

gegen Temperaturen als die anderen Kohlebestandteile.

Diese Bilder über den Verlauf der Verkokung zeigen die große Bedeutung, die ein bestimmter Mattkohlengehalt einer Mischkohle auf deren Verhalten beim Verkokungsvorgang hat.

Durch diese mikroskopische Verfolgung der fortschreitenden Verkokung ist es zum erstenmal gelungen,

einen wirklichen Einblick in die Verkokungsvorgänge zu bekommen. Die Durchführung der Untersuchungen ist verhältnismäßig einfach. Diese Methode läßt sich auch zur Aufklärung anderer kokereitechnischer Fragen und Beobachtungen mit Erfolg verwenden und zum Studium des Verhaltens von Kohlen beim Verkokungsprozeß heranziehen. [A. 91.]

## Zur Kenntnis binärer Gemische II<sup>1)</sup>.

### Die Viscosität von Naphthalinlösungen.

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

(Eingeg. 27. August 1932.)

Es ist bekannt, daß man die innere Reibung mancher organischer Flüssigkeiten dadurch vermindern kann, daß man ihnen Naphthalin zusetzt. A. Philip schlägt mit dem D. R. P. 325 883 (14. Juni 1914) vor, die Viscosität zähflüssiger Öle durch Auflösen von Naphthalin — in Mengen bis zu 8% — herabzusetzen. Im D. R. P. 387 583 (30. Juni 1922) von J. H. Brégaat wird gleichfalls davon gesprochen, Naphthalin als Verdünnungsmittel zu verwenden, und zwar für Kresol, um dessen Wirkung als Waschmittel bei der Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel zu erhöhen. Ein Zusatz von etwa 10% soll die Viscosität von Kresol um etwa 25% verringern. Die Anwesenheit von Naphthalin im Absorbens ist für die Erhöhung der Waschwirkung zum Teil wegen der Erniedrigung des Partialdruckes der aufgenommenen Lösungsmittel von Bedeutung<sup>2)</sup>; ausschlaggebend ist jedoch die Verminderung der Zähflüssigkeit. Dies wird insbesondere dann verständlich, wenn man sich die durch Verharzung von Kresol eintretende starke Erhöhung der inneren Reibung dieser Flüssigkeit vor Augen hält<sup>3)</sup>. Daß diese Erscheinung die Waschwirkung von Kresol beeinträchtigt, ist bekannt<sup>4)</sup>.

Die Verminderung der Zähflüssigkeit von Schmierölen durch Naphthalinaufnahme ist für manche Zwecke unerwünscht. Darüber berichtet L. Piatti<sup>5)</sup>, welcher Angaben über die Reinigung gebrauchter Öle von Leuchtgaskompressoren macht.

C. Still gibt in der D. R. P.-Anm. St. 42 907 (8. Juli 1927) an, daß die Ausbeute in Benzolgewinnungsanlagen von Kokereien dadurch sehr erhöht werden kann, daß man dem Waschöl größere Mengen von Naphthalin zusetzt. Wenn auch die im gebräuchlichen Benzolwaschöl enthaltenen alkylierten Naphthaline, wie z. B. Methylnaphthalin, Dimethylnaphthalin usw., die Absorptionsfähigkeit eines solchen Öles in starkem Maße beeinflussen<sup>6)</sup>, so ist die Lebensdauer des Waschöles von seiner Zähflüssigkeit abhängig. Während des Betriebes verdickt das Waschöl<sup>7)</sup>; die erforderliche Auflösung in kleinste Tröpfchen und die Ablaufgeschwindigkeit sinken und damit die Waschwirkung. Es ist daher vorteilhaft, gemäß der Stillschen Pat.-Anm. St. 42 907

das gleichzeitig mit dem Benzol aus dem Leuchtgas aufgenommene Naphthalin nicht aus dem Waschöl zu entfernen und die beim Abtreiben des Leichtöles mitübergegangenen Mengen dem Absorbens wieder zuzusetzen.

Trotz der praktischen Bedeutung, die der Viscositätsverminderung zähflüssiger Öle in zahlreichen Fällen zukommt, hat man bisher noch keine Messungen darüber angestellt, in welchem Maße die innere Reibung organischer Flüssigkeiten durch Auflösung von Naphthalin verändert wird. Solche Feststellungen sind aber um so wichtiger, als zum Teil über die beobachteten Erscheinungen irrige Ansichten herrschen. So heißt es z. B. in dem bereits erwähnten D. R. P. 325 883: „Diese Tatsache, daß durch Zusatz von Naphthalin die Viscosität des Öles herabgesetzt wird, ist überraschend, denn sie widerspricht scheinbar der bisher gültigen physikalischen Erkenntnis, wonach die Konsistenz eines flüssigen Körpers durch den Zusatz eines festen Körpers erhöht wird.“

Mit den vorliegenden Untersuchungen sollten daher der viscositätsverändernde Einfluß von Naphthalin auf organische Flüssigkeiten bestimmt und die herrschenden Gesetzmäßigkeiten aufgefunden werden. —

Naphthalin ist bei Zimmertemperatur fest, da sein Schmelzpunkt 80,1° beträgt. In den meisten Fällen, in denen die Verminderung der Viscosität organischer Flüssigkeiten technisch wichtig ist, wird jedoch bei etwa 20° gearbeitet. — Über die innere Reibung geschmolzenen Naphthalins liegen Messungen vor<sup>8)</sup>. In Engler-Grade umgerechnet, sind diese Werte folgende<sup>9)</sup>:

Temperatur in °C	Englergrade
150	0,11
120	0,35
100	0,52
90	0,60
82	0,67

Bei Benutzung dieser Zahlen gelangt man durch Extrapolation zu dem hypothetischen Wert einer Viscosität des Naphthalins von 1,17 Engler-Graden bei einer Temperatur von 20°. Auf die praktische Bedeutung dieser Extrapolation kommen wir noch zurück.

In den Bereich der Untersuchungen wurden Lösungen aus reinem Naphthalin (D. A. B. VI) und sieben verschiedenen organischen Flüssigkeiten gezogen. Letztere waren: Benzin<sup>10)</sup>, Alkohol (Äthanol), Xylol,  $\alpha$ -Chlornaphthalin, m-Kresol, Trikresylphosphat und Waschöl. Es wurden aus dem Naphthalin und jeweils einer der genannten Flüssigkeiten Lösungen hergestellt und deren innere Reibung in einem Vogel-Ossag-Viscosimeter

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis binärer Gemische I, Ztschr. physikal. Chem. 152, 36 [1931].

<sup>2)</sup> Vgl. L. Piatti, Partialdrucke binärer Gemische und ihre Bedeutung für die Absorption flüchtiger Stoffe; Stuttgart 1931.

<sup>3)</sup> Vgl. L. Piatti, Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel, S. 166; Berlin 1932.

<sup>4)</sup> R. Blochmann, Chem.-Ztg. 49, 835 [1925].

<sup>5)</sup> Motorenbetrieb u. Maschinenschmierung 3, 7 [1930], Beilage z. Ztschr. Petroleum 26, Heft 46 [1930].

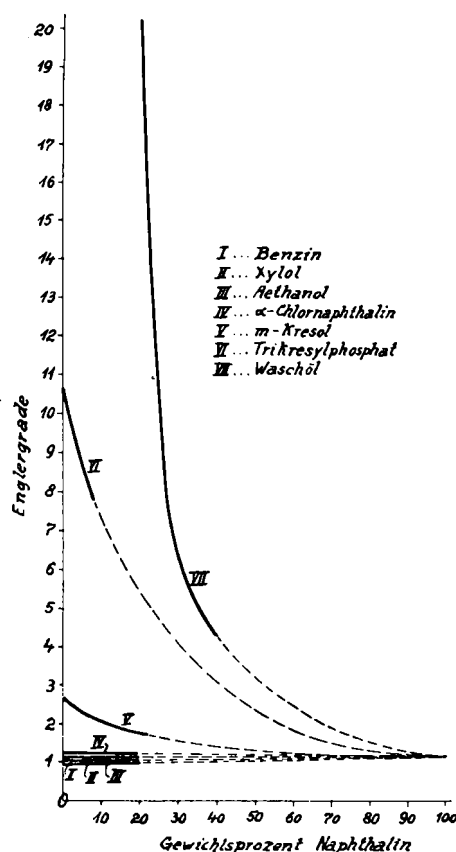
<sup>6)</sup> R. Weißgerber u. O. Kruber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 346 [1919]. F. Reingruber, Liebigs Ann. 206, 367 [1880]; 211, 365 [1882].

<sup>7)</sup> Lit.-Ang. s. W. Glud, Handbuch d. Kokerei II, Halle 1928.

<sup>8)</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab. I, Berlin 1923.

<sup>9)</sup> Mittelwerte aus verschiedenen Messungen.

<sup>10)</sup> Rumänisches Benzin mit einem spez. Gew. von 0,720/20°, zwischen 65 und 150° siedend.



bei einer konstanten Arbeitstemperatur von 20° gemessen. Bei der Anfertigung der zu untersuchenden

Gemische wurde bei den einzelnen Systemen bis nahe an die Löslichkeitsgrenze herangegangen. Die bei diesen Messungen erhaltenen Werte sind in nebenstehender Abbildung graphisch wiedergegeben.

Aus diesen Kurven geht hervor, daß der Zusatz von Naphthalin keineswegs die Viscosität aller organischen Flüssigkeiten erniedrigt. Bei den dünnflüssigen Produkten tritt dabei sogar eine Erhöhung ein. Aber auch bei den zähflüssigen Substanzen ist die Viscositätsverminderung durchaus nicht gleichmäßig. Diese scheinbare Unregelmäßigkeit findet dann aber ihre Aufklärung, wenn man die experimentell ermittelten Kurven durch Extrapolation verlängert. Alle diese Kurven laufen dann in dem Punkt des hypothetischen Viscositätswertes von Naphthalin bei einer Temperatur von 20° zusammen.

Auf Grund dieser Erkenntnis ist das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Flüssigkeiten leicht zu deuten: Eine Viscositäts-erhöhung bei Naphthalinzusatz tritt stets dann ein, wenn die Zähflüssigkeit der reinen Flüssigkeit geringer ist als der hypothetische Wert für Naphthalin bei 20°, also 1,17° E.

Die innere Reibung stärker viscoser Substanzen wird durch das Zufügen von Naphthalin um so mehr erniedrigt, je größer der Unterschied zwischen der Viscosität einer solchen Flüssigkeit in naphthalinfreiem Zustande und der des reinen Naphthalins ist.

Eine praktische Verwertung dieser Feststellung ist insofern möglich, als z. B. der Naphthalingehalt von Ölen und dergleichen auf einfachste Weise durch Viscositätsbestimmung ermittelt werden kann. Dies gilt u. a. für die Untersuchung von Kompressorölen bzw. Waschölen in Gaswerken oder Kokereien. [A. 83.]

## Die Adsorption von Platinmetallen durch A-Kohle.

Von Prof. Dr. H. WÖLBLING, Chemisches Institut der Abteilung Bergbau an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 12. Juli 1932.)

Zur Abscheidung des Platins aus verdünnten Lösungen ihrer komplexen Chlorverbindungen, wie sie beispielsweise beim Chloraufschluß armer Erze entstehen, eignet sich vorzüglich die aktive Kohle. So gelingt es, Platin aus schwach salzsauren Lösungen mit Hilfe der 10–15fachen Menge Carboraffin fast augenblicklich bis auf minimale Restkonzentrationen abzuscheiden und zugleich von unedlen Metallen zu trennen, da letztere im allgemeinen aus saurer Lösung durch aktive Kohle nicht niedergeschlagen werden, es sei denn, daß hydrolytische Ausscheidungen schwer löslicher Verbindungen nebenhergehen. Von den Platinmetallen verhalten sich Palladium und Osmium der Kohle gegenüber dem Platin ähnlich, während Iridium und Ruthenium unter den für die Platinfällung günstigen Reaktionsbedingungen nur unvollständig abgeschieden werden und Rhodium zu 90 bis 95% in Lösung bleibt. Beim Iridium wurden günstigenfalls Abscheidungen von 60 bis 70%, beim Ruthenium solche von 20 bis 25% erzielt. Von den Abscheidungen des Goldes und Silbers durch aktive Kohle, welche bekanntlich unter Reduktion zu Metall erfolgen, unterscheiden sich diejenigen des Platins und Palladiums dadurch, daß es überwiegend Adsorptionen von Ionen oder Verbindungen sind, welche der Kohle durch heiße konzentrierte Lösungen von Chlornatrium oder Chlorwasserstoff wieder entzogen werden können<sup>1)</sup>. Durch ab-

wechselndes Auslaugen der Kohle und Wiederverwenden als Fällungsmittel sind daher erhebliche Ersparnisse an kostbarer Adsorptionskohle möglich. Beispielsweise konnte beim Carboraffin nach 8fach wiederholter Verwendung kein erhebliches Nachlassen des Adsorptionsvermögens gegenüber Platinchloridlösungen beobachtet werden.

Durch 1–2tägige Behandlung mit Wasserstoff geht die leichte Löslichkeit des adsorbierten Platins und Palladiums verloren.

Beim Iridium, Osmium und Ruthenium ist die Löslichkeit der Kohleadsorptionen in heißer Natriumchloridlösung überhaupt nur äußerst gering, und die Adsorptionen des Osmiums und Rutheniums sind in heißer Salzsäure löslich, während die Kohleadsorption des Iridiums auch in letzterer fast unlöslich ist. Anscheinend sind hier Reduktionswirkungen im Spiel. So werden die stark gefärbten Lösungen des 4-wertigen Iridiums bzw. 3-wertigen Rutheniums durch Carboraffin augenblicklich infolge Reduktion entfärbt.

Außer Carboraffin zeigen auch andere aktive Kohlen gute Adsorptionswirkung gegenüber Platin — so A. K. T. 4 bzw. gereinigte Knochenkohle Kahlbaum —, wenn auch die Reaktion langsamer verläuft. Beim Carboraffin ist die Geschwindigkeit der Adsorption von Platinmetallen so groß, daß das Maximum in wenigen Minuten nahezu erreicht ist. Durch Erwärmen kann die Geschwindigkeit des Vorganges noch gesteigert werden. Größere Wasserstoffionenkonzentrationen üben auf die Adsorption der Platinmetalle durch Kohle einen nachteiligen Einfluß aus, wie aus

<sup>1)</sup> Durch 15 cm<sup>3</sup> heiße Salzsäure (d = 1,124) konnten einer Adsorption von 12 mg Pt auf 0,1 g Carboraffin bei einmaliger Behandlung 90% des adsorbierten Platins wieder entzogen werden.