle ist durch Bildung von Molekülverbindungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel verkleinert worden. Dieser Vorgang ist exotherm. Überwiegt die frei werdende Wärmemenge diejenige, die zur Auflösung der Stoffe

ineinander verbraucht wird, so ist der günstigste Fall der Absorption gegeben; denn das Lösungsmittel kann um so stärker beladen werden, je größer die Dampfdruckerniedrigung ist.

In vorliegender Mitteilung werden einige organische Verbindungen, deren Wiedergewinnung aus verdünnten Gasgemischen von technischer Bedeutung ist, hinsichtlich ihrer Absorption an Tetralin, Eisessig, Phosphorsäure, Cyclohexanol und Schwefelsäure untersucht.

Die Dampfdruckmessungen werden nach der in früheren Mitteilungen²⁾ beschriebenen Methode mit Hilfe des Gasinterferometers nach Haber-Löwe vorgenommen. Soweit in den Figuren nicht angegeben, betrug die Versuchstemperatur 20° C.

In Abbildung 1 sind die Dampfdrücke von Äther über verschiedenen Absorptionsmitteln wiedergegeben.

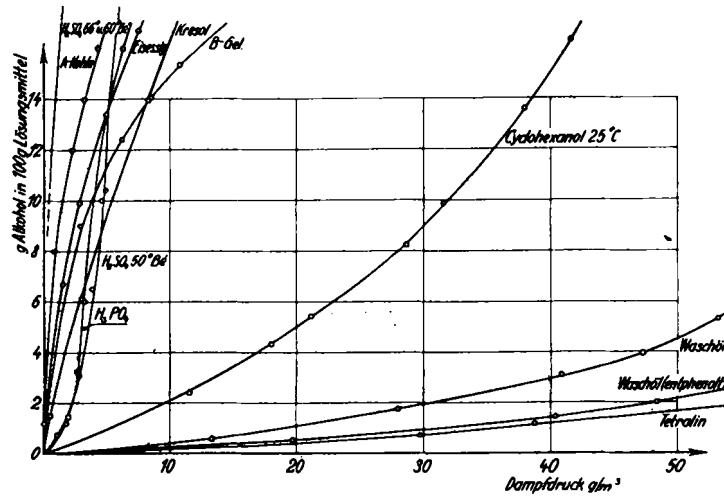


Abb. 2.

Zum Vergleich sind die Absorptionsisothermen für Aktiv-Kohle und Silicagel beigefügt worden. Cyclohexanol muß in diesem Falle als Absorbens ausfallen, da es mit Äther nicht mischbar ist.

Abb. 2 gibt die Dampfdruckkurven des an mehreren Absorptionsmitteln absorbierten Alkohols wieder. Schwefelsäure und Phosphorsäure gehen mit Alkohol chemische Verbindungen ein. Infolgedessen zeigen die Dampfdruckkurven einen Verlauf, der von denen der anderen Flüssigkeiten stark abweicht. Das Planck'sche Gesetz findet auf diese Fälle keine Anwendung, wie ein Vergleich der beobachteten Werte mit den theoretisch errechneten zeigt.

Abb. 3 zeigt die Absorptionsisothermen für Aceton. Auch in diesem Falle tritt bei der Mischung mit Schwefelsäure und Phosphorsäure eine chemische Reaktion ein, die von starker Erwärmung und Bräunung des Gemisches begleitet ist. Wiederum wird ein großer

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit des einen von uns (1932).

Unterschied zwischen beobachtetem und berechnetem Wert festgestellt. Aceton liefert mit Cyclohexanol eine Emulsion, so daß in diesem Falle die Messung unterbleiben muß.

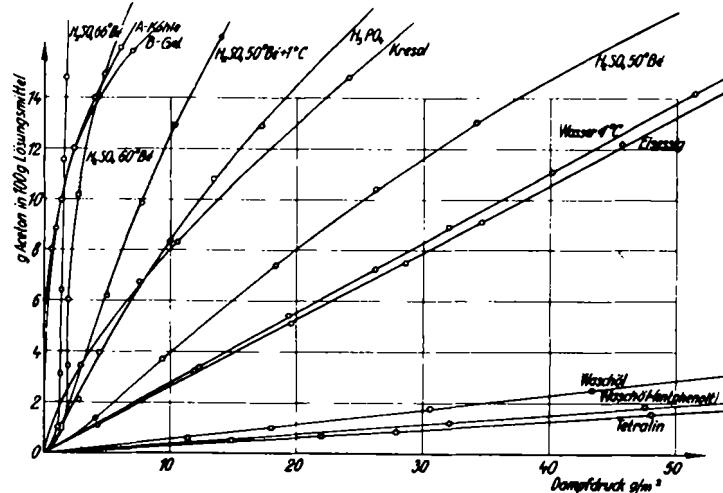


Abb. 3.

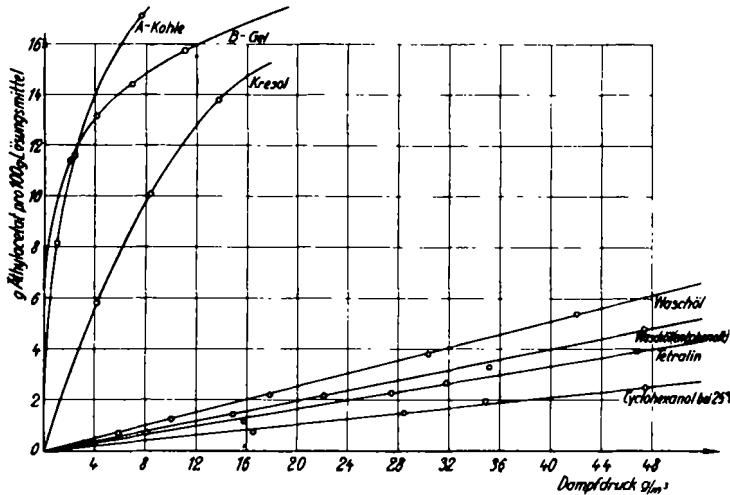


Abb. 4.

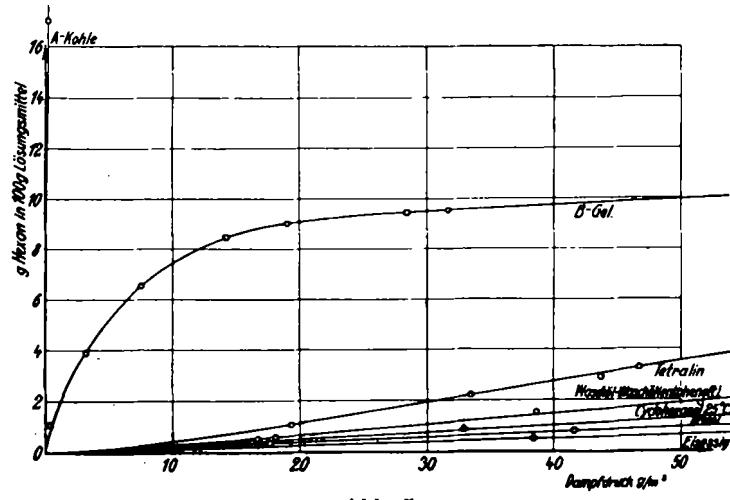


Abb. 5.

Die Versuche mit Äthylacetat sind in Abb. 4 dargestellt. Äthylacetat erleidet in Berührung mit Eisessig und Phosphorsäure eine Verseifung, so daß in diesen Fällen die Messung der Partialdrücke unterbleiben muß.

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse, die bei Absorption von Hexandampf an den gleichen Lösungsmitteln erhalten werden. In Phosphorsäure ist Hexan schwer löslich. Es entsteht lediglich eine Emulsion, die sich nach einiger Zeit in zwei Schichten scheidet.

Die mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Werte zeigt Abb. 6. Mit Phosphorsäure liefert CCl_4 eine Emulsion, so daß die Messung sich erübrigt. Bei Adsorption an Borsig-Gel wird bei höheren Beladungen eine erneute Steigerung des Adsorptionsvermögens beobachtet. Nach Erreichen der Sättigungsgrenze macht sich in diesem Falle der Einfluß der Capillarkondensation geltend, der bei den früher gemessenen Absorptionen außerhalb des Meßbereiches liegt.

Abb. 7 gibt die bei Adsorption von Benzoldampf erhaltenen Ergebnisse wieder. Die Messung der Absorptionsfähigkeit durch Phosphorsäure muß wegen Unlöslichkeit der Stoffe ineinander ausfallen.

Aus der Mitteilung von Berl und Schwebel wurde ersichtlich, daß sauerstoffhaltige Absorptive mit Kresol eine Molekülverbindung eingehen. Diese Feststellung wird durch die beschriebenen Versuche bestätigt. Aus den Abb. 1-7 ist zu entnehmen, daß phenolhaltiges Waschöl den Stoffen: Äther, Alkohol, Aceton und Äthylacetat gegenüber eine höhere Beladungsfähigkeit hat als das entphenolierte Waschöl.

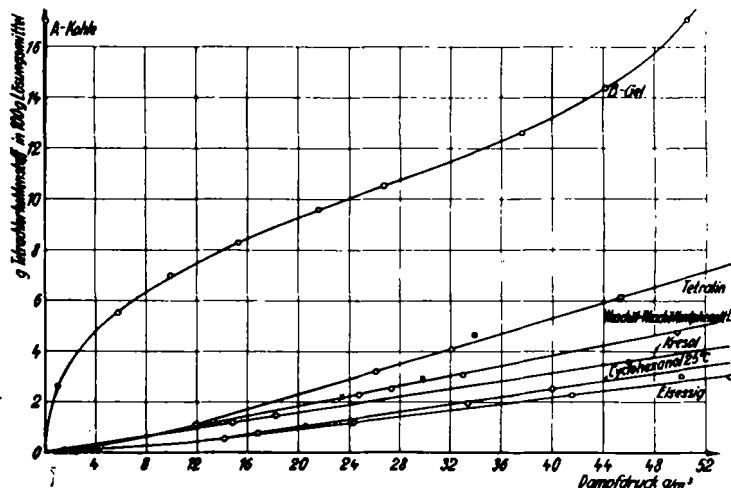


Abb. 6.

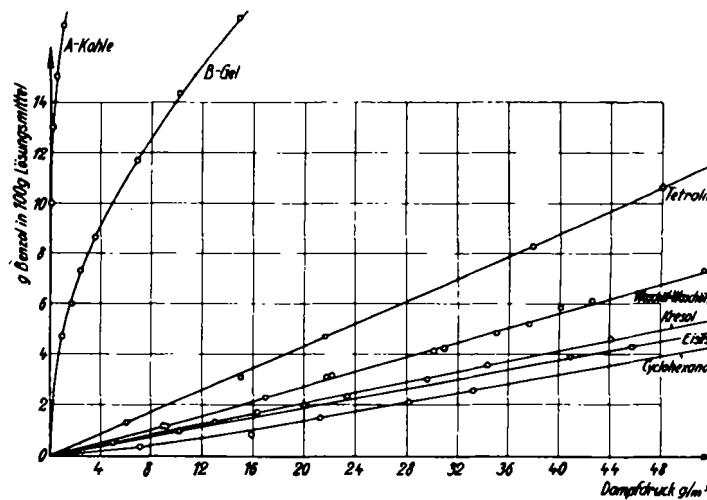


Abb. 7.

Bei den Versuchen mit Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol hingegen hat der Phenolgehalt des Waschöls auf die Beladungsfähigkeit keinen Einfluß.

In Tabelle 1 sind für die beschriebenen Systeme die nach der Methode von Andress und Berl³⁾ gemessenen Mischungswärmen wiedergegeben.

³⁾ K. R. Andress u. E. Berl, Ztschr physikal. Chem. (A) 122, 81 [1926].

Tabelle 1.

Absorptiv	Absorbens	cal/Mol.	cal/g
Aether	Tetralin	+ 243	+ 3,3
Alkohol	"	- 691	- 15,0
Aceton	"	- 170	- 2,9
Aethylacetat	"	- 135	- 1,5
Hexan	"	- 204	- 2,4
Tetrachlorkohlenstoff	"	+ 71	+ 0,5
Benzol	"	+ 63	+ 0,8
Äther	Eisessig	+ 407	+ 5,5
Alkohol	"	- 258	- 5,6
Aceton	"	+ 238	+ 4,1
Hexan	"	- 1 099	- 12,8
Tetrachlorkohlenstoff	"	- 238	- 1,5
Benzol	Cyclohexanol	- 344	- 4,4
Alkohol	"	- 146	- 3,2
Aethylacetat	"	- 1 483	- 16,9
Hexan	"	- 439	- 5,1
Tetrachlorkohlenstoff	"	- 187	- 1,2
Benzol	"	- 656	- 8,4
Äther	Phosphorsäure	+ 3 335	+ 45,1
Alkohol	"	+ 2 066	+ 44,9
Aceton	"	+ 3 817	+ 65,8
Alkohol	Schwefelsäure 66° Bé	+ 7 870	+ 171,1
"	"	+ 4 090	+ 88,9
"	"	+ 1 650	+ 35,9
Aceton	"	+ 11 345	+ 195,5
"	"	+ 4 783	+ 86,3
"	"	+ 2 644	+ 45,6
"	Wasser	+ 2 340	+ 40,3

Für alle untersuchten Systeme wurden die theoretischen Dampfdrücke nach dem Planck'schen Gesetz errechnet. Je nach der Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen lassen sich unter Berücksichtigung der Mischungswärmen folgende drei Gruppen unterscheiden:

I. Die Dampfdruckkurve verläuft linear:

Tetralin-Äther	Eisessig-Äther	Cyclohexanol-Aethylacetat
Tetralin-Alkohol	Eisessig-Aceton	Cyclohexanol-Hexan
Tetralin-Aceton	Eisessig-Hexan	Cyclohexanol-Tetrachlorkohlenstoff
Tetralin-Aethylacetat	Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff	Cyclohexanol-Benzol
Tetralin-Tetrachlorkohlenstoff	Eisessig-Benzol	Phosphorsäure-Äther
Tetralin-Benzol	Wasser-Aceton	

Von diesen Systemen zeigen nur Tetralin-Tetrachlorkohlenstoff und Tetralin-Benzol eine vollständige Übereinstimmung der theoretisch und experimentell bestimmten Dampfdrücke. Nur diese beiden Systeme

stellen reine Lösungen dar. Phosphorsäure-Äther und Eisessig-Aceton haben einen kleineren Dampfdruck, als ihn die theoretische Berechnung liefert. Alle anderen Systeme, die unter I aufgeführt sind, gehören, obwohl sie eine lineare Dampfdruckkurve liefern, in die Gruppe II.

Diese enthält alle Systeme, deren Dampfdruck größer ist, als es der theoretischen Berechnung entspricht. Gemäß der früheren Feststellung deutet dieser Umstand auf die Spaltung assoziierter Moleküle hin:

II.	Tetralin-Alkohol	Eisessig-Äther	Cyclohexanol-Äethylacetat
	Tetralin-Äther	Eisessig-Hexan	Cyclohexanol-Hexan
	Tetralin-Aceton	Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff	Cyclohexanol-Tetrachlorkohlenstoff
	Tetralin-Aethylacetat	Eisessig-Benzol	Cyclohexanol-Benzol
	Tetralin-Hexan	Wasser-Aceton	Cyclohexanol-Alkohol

Von diesen hat das System Cyclohexanol-Alkohol eine zur Abscisse konkav verlaufende Dampfdruckkurve (siehe Abb. 2). In allen anderen Fällen ist die Dampfdruckkurve linear.

Die dritte Gruppe umfaßt alle diejenigen Systeme, bei denen der Dampfdruck kleiner ist, als es der Berechnung nach Planck entspricht. Diese Systeme stellen Beispiele wahrer Absorption dar. Die Dampfdruckkurve verläuft konvex zur Abscisse.

III.	Eisessig-Alkohol	H_2SO_4 -50° Bé-Alkohol
	Phosphorsäure-Alkohol	H_2SO_4 -66° Bé-Alceton
	H_2SO_4 -66° Bé-Alkohol	H_2SO_4 -60° Bé-Alceton
	H_2SO_4 -60° Bé-Alkohol	H_2SO_4 -50° Bé-Alceton

Außerdem gehören hierher die Systeme Eisessig-Aceton und Phosphorsäure-Äther.

Alle diese Systeme, bis auf Eisessig-Alkohol, haben positive Mischungswärme.

Neben diesen drei Möglichkeiten treten häufig Beispiele von Überlagerung mehrerer Effekte auf. Zum Beispiel haben die Systeme Tetralin-Benzol und Tetralin-Tetrachlorkohlenstoff, obwohl sie nach den vorausgegangenen Ausführungen reine Lösungen darstellen, eine allerdings geringe positive Mischungswärme.

In allen Fällen lassen sich die Möglichkeiten: Lösung, Depolymerisation und Absorption, nicht eindeutig voneinander trennen. Zur Klärung dieser Unstimmigkeiten wäre zu untersuchen, wie sich die Mischungswärme mit der Konzentration und der Temperatur ändert.

[A. 49.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Der Gasrestnachweis bei Äthylenoxyd-Durchgasungen (T-Gas).

Von Dr. WALTER DECKERT.

Hygienisches Staatsinstitut zu Hamburg (Direktor: Geh. Med.-Rat Prof. Dr. R. O. Neumann), Abteilung für Gewerbe-, Bau-, Wohnungshygiene und Schädlingsbekämpfung (Prof. Dr. med. L. Schwarz).

(Eingeg. 23. April 1932.)

Seit dem 15. März 1932 ist eine Verordnung des Reichsministeriums für Ernährung und Landwirtschaft über den Gebrauch von Äthylenoxyd zur Schädlingsbekämpfung in Kraft¹⁾. Diese Verordnung gründet sich auf das Reichsgesetz über die Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen vom 29. Januar 1919²⁾, nach welchem die allgemeine freie Anwendung hochgiftiger Stoffe für Zwecke der Schädlingsbekämpfung verboten ist, Ausnahmen jedoch unter einschränkenden Bedingungen auf

dem Verordnungswege zugelassen werden können. Bisher bezog sich dieses Gesetz praktisch nur auf Blausäure und ihre Derivate, deren Anwendung in der Schädlingsbekämpfung durch die Reichsverordnungen vom 22. August 1927³⁾ und 25. März 1931 eine endgültige Regelung erfahren hat.

Bei einem Vergleich des Inhalts dieser Blausäure-Verordnungen mit der neuen Äthylenoxyd-Verordnung werden bei weitgehender Übereinstimmung vieler Bestimmungen doch so gleich einige grundsätzliche Unterschiede in der Behandlung

¹⁾ Reichsgesetzblatt vom 27. Februar 1932.

²⁾ Ebenda vom 29. Februar 1919, S. 165.

³⁾ Reichsgesetzblatt vom 22. August 1927, S. 297.