

## Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge. II.

Von  
H. Wirth.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit<sup>1</sup>, in der Versuche über die Trennung verschiedener binärer Gasgemische an Aktivkohle nach einem dort näher beschriebenen Verfahren durchgeführt worden sind, wird das Verhalten der gleichen Gas-mischungen an Silikagel untersucht. Weiters wird noch die Trennung der Systeme  $N_2-O_2$  und  $C_2H_6-C_2H_4-C_2H_2-CO_2$  an Aktivkohle und Silikagel besprochen. Maßnahmen zur Erhöhung der Trennschärfe und die analytische Anwendung des Verfahrens werden erörtert und eine Vakuumapparatur für das Arbeiten mit Gasen wird beschrieben.

1. Im ersten Teil dieser Arbeit<sup>1</sup> ist gezeigt worden, daß an Aktivkohle eine weitgehende Trennung vieler Gasgemische möglich ist, wobei in einem Teil der Fälle die Trennwirkung so scharf ist, daß eine analytische Anwendung auch dort möglich ist, wo bisher Desorptionsmethoden nicht verwendet worden sind. Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen war es nötig, noch das Verhalten einiger anderer Gasgemische kennenzulernen und den Unterschied in der Trennwirkung zwischen den beiden wichtigsten Adsorptionsmitteln, Aktivkohle und Silikagel, zu zeigen.

Es wurde bei den im folgenden beschriebenen Versuchen gefunden, daß sich Silikagel in vielen Fällen anders verhält als Aktivkohle, so daß sich z. B. die Reihenfolge, in der zwei Bestandteile desorbieren, umkehrt oder daß die Trennschärfe wesentlich verschieden ist.

2. Die Versuchsbedingungen wurden bei den vorliegenden Versuchen den in der früheren Arbeit angegebenen Bedingungen möglichst angepaßt. Es wurde wieder ein langes dünnes U-Rohr (Innendurchmesser 3 mm) verwendet, in dessen einem Schenkel sich das Adsorptionsmittel in einer 30 cm

<sup>1</sup> H. Wirth, Mh. Chem. 84, 156 (1953).

hohen Schicht befand. Die Desorption erfolgte im Vakuum, das Kühlgefäß mit flüssiger Luft wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/Min. gesenkt. Die Menge des Silikagels war 1,7 g, also etwas größer als die der Aktivkohle (0,7 g), entsprechend dem geringeren Adsorptionsvermögen des verwendeten Silikagels und dessen höherem spezifischem Gewicht. Das Silikagel war ein Blaugel der Silica-Gel-Limited Holygrove-Works England, ohne besondere Bezeichnung, von 0,5 bis 1 mm Korngröße.

Bei den Versuchen mit Aktivkohle wurde eine gekörnte Adsorptionskohle verwendet, die von der Firma *Th. Seitz*, Wien, unter dem Namen Optosorbol B geliefert wird. Dieselbe Kohle ist auch in Teil I der Arbeit verwendet worden. (Diese Angabe mußte erst ermittelt werden und sei an dieser Stelle nachgetragen.)

### 3. Die Trennungen $N_2-O_2$ , $N_2-Ar$ , $N_2-CH_4$ , $N_2-CO$ , $CO-CH_4$ , $O_2-Ar$ .

Die Trennung des Systems Stickstoff—Argon gelingt gut (Abb. 1). Das Verhalten des Gasgemisches an Silikagel ist ein völlig anderes als das an Aktivkohle, wo seine Trennung besonders schwer durchzuführen ist.

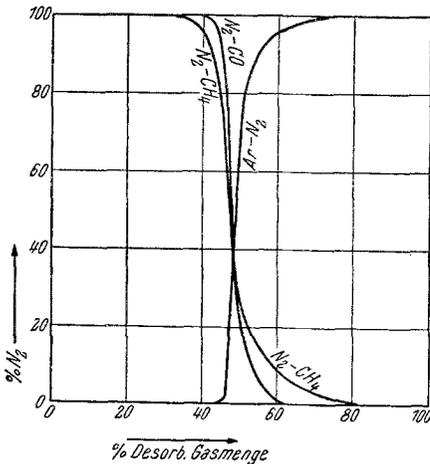


Abb. 1. Trennkurven für  $N_2-CO$ ,  $N_2-CH_4$ ,  $Ar-N_2$  an Silikagel.

Endfraktion festzustellen. An Aktivkohle ist im Gegensatz dazu, wie in Teil I der Arbeit gefunden worden ist, eine scharfe Trennung möglich, wobei zuerst reines Kohlenoxyd, dann Methan desorbiert.

Das System Stickstoff—Methan verhält sich an Silikagel etwas anders als an Aktivkohle. Die Desorptionsreihenfolge bleibt zwar gleich, die Trennschärfe an ersterem ist aber bedeutend geringer als an letzterem, so daß an eine analytische Verwendung nicht mehr gedacht werden kann (Abb. 1).

Das Gemisch Stickstoff—Sauerstoff ist sowohl an Aktivkohle wie auch an Silikagel schwer zu trennen, nur ist die Desorptionsreihenfolge in den beiden Fällen verschieden. An Aktivkohle desorbiert zuerst der Stickstoff, an Silikagel der Sauerstoff (Abb. 2). Die strichlierte Kurve in den folgenden Abbildungen gilt für Aktivkohle, die ausgezogene für Silikagel.

Die Trennung Kohlenoxyd—Methan ist an Silikagel nicht durchzuführen, es ist nur eine sehr geringfügige Anreicherung an Methan in der Anfangsfraktion und Kohlenoxyd in der

Sauerstoff und Argon sind an Silikagel noch schwerer zu trennen als an Aktivkohle (im Gegensatz zu Stickstoff—Argon).

Das Gemisch Stickstoff—Kohlenoxyd ist bei gleichbleibender Desorptionsreihenfolge an Silikagel mit geringerer Trennschärfe zu trennen (Abb. 1).

Bei den Systemen Methan—Äthan und Äthan—Propan war zu erwarten, daß ihr Verhalten an Silikagel sich von dem an Aktivkohle nicht unterscheiden werde, da die Bestandteile dieser binären Gemische eine sehr unterschiedliche Flüchtigkeit besitzen. Die Trennkurven seien hier nicht gezeigt.

Nach den bisherigen Ergebnissen kann man somit sagen, daß Silikagel bei den Gasen Stickstoff, Methan, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Argon weniger gut zu einer analytischen Trennung geeignet ist als Aktivkohle, da es dort, wo mit Aktivkohle eine analytisch brauchbare Trennung durchzuführen ist, einen schlechteren Trenneffekt gibt und andererseits aber dort, wo eine Besserung gegenüber Aktivkohle erzielt werden kann, diese zur analytischen Anwendung nicht ausreicht. Zur präparativen Trennung Stickstoff—Argon oder zur Reinigung von Argon wäre Silikagel vorzuziehen.

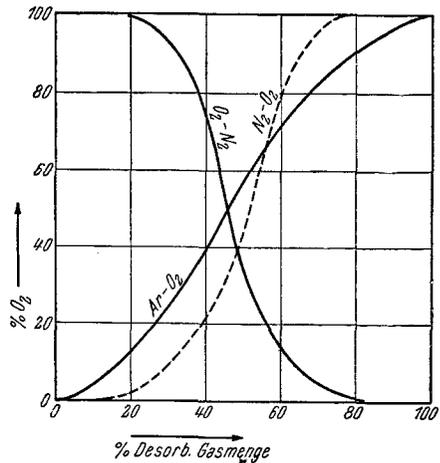


Abb. 2. Trennkurven für  $N_2-O_2$  und  $Ar-O_2$  an Silikagel —, an Aktivkohle - - - -.

#### 4. Die Trennung $C_2H_6-C_2H_4-C_2H_2-CO_2$ an Aktivkohle und Silikagel.

Wie schon aus Teil I dieser Arbeit und aus den obigen Zeilen leicht zu ersehen ist, interessiert in erster Linie die Trennung solcher Gase, deren physikalische Daten nicht allzu weit voneinander entfernt liegen. Nachdem wir nun das Verhalten der schwer kondensierbaren Gase und des Methans besprochen haben, soll nun die Gruppe Äthan—Äthylen—Acetylen und Kohlendioxyd behandelt werden, welche Gase ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen. Da die kritischen Temperaturen der Gase der 2. Gruppe um vieles höher liegen als die der 1. Gruppe, hat es natürlich keinen Zweck, die Trennung aller möglichen Gemische aus Gasen der 1. und der 2. Gruppe zu untersuchen. Wenn Methan von Äthan scharf getrennt werden kann, so gilt dies natürlich auch für

das System Stickstoff—Äthan. Zwischen den beiden Gruppen existieren nicht viele technisch wichtige Gase als Übergangsglieder. Gase, die sich den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen ähnlich verhalten, gibt es eine größere Anzahl. In unserem Falle wurde außer den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen nur noch das Kohlendioxyd in die Untersuchungen mit einbezogen.

Bei den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen und bei Kohlendioxyd ist besonders deutlich das unterschiedliche Verhalten verschiedener Adsorptionsmittel zu bemerken. Die Desorptionsreihenfolge ist an Aktivkohle:  $CO_2$ —( $C_2H_4$  +  $C_2H_2$ )— $C_2H_6$ . Äthylen und Acetylen konnten an Aktivkohle nicht

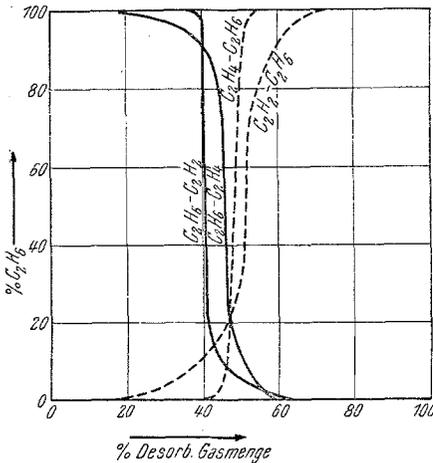


Abb. 3. Trennkurven für  $C_2H_6$ — $C_2H_2$  und  $C_2H_6$ — $C_2H_4$  an Silikagel ———, an Aktivkohle - - - - -.

getrennt werden. Die Trennkurve Äthylen—Kohlendioxyd an Aktivkohle ist vollkommen ähnlich der Trennkurve Methan—Kohlenmonoxyd an Aktivkohle (siehe Teil I der Arbeit).

An Silikagel ist die Desorptionsreihenfolge:  $C_2H_6$ —( $C_2H_4$  +  $CO_2$ )— $C_2H_2$ . Hier konnten wiederum  $C_2H_4$  und  $CO_2$  nicht getrennt werden. Der Trennfaktor für dieses Gemisch liegt außerordentlich nahe bei eins, so daß praktisch das gesamte Gas in der Zusammensetzung, in der es adsorbiert wurde, wieder desorbiert. Sehr gute Trennwirkungen erzielt man für

Äthylen—Äthan, Kohlendioxyd—Äthan und Kohlendioxyd—Äthylen an Aktivkohle und für Äthan—Äthylen, Kohlendioxyd—Acetylen und Äthylen—Acetylen an Silikagel. Die Trennkurve des Gemisches Äthylen—Acetylen an Silikagel ist nicht abgebildet, da sie der Trennkurve des Systems Äthylen—Äthan an Aktivkohle vollkommen gleich ist. In den Abb. 3 und 4 sind die Trennkurven der besprochenen Gemische an Aktivkohle und Silikagel dargestellt. Sie geben die Trennschärfe in jedem einzelnen Falle besser wieder, als dies durch eine Beschreibung möglich wäre.

Die gezeigten Trennkurven sollen keineswegs das erreichbare Maximum der Trennschärfe darstellen, sondern sie sollen nur einen Vergleich des Verhaltens verschiedener Gasmischungen unter gleichen experimentellen Bedingungen gestatten. Die Trennschärfe kann ohne Schwierigkeit so weit gesteigert werden, daß die Trennkurven der Abb. 1, 3 und 4 eine für analytische Zwecke brauchbare Steilheit erreichen.

## 5. Verbesserung der Trennschärfe.

Als Maß für die Trennschärfe wollen wir die Neigung der Wendetangente der Trennkurve ansehen, die wir im folgenden mit  $n$  bezeichnen wollen. Vorausgesetzt ist hierbei die theoretische Form der Trennkurve (Teil I der Arbeit). Es gilt dann die einfach abzuleitende Beziehung:

$$n = \frac{(\alpha - 1) 2 a}{(\alpha + 1) b \cdot \rho \cdot h \cdot d^2 \pi}$$

(Ableitung siehe am Schluß der Arbeit.)

Hierin bedeuten:

- $\alpha$  = Trennfaktor,
- $\rho$  = spezif. Gewicht des Adsorptionsmittels,
- $b$  = Gasbeladung (ccm Gas/g Adsorbens),
- $h$  = Höhe einer theoretischen Desorptionsstufe,
- $d$  = Durchmesser der Adsorbenssäule.
- $a$  = gesamte zur Trennung verwendete Gasmenge.

Wir sehen, daß die Trennschärfe dem Quadrat des Rohrdurchmessers verkehrt und der Gasmenge direkt proportional ist. Die Abhängigkeit von der Gasmenge rührt daher, daß wir bei der Darstellung der Trennkurven die desorbierte Gasmenge in Prozent der Gesamtgasmenge angeben. Je länger daher die Kohlsäule und je geringer ihr Durchmesser ist, um so schärfer ist die Trennung. Hierdurch wird allerdings der Diffusionswiderstand, den das Gas zu überwinden hat, sehr groß. Es hat sich aber gezeigt, daß es auch genügt, wenn man nur einen Teil der Kohlsäule verengt; als beste Lösung hat sich daher ein U-Rohr wie es in Abb. 5 dargestellt ist, erwiesen. Wenn man den unteren Teil des Rohres auf den halben Durchmesser verengt, steigt tatsächlich entsprechend obiger Gleichung die Trennschärfe auf das Vierfache.

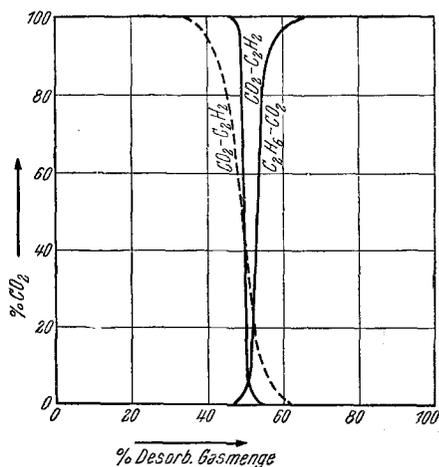


Abb. 4. Trennkurven für  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_6$  an Silikagel ———, an Aktivkohle - - - - -.

## 6. Die praktische Anwendung der Ergebnisse für die Analyse.

Man wird bei einer praktischen Anwendung des Verfahrens, je nach den zu erwartenden Bestandteilen, verschieden vorgehen. Das Desorptionsverfahren kommt natürlich in erster Linie dort in Frage, wo Edelgase

oder Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, es ist aber auch sehr gut zur Analyse solcher Gase geeignet, deren qualitative Zusammensetzung unbekannt ist, bzw. von Gasen, in denen unbekannte Bestandteile vorkommen. Es kann leicht vorkommen, daß die Desorptionsanalyse ein ganz anderes Resultat ergibt als die technische Gasanalyse, da bei der

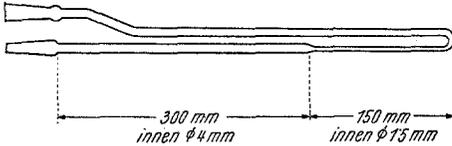


Abb. 5. U-Rohr für die Desorption mit erhöhter Trennschärfe.

letzteren unter Umständen organische Verbindungen, Dämpfe leicht flüchtiger Substanzen, Formaldehyd, Ammoniak und eine Reihe anorganischer Gase an falscher Stelle mitbestimmt werden.

Es ist zur Analyse nicht not-

wendig, daß man alle in Frage kommenden Trennkurven kennt.

Bei bekannter qualitativer Zusammensetzung sind die Anwendungsmöglichkeiten ebenfalls sehr mannigfaltig. An einem Beispiel sei erläutert, wie man z. B. die  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd

sehr elegant trennen kann. Man verwendet Silikagel als Adsorptionsmittel und führt die Trennung nach der beschriebenen Methode durch. Ist Kohlendioxyd vorhanden, so desorbiert zunächst Äthan, dann ein Gemisch Äthylen—Kohlendioxyd, dessen Durchbruch man wegen der niederen Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxyd sehr scharf feststellen kann, und zum Schluß kommt das Acetylen. Die Zusammensetzung des binären Gemisches Äthylen—Kohlendioxyd kann man gleich mittels der Wärmeleitfähigkeit ermitteln. Ist kein Kohlendioxyd vorhan-

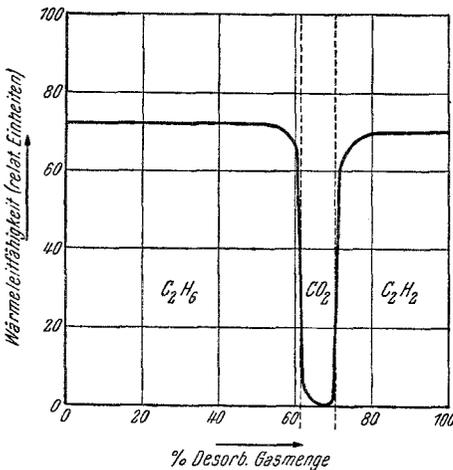


Abb. 6. Analytische Trennung  $C_2H_6$ — $C_2H_2$  mit einem Hilfszusatz von  $CO_2$ .

den, so kann man eine bekannte Menge zusetzen. Abb. 6 zeigt die Trennung Äthan—Acetylen, wobei zur Erkennung des Durchbruches 3,5 ccm Kohlendioxyd zugesetzt worden sind. In Abb. 6 ist auf der Ordinate die Wärmeleitfähigkeit aufgetragen. Die senkrechten strichlierten Linien geben die theoretische Zusammensetzung an. Die verwendete Gasmenge war 38,1 ccm, die Zusammensetzung betrug 61,2% Äthan, 29,6% Acetylen, 9,2% Kohlendioxyd.

<sup>2</sup> H. Wirth, Mh. Chem. 84, 751 (1953).

Die Trennung der  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe wurde hier untersucht, weil das Verhalten dieser Gase im allgemeinen interessierte und nicht nur um ihre analytische Trennung durch Desorption zu studieren. Die Anwendung des Desorptionsverfahrens zur analytischen Trennung der  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe in einem Arbeitsgang mit der Trennung anderer Gasbestandteile ist wohl möglich, es dürfte aber zweckmäßig sein, die  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe in einer Fraktion zu sammeln und nachher ihre Bestimmung nach einer anderen Methode durchzuführen. Eine Methode, die besonders dazu geeignet ist, die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Anschluß an die Desorptionsanalyse zu trennen, ist die fraktionierte Bromierung an Aktivkohle, worüber in einer gesonderten Arbeit<sup>2</sup> berichtet wird. Diese Methode ist bei der Untersuchung der Trennung der  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe angewandt worden, da hier die Wärmeleitfähigkeitsmethode nicht mehr gut brauchbar ist. Eine andere, schon lange bekannte Möglichkeit besteht in der Hydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wie die beschriebenen Untersuchungen zeigen, haben wir tatsächlich die Möglichkeit, eine große Zahl technisch wichtiger Gase in einem Arbeitsgang gleichzeitig mit den Kohlenwasserstoffen durch Desorption analytisch zu trennen, wobei die Kurven der vorliegenden Arbeit als Hilfsmittel dienen sollen. Vielleicht können diese Untersuchungen aber auch für die präparative oder technische Anwendung der Sorptionsmethoden Hinweise geben.

### 7. Apparatives.

Die Vakuumapparatur, die für die beschriebenen Versuche verwendet worden ist, zeigt Abb. 7. Da sie sich für die verschiedensten physikalisch-chemischen, anorganischen und analytischen Untersuchungen, bei denen eine exakte Handhabung von Gasen notwendig ist, besonders bewährt hat, soll sie genauer beschrieben werden.

Die Apparatur hat folgende Aufgaben zu erfüllen:

- a) Quantitatives Abpumpen eines unter niedrigem Druck befindlichen Gases und Sammeln über Quecksilber.
- b) Abmessen von Gasproben in einer Bürette.
- c) Aufbewahrung verschiedener Gasproben.
- d) Es soll möglich sein, (eventuell an mehreren Stellen) die entsprechenden Vorrichtungen, die dem speziellen Versuchszweck angepaßt sind, anzuschließen (z. B. Reaktionsgefäße, Kölbehen, U-Rohre für Adsorptionsversuche, Öfen für Reaktionen bei erhöhter Temperatur usw.).

Die Hauptbestandteile der Apparatur sind eine dreistufige Quecksilber-Diffusionspumpe (1) und eine Töpler-Pumpe<sup>3</sup> (2). 3 ist das Quecksilberdruckgefäß der Töpler-Pumpe, deren Betätigung durch Druck mittels Kohlendioxyd aus einer Stahlflasche erfolgt. 4 ist eine Bürette, in der das mittels der Töpler-Pumpe abgepumpte Gas aufgefangen wird. In 5, 6 und 7 können

<sup>3</sup> K. Peters, Chem. Fabrik 10, 292 (1937).

verschiedene Gasfraktionen über Quecksilber aufbewahrt werden. Die Gefäße haben zwecks Quecksilbersparnis ein gemeinsames Niveaugefäß. Ihre Zahl kann nach Bedarf auch höher gewählt werden. Der Kolben 8 kann als Vorvakuumkolben oder zur Aufbewahrung einer größeren Gasmenge dienen. Wenn nötig, kann man auch mehrere solche Kolben anbringen. 9 ist eine Zelle zur Messung der Wärmeleitfähigkeit, welche in ein Temperaturbad (meist Eis) taucht. 10 ist ein geschlossenes Quecksilbermanometer

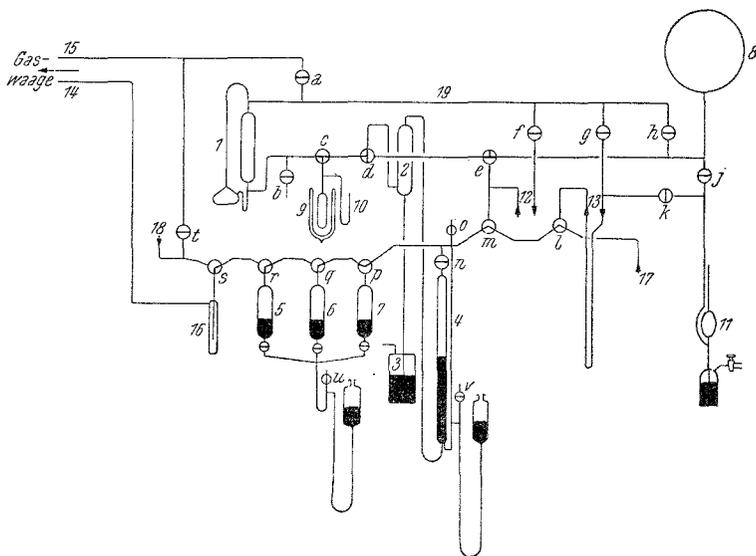


Abb. 7. Vakuumapparatur für eine exakte Handhabung von Gasen.

und 11 ist ein *McLeod*-Manometer. Bei 12 und 13 befinden sich Normalschliffpaare zum Anschluß der speziellen Versuchsanordnungen (bei 13 ist z. B. ein U-Rohr für die Desorptionsanalyse angeschlossen). Je ein Schliff der Schliffpaare führt über den Hahn *g* bzw. *f* zur Hochvakuumsleitung 19, während der zweite Schliff die Verbindung zur Bürette und zu den Gefäßen 5, 6, 7 herstellt, von welcher Seite man bei der Analyse die Gasprobe in das U-Rohr eintreten läßt. Die Abstände und die Stellung der Schlitze sind bei beiden Schliffpaaren gleich, so daß alle Zusatzteile an den Schliffpaaren 12 und 13 beliebig ausgewechselt werden können.

Das über *f* oder *g* abgesaugte Gas gelangt über *c* und *d* in die *Töpler*-Pumpe oder über *c*, *d* und *b* in den Vorvakuumkolben oder es kann über *f*, *c*, *d*, *b* und Schliffpaar 12 im Kreislauf gepumpt werden. Über *b*, wo das Vorvakuum angeschlossen ist, kann die Apparatur vor Inbetriebnahme evakuiert werden. Auf der Druckseite der Diffusionspumpe und somit in der Wärmeleitfähigkeitszelle 9 stellt sich entsprechend der Leistung der Diffusionspumpe immer ein Druck von ungefähr 10 bis 12 mm Hg ein, wodurch es möglich ist, am Meßinstrument der Wärmeleitfähigkeitsapparatur sofort mit einem Blick abzulesen, welches Gas im Moment von der Diffusionspumpe abgesaugt wird. Die Wärmeleitfähigkeitszelle gestattet es auch, Undichtigkeiten nach der bekannten Methode des Abtastens der Apparatur

mit einer Wasserstoffdüse sehr leicht zu finden. Wenn man kleine Undichtigkeiten an anderen Apparaturen zu suchen hat, braucht man diese nur bei 12 oder 13 anzuschließen und nach der bekannten Methode zu verfahren.

Über den Hahn *k* kann man Druckmessungen in einer bei 13 angeschlossenen Apparatur durchführen, über *j* kann man den Druck im Kolben *8* messen. Die Funktion der *Czako*-Hähne *p*, *q*, *r*, *m*, *l* und *n* geht aus der Zeichnung hervor; ihre Verbindungsleitung ist eine Kapillare.

Über den Hahn *s*, die Quecksilberfalle 16 und die Kapillare 14 kann ein Gas in die Gaswaage gebracht werden, über die Vakuümleitung 15 und den Hahn *a* kann es wieder quantitativ abgepumpt werden. Die direkte Verbindung *t* zwischen Hochvakuumseite und Vorratsgefäßen hat sich als zweckmäßig erwiesen. Die Bürette 4 besitzt zur bequemeren Ablesung ein Niveaurohr; der Hahn *o* gestattet auch bei kleinen Gasmengen eine Ablesung, indem man diese unter Unterdruck durchführt. Der Anschluß der Quecksilberniveaugefäße bei *u* und *v* verhindert erstens ein Eindringen von Luftblasen aus dem Gummischlauch in die Bürette bzw. in die Gefäße 5, 6 und 7, zweitens verhindert er ein ungewolltes Sinken des Quecksilbermeniskus unter eine bestimmte Höhe, was zum Eindringen von Luft führen könnte. Bei den Schliffen 17 und 18 kann die Verbindung mit verschiedenen Apparaturen oder Kolben bzw. die Zuführung von Gasproben unter Atmosphärendruck erfolgen.

Die Aufhängung der Apparatur, die von beiden Seiten bequem zugänglich ist, erfolgt auf einem Rundeisentragerüst, frei über dem Boden, wie es von *A. Klemenc* in einer Arbeit<sup>4</sup> über Einrichtungen für das Arbeiten mit Quecksilber beschrieben worden ist. Die in obigen Ausführungen beschriebene Vakuümapparatur hat sich außer bei der Desorptionsgasanalyse auch bei anderen gasanalytischen Operationen, bei der Untersuchung von Adsorptionsvorgängen, Vorgängen in elektrischen Gasentladungen, heterogenen Gasreaktionen usw. bewährt.

#### *Ableitung der Gleichung auf S. 745.*

Der Trennfaktor  $\alpha$  ist wie folgt definiert<sup>1</sup>:

$$\alpha = \frac{x'_a/x'_b}{x_a/x_b}; \quad (1)$$

hierin bedeuten  $x_a$  und  $x_b$  die Molenbrüche der Stoffe *a* und *b*, die gestrichelten Symbole beziehen sich auf die Gasphase, die anderen auf die adsorbierte Phase.

Die Neigung der Wendetangente an die Trennkurve ist gleich

$$n = \frac{x'_a - x_a}{\Delta a}; \quad (2)$$

$\Delta a$  ist die auf einer Kohleschicht der Höhe *h* adsorbierte Gasmenge in Prozent der Gesamtgasmenge.

*h* ist die Höhe einer theoretischen Desorptionsstufe

$$\Delta a = \frac{b \cdot \frac{d^2\pi}{4} \cdot h \cdot \rho}{a}. \quad (3)$$

<sup>4</sup> *A. Klemenc*, Z. Elektrochem. 44, 243 (1938).

Im Wendepunkt:  $x_a = 0,5$ .

$$x_b = 1 - x_a,$$

$$x_b' = 1 - x_a',$$

daher gilt:

$$\alpha = \frac{x_a'/(1-x_a')}{x_a/1-x_a} = \frac{x_a'(1-0,5)}{0,5(1-x_a')} = \frac{0,5 x_a'}{0,5 - 0,5 x_a'},$$

$$\alpha = x_a'(1 + \alpha),$$

$$x_a' - x_a = \frac{\alpha}{1 + \alpha} - 0,5 = 0,5 \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}. \quad (4)$$

Setzen wir Gl. (3) und (4) in (2) ein, so erhalten wir:

$$n = \frac{(\alpha - 1) 2 \alpha}{(\alpha + 1) b \cdot h \cdot q \cdot d^2 \pi}.$$

Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* danke ich ganz besonders für seine Unterstützung und das Interesse, das er dieser Arbeit zukommen ließ.

Für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit danke ich der Reuttener Textilwerke A. G., Herrn Dr. *Robert Thyll* und Herrn Direktor *Franz Kaniak*.

Der *van't Hoff*-Stiftung in Amsterdam bin ich für die Gewährung von Mitteln zur Anschaffung von Geräten zu vielem Dank verpflichtet.