

## Die Bestimmung der verzweigten Isomeren in Gemischen der Paraffin-Kohlenwasserstoffe

Von Dr. ULRICH VON WEBER, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H. Karlsruhe

Eingeg. 2. August 1939

Die Bestimmung verzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe erlangte praktisches Interesse, als die Abhängigkeit der motorischen Eignung in ihrer wichtigsten Größe, der Klopfestigkeit, von der Konstitution isomerer Stoffe erkannt war. Die Ergebnisse vergleichender motorischer Wertungen, die an einer größeren Anzahl von Paraffinkörpern gewonnen wurden, lassen sich zu der Regel verallgemeinern, daß die Neigung zum Klopfen um so größer ist, je länger im Molekül die durch Verzweigungen nicht gestörte Kette der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ist<sup>1)</sup>. An dieser Regel sind drei Einflüsse der Konstitution beteiligt: die Molekülgröße, der Verzweigungsgrad und die Lage der Verzweigungsstellen im Molekül. Der dritte Faktor kann bei Vielstoffgemischen näherungsweise als konstant behandelt werden. Die Umkehr der Regel gibt dann eine erste Möglichkeit, durch motorische Prüfung den Gehalt der Verzweigungen in einer Paraffinfraktion zu messen: Vergleicht man ihre Oktanzahl mit der eines Gemisches von unverzweigten Paraffinen des gleichen mittleren Molgewichts — eine bequeme präparative Darstellung der Normalparaffine wird weiter unten beschrieben —, so kann die Differenz als ungefähres Maß für den Gehalt an Verzweigungen dienen. Insoweit fertige technische Produkte auf ihre Eignung als Treibmittel zu prüfen sind, besteht wenig Anlaß, über die Oktanzahl hinaus zu abgeleiteten Größen, die den chemischen Aufbau charakterisieren, fortzuschreiten. Diese Größen gewinnen aber selbständigen Wert bei allen jenen Verfahren, die Kohlenwasserstoffe nicht als Treibmittel, sondern mit zunehmender Wichtigkeit als Ausgangsstoffe chemischer Umwandlungen, wie Oxydationen, Halogenierungen und Polymerisation, benutzen. Bei Forschungsarbeiten, die auf die qualitative Verbesserung der Synthesen und Stoffveredelungen zielen, will man nicht nur über die Oktanzahlen, sondern über die chemische Zusammensetzung Bescheid wissen. Hierbei kommt es vielfach darauf an, kleine Änderungen im Gehalt zu bemerken, die durch die indirekte Ableitung aus der motorischen Prüfung nicht mehr erfaßt werden, sondern nach einer direkteren und empfindlicheren Analyse verlangen. Dazu kommt, daß jede motorische Prüfung eine Menge des Probestoffes erfordert und zerstört, wie sie aus Arbeiten, die im Laboratoriumsstadium stecken, nur selten bereitgestellt werden kann; andererseits erwächst aus dieser Sachlage die Forderung, die Analysenverfahren für kleine Substanzmengen auszuarbeiten.

Zu unterscheiden ist zwischen Gemischen weniger Komponenten und zwischen Vielstoffgemischen. Für den ersten Fall, den man bei niedrig siedenden Paraffinfraktionen mit Einschluß der Hexane und gelegentlich bei solchen Produkten, die aus größeren Bausteinen synthetisiert werden, erwarten darf, scheint sich unter den vorgeschlagenen Methoden namentlich für qualitative Zwecke die Ramananalyse zu bewähren, die einzelne Stoffindividuen

erkennen läßt<sup>2)</sup>. Die hier mitzuteilenden zwei Verfahren sind dagegen zur summarischen quantitativen Analyse von Vielstoffgemischen geeignet.

In Paraffinfraktionen aus natürlichem Erdöl fand sich, soweit planmäßige Untersuchungen vorliegen<sup>3)</sup>, ein großer Teil der möglichen Isomeren. Man darf allgemein als wahrscheinlich annehmen, daß Verzweigung, insoweit sie überhaupt vorkommt, sich auf einen größeren Teil der möglichen Konfigurationen verteilt<sup>4)</sup>. In einem hydrierten Kogasin fand ich nach der unter III beschriebenen Methode in der Fraktion der Hexane 0,15, der Heptane 0,20, der Oktane 0,27, der Nonane 0,35 und der Dekane 0,40 „Verzweigungszahl“, also eine gleichmäßige Zunahme der verzweigten Moleküle mit dem Molgewicht. Daraus ergibt sich als vorläufige Arbeitshypothese über die Verteilung der Isomeren, daß in der Fischer-Tropschschen Synthese für jedes neu angebaute Kettenglied gleiche Wahrscheinlichkeit der Verzweigung besteht. Daraus folgt ihre gleichmäßige Verteilung auf die möglichen Isomeren, jedoch mit der Einschränkung, daß sich über die Bevorzugung tertiärer oder quartärer Konfigurationen nichts aussagen läßt.

### Destillationsanalyse.

Die Paraffine zeigen in den Siedediagrammen ihrer Mischungen keine Extrema und lassen sich deshalb durch Destillation trennen. Auch bei kleinen Unterschieden in den Siedepunkten gewinnt man durch Fraktionierung, die im Prinzip beliebig weit getrieben werden kann, schließlich Fraktionen, die den Kriterien für reine Stoffe genügen und auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte) mit Stoffen identifiziert werden können, deren Konstitution durch die Synthese sichergestellt ist. Die Schwierigkeiten, eine Gesamtbilanz zu bekommen, wachsen aber bei höheren Molgewichten rasch ins praktisch Unmögliche. Dagegen läßt sich für den ganzen Siedebereich der Leichtkraftstoffe (bis 220°) bei Produkten, die wie das Kogasin verhältnismäßig arm an Verzweigten sind, eine Destillationsanalyse durchführen, die jede Isomerengruppe in das Normalparaffin und die Gesamtmenge der Verzweigten zerlegt. Die Trennung beruht darauf, daß alle Verzweigten einen um mindestens 5° niedrigeren Siedepunkt als das Normalparaffin haben und daß nur einzelne Hochverzweigte in den Siedebereich des um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe ärmeren Normalparaffins fallen.

Wenn die Raoult'sche Beziehung erfüllt ist, kann man aus dem relativen Unterschied der Dampfdrucke der reinen Komponenten die theoretische Bodenzahl, die eine gewünschte Anreicherung ergibt, nach einer einfachen expliziten Formel berechnen, die H. A. Beatty und G. Calin-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. J. Goubeau, Über die Verwendung des Ramaneffekts zur Analyse organischer Gemische, diese Ztschr. 51, 11 [1938]; 52, 541 [1939].

<sup>2)</sup> J. H. Bruun, M. M. Hicks-Bruun u. W. B. Faulconer, Isolation of pure isomeric Hexanes from Natural Gas, J. Amer. chem. Soc. 59, 2355 [1937]; daneben über die Auffindung von Einzelstoffen zahlreiche Literaturangaben, die jedoch keinen Anspruch auf vollständige Bilanz des untersuchten Produkts erheben.

<sup>3)</sup> Über die Frage der Einstellung thermodynamischer Gleichgewichte siehe: G. R. Schultze, Beiträge der physikalischen Chemie zur Kenntnis der geologischen Umwandlungsprozesse des Erdöls, Öl u. Kohle 18, 733 [1937]. Über die thermodynamische Stabilität isomerer Paraffine nebeneinander siehe: G. S. Parks u. H. M. Huffman, The free Energies of some organic compounds. The Chemical Catalog Co. New York 1932.

<sup>4)</sup> W. G. Lovell u. J. M. Campbell, Molecular Structure of Hydrocarbons and Engine Knock, Chem. Reviews 22, 159 [1938]; daselbst weitere Literatur.

gaert<sup>5)</sup> angegeben haben. Aus den Siedepunkten des Normalparaffins und des höchst siedenden Isomeren ergibt sich für Heptane bei der Siedetemperatur ein relativer Unterschied der Dampfdrucke wie 1,14:1 und ähnlich in den anderen Gruppen. Um in einem Arbeitsgang zum Ziel zu kommen, muß man mit der Wirksamkeit von 30—40 theoretischen Böden fraktionieren. Hier sei eine für 2—5 l Blasenfüllung bestimmte Anlage beschrieben, die mit einfachen Mitteln ungestörtes Arbeiten ohne Aufsicht für die unvermeidlich lange Destillationsdauer sichert.

Die Destillationsblase wurde im Stockwerk unter dem Arbeitsraum aufgestellt, die Austauschsäule durch ein Loch in der Decke geführt und in der Länge so bemessen, daß der Destillierkopf im Arbeitsraum sich in bequemer Höhe befand. Trotz der Abmessungen von 4,2 m Länge und 30 mm Innendurchmesser konnte als Werkstoff (Glas behaltem werden; die Last wurde durch eine Schemelplatte

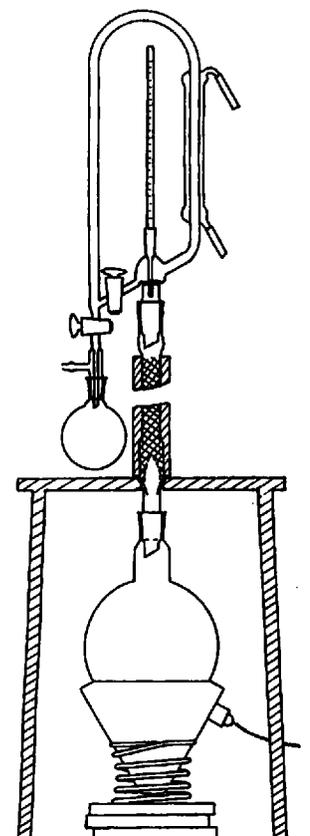


Abb. 1. Fraktionierkolonne für 2—5 l.

abgestützt, in deren Durchbohrung die Austauschsäule mit einem Wulst aufsteht. Die Destillierblase sitzt in einem kegelförmigen, elektrischen Heiztrichter und wird durch eine Drahtfeder in den Endschliff der Austauschsäule angehoben. Das Bodensieb, das den Durchlaß nicht vermindern darf, ist in der Erweiterung des Wulstes untergebracht; darüber sind Raschig-Ringe 4 x 4 mm eingefüllt. Die Wirkung der Füllkörper wurde an dem Stoffpaar  $\beta$ -Amylalkohol—iso-Amylalkohol gemessen und als wirksame Höhe eines theoretischen Bodens 80 mm festgestellt, nahezu unabhängig von der Dampfgeschwindigkeit, für die ganze Säule also etwas über 50 theoretische Böden. Um im Betrieb die oben geforderte Wirkung hervor-zubringen, muß man erstens die Blasenfüllung so groß wählen, daß die zu trennenden Fraktionen größer sind als die im Austauscher zirkulierende Stoffmenge, zweitens mit hohem Rücklaufverhältnis 1:30 bis 1:50 destillieren und drittens Störungen fernhalten. Da nach einer Unterbrechung mehrere Stunden vergehen, bis der erste Dampf im Destillierkopf erscheint, und noch einige Stunden, bis die Verteilung der Konzentration schwer zu trennender Stoffe längs der Säule Endwerte annimmt, arbeitet eine Anlage dieser Höhe nur rationell, wenn sie über Nacht, also längere Zeit, ohne Aufsicht betrieben werden kann. Diese Forderungen lassen sich erfüllen, wenn man nicht am absteigenden Kühler kondensiert, sondern den aus dem Austauscher strömenden Dampf in einem Rückflußkühler ganz niederschlägt und den für das Destillat bestimmten kleinen Bruchteil aus dem Kondensat mit mechanischer Regulierung abzweigt<sup>6)</sup>. Die in Abb. 1 wiedergegebene Form des Destillierkopfes hat sich im Betrieb bei Normaldruck und vermindertem Druck bewährt. Aus dem senkrechten Rückflußkühler fließt das Kondensat durch die Überlaufrinne und den Tropfenzähler der Schliffverbindung in den Austauscher zurück. Das Destillat wird durch einen Regulierhahn aus der Überlaufrinne abgezweigt. Das obere Ende des Kühlers ist durch ein Rohr mit dem Abfluß des Regulierhahns verbunden und führt über einen Absperrhahn zur Vorlagekugel, so daß im Vakuum destilliert und die Vorlage ohne Störung des Vakuums ausgewechselt werden kann. Die Festigkeit der geschlossenen Form erlaubt, den Destillierkopf samt der Vorlage

<sup>5)</sup> Kann das Verhältnis der Dampfdrucke der zwei reinen Komponenten  $P_1/P_2 = R$  als konstant angenommen werden, so ist die Zahl der theoretischen Böden  $n$ , die von der Konzentration in Molenbrüchen  $x_n$  auf  $x_0$  anreichert, gegeben durch:

$$n = \frac{\log \frac{x_0(1-x_n)}{x_n(1-x_0)}}{\log R}$$

Ableitung bei H. A. Beatty u. G. Calingaert, Vapor-Liquid Equilibrium of Hydrocarbon Mixtures, Ind. Engng. Chem. 26, 507 [1934].

<sup>6)</sup> Siehe E. Jantzen: Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen. Verlag Chemie, Berlin 1932.

freitragend im Schliff aufzusetzen. Als Wärmeschutz für den Austauscher bewährte sich eine Verschalung aus Glasgips, dessen kleine Wärmeübergangszahl schon bei 25 mm Wandstärke erlaubt, bis zu 150° Siedetemperatur zu destillieren. Bei höheren Temperaturen wurde der Wärmeabfluß durch eine Heizung kompensiert, die unter der Verschalung auf dem Rohr des Austauschers aufgebracht ist<sup>7)</sup>.

Um nur angenähert in unreine Normalparaffine und isomerenreiche Zwischenfraktionen zu zerlegen, kann man sich ähnlich konstruierter kleinerer Fraktioniersäulen von 1,2 m Höhe und der Wirkung von 15 theoretischen Böden bedienen<sup>8)</sup>. Für Mengen unter 100 g eignet sich die Spiralkolonne mit Vakuummantel von Jantzen.

Tabelle 1. Fraktionierung eines von Olefinen befreiten Kogasins in einer 4,2 m-Füllkörperkolonne. Die Siedepunkte sind im Siedepunktapparat gemessen (s. w. u.).

Fraktion	Menge in g	Siedepunkt $t_{s, n}$	Dichte $d_4^{20}$
8	105	119,1°	0,7041
9	102	126,3°	0,7024
10	190	126,0°	0,7023
11	175	126,0°	0,7024
12	112	126,0°	0,7022
13	128	126,0°	0,7024
14	80	126,0°	0,7037
15	67	127,4°	0,7062
16	46	141,2°	0,7196
17	76	143,5°	0,7197
18	105	143,9°	0,7196
19	87	146,3°	0,7196
20	58	151,3°	0,7176
21	107	151,3°	0,7176
22	158	151,3°	0,7176
23	103	151,4°	0,7181

Bei der Ausführung der Destillation kann man schematisch vorgehen, indem man nach Maßgabe der Übergangstemperatur in Normalparaffin- und Zwischenfraktionen zerlegt. In Tabelle 1 ist ein Abschnitt aus dem Protokoll einer Destillation wiedergegeben, bei der, um den Gang der Trennung zu zeigen, in viele kleine Fraktionen aufgeteilt wurde. Die Fraktionen 10—13 ergaben zusammen ein n-Oktanpräparat, das sich auf Grund des Schmelzpunktes und der Abkühlungskurve beim Gefrieren als rein erwies; ebenso ergaben 20—22 ein reines n-Nonan. Die Fraktionen 9, 14, 15 und 23 sind in der Bilanz zu den Normalparaffinen zu zählen. Dagegen ist aus dem Gang der Siedepunkte und der Dichten ersichtlich, daß 16—19 nicht die Übergangsfractionen vom n-Oktan zum n-Nonan darstellen, sondern fast nur isomere Nonane enthalten. Das gleiche lehren genaue Messungen des Molekulargewichtes, dessen rationelle Auswertung jedoch erst in dem nachfolgenden Zusammenhang besprochen werden soll. In dem in Tabelle 1 wiedergegebenen Fall kann das Mengenverhältnis n-Oktan : isomere Nonane : n-Nonan wie 53:20:27 in Prozenten ihrer Summe geschätzt werden.

#### Messung der Verzweigungszahl<sup>9)</sup>.

Die Destillationsanalyse sagt nur über die Menge, nicht über die Art der Isomeren aus. Da die Klopffestigkeit der isomeren Stoffe im Durchschnitt um so größer ist, je stärker die Verzweigung, kann es zweckmäßig sein, bei einer Analyse, die auf die Einzelstoffe verzichten muß, nicht auf die Menge der Isomeren, sondern auf die der Verzweigungen zu zielen. Als Verzweigungszahl  $Z$  sei deshalb der Molenbruch der Verzweigungen definiert. Beispielsweise hat n-Heptan  $Z = 0$ , 2,4,4-Tri-methyl-pentan  $Z = 3$ , ein Gemisch von je 50 Mol.-% der beiden Stoffe  $Z = 1,5$ . Die Angabe im Molenverhältnis, die aussagt, wie viele Verzweigungen im Durchschnitt in einem beliebigen Gemisch auf ein Molekül fallen, ist chemisch anschaulich und entspricht dem praktisch einzuschlagenden Verfahren, in dem mit Molenbrüchen zu rechnen ist.

Gesucht wird eine meßbare Größe, zu der jede Verzweigung denselben Beitrag liefert. Die günstigste Erwar-

<sup>7)</sup> Die Vorschrift, daß man eine Schutzheizung auch nach innen gegen das Rohr des Austauschers isolieren müsse, gilt für Wärmemäntel mit zwangsgeregelter Temperatur, z. B. mit Umlauf von Thermostatöl, aber nicht für elektrische Schutzheizungen.

<sup>8)</sup> Die Apparate wurden von der Firma Bender & Hobein in Karlsruhe gebaut. <sup>9)</sup> Vgl. diese Ztschr. 51, 190 [1938], vorläufige Mitteilung.

tung schienen die Untersuchungen der Molekülspektren zu bieten; sie hat sich bis jetzt nicht erfüllt, insofern noch keine charakteristische Eigenschaft der Spektren gefunden wurde, die allgemein der tertiären oder der quartären Konfiguration zukäme<sup>10)</sup>. Daß eine chemische Reaktion, wie die des Antimonpentachlorids für ternären Wasserstoff<sup>11)</sup>, analytisch genügend brauchbar gemacht werden könnte, ist unwahrscheinlich. Die hier ausgearbeitete Methode fußt auf einer physikalischen Eigenschaft zunächst der reinen Stoffe, die mit der Verzweigung — im Einzelfall zwar stark streuend, aber bei der Summierung über viele Stoffe zuverlässig — parallel geht, nämlich der seit langem bekannten Erfahrung, daß die Verzweigung den Siedepunkt gegenüber dem isomeren Normalparaffin erniedrigt. Die quantitative Beziehung ist aus Tabelle 2 zu entnehmen, in der die Mittelwerte der Erniedrigung des Siedepunktes für alle in der Literatur beschriebenen Paraffine<sup>12)</sup> nach Isomerengruppen gesondert für die Verzweigungszahlen 1, 2, 3 und 4 zusammengestellt sind. Die jeweilige Zahl der Stoffe ist in runden Klammern beigegeben; in eckigen Klammern steht die Zahl der möglichen Isomeren; der eingeklammerte Gradwert des bei Zimmertemperatur gasförmigen 2,2-Dimethylpropane wurde nicht berücksichtigt. Bei den Nonanen und Dekanen nimmt nicht nur der relative Anteil der bekannten Stoffe, sondern auch die Zuverlässigkeit ihrer physikalischen Daten stark ab. Die Tabelle lehrt nun, daß die Erniedrigung des Siedepunktes in allen Molgewichtsklassen besteht und annähernd den gleichen Betrag erreicht. Er ist bei den zweifach verzweigten Stoffen ziemlich genau doppelt so groß wie bei den einfach verzweigten und steigt mit der Verzweigung weiter an, allerdings nicht auf das Drei- und Vierfache, sondern nur etwa um die halben Beträge. Als Mittelwert kann  $-7^{\circ}$  pro Einheit der Verzweigung vereinfachend für alle Isomerengruppen angesetzt werden.

Tabelle 2.  
Mittlere Depression der Siedepunkte der reinen Stoffe in Abhängigkeit von der Verzweigungszahl.

	Verzweigungszahl			
	1	2	3	4
Pentane (3) [3]	-8,1 <sup>o</sup> (1)	[-26,6 <sup>o</sup> ] (1)	—	—
Hexane (5) [5]	-7,1 <sup>o</sup> (2)	-14,9 <sup>o</sup> (2)	—	—
Heptane (9) [9]	-6,8 <sup>o</sup> (3)	-14,6 <sup>o</sup> (4)	-17,6 <sup>o</sup> (1)	—
Oktane (18) [18]	-7,3 <sup>o</sup> (4)	-13,8 <sup>o</sup> (8)	-16,3 <sup>o</sup> (4)	-20,1 <sup>o</sup> (1)
Nonane (16) [35]	-8,7 <sup>o</sup> (5)	-14,0 <sup>o</sup> (6)	-18,8 <sup>o</sup> (3)	-28,4 <sup>o</sup> (1)
Dekane (17) [75]	-9,6 <sup>o</sup> (5)	-15,0 <sup>o</sup> (6)	-20,7 <sup>o</sup> (3)	-19,3 <sup>o</sup> (2)
	-7,7 <sup>o</sup> (20)	-14,3 <sup>o</sup> (26)	-18,3 <sup>o</sup> (11)	-21,8 <sup>o</sup> (4)

Die analytische Auswertung der Regelmäßigkeit des Siedepunktes der reinen Stoffe an ihren Gemischen stützt sich auf die weitere Erfahrung, daß die Paraffine unterein-

ander ideale Lösungen bilden, so daß der Gesamt-Dampfdruck nach dem Raoult'schen Gesetz gleich ist der Summe aus den Produkten der Dampfdrucke der Komponenten mal ihren Konzentrationen in Molenbrüchen. Die Beziehung ist zwar nur an einigen Zweistoffsystemen von Paraffinen geprüft worden, darunter aber auch an solchen, die eine hochverzweigte Komponente enthalten<sup>13)</sup>, und darf angesichts der Gleichförmigkeit der physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch der Verdampfungswärmen und der *van der Waals*'schen Koeffizienten, die bei Paraffinen stets gefunden wurde<sup>14)</sup>, für alle Mischungen als gültig angenommen werden. Nun müssen praktisch die bei gegebenem Druck gemessenen Siedetemperaturen ausgewertet werden. Ihre gegen den Molenbruch aufgetragenen Kurven sind bei Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes gegenüber den geradlinig interpolierten Werten um so mehr parabolisch durchgebogen, je weiter die Komponenten im Siedepunkt auseinanderliegen<sup>15)</sup>. Daraus folgt, daß man den Siedepunkt um so zuverlässiger auswerten kann, je kleiner die Siedepunkte der zu untersuchenden Fraktionen sind und je gleichmäßiger in einem gegebenen Siedepunktintervall sich die Komponenten verteilen. Jede Vergrößerung des Moleküls um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe erhöht den Siedepunkt um einen Betrag, für den die Differenz im Siedepunkt zweier aufeinanderfolgender Normalparaffine einzusetzen ist; deshalb muß man die Anteile der verschiedenen Molekülgrößen genau kennen. Nun können enge Siedefraktionen praktisch nur zwei Molekülgrößen enthalten, so daß deren Molverhältnis aus einer Messung des Molgewichtes der Fraktionen zu gewinnen ist.

Diese Überlegungen führen zu der folgenden praktischen Vorschrift zur Messung der Verzweigungszahl: Man unterwirft das zu prüfende Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen einer fraktionierten Destillation, die mindestens in einer Säule von 10 theoretischen Böden und mit einem Rücklaufverhältnis 1:10 auszuführen ist. Vor der Abnahme des ersten Destillats entfernt man durch Sieden am Rückfluß die gasförmigen Stoffe. Die Fraktionen schneidet man ab bei Übergangstemperaturen, die 5<sup>o</sup> oberhalb der Siedepunkte der Normalparaffine liegen, also bei 41, 74, 103, 131, 156, 175 und 200<sup>o</sup>. Jede Fraktion n soll mindestens 10 cm<sup>3</sup> enthalten. Man mißt ihre Menge G<sub>n</sub>, ihr Molgewicht M<sub>n</sub> und ihren Siedepunkt K<sub>p,n</sub>. Zur Auswertung bedient man sich eines Diagramms, in dem die Temperaturen auf der Abszisse gegen die Molgewichte auf der Ordinate aufgetragen sind; die den Siedepunkten und Molgewichten der Normalparaffine entsprechenden Punkte: 36,0; 72,1 — 86,1; 68,8 — 98,4; 100,1 — 125,6; 114,1 — 150,7; 128,2 — 173,8; 142,2 — 195,8; 156,2<sup>16)</sup> verbindet man in der Reihenfolge ihrer Nachbarschaft geradlinig zu einem Streckenzug, der die — virtuelle — Nullkurve darstellt. Man findet die Verzweigungszahl Z<sub>n</sub> der einzelnen Fraktion, indem man ihren Siedepunkt K<sub>p,n</sub> von der Temperatur T<sub>o</sub> abzieht, die zu dem Molgewicht M<sub>n</sub> auf der Nullkurve gehört, und die gefundene Differenz durch 7,0 dividiert.

$$Z_n = \frac{T_o - K_{p,n}}{7,0}$$

Die Verzweigungszahl des gesamten Destillats wird durch Summierung der Fraktionen berechnet:

$$Z = \frac{\sum Z_n G_n}{\sum M_n / \sum G_n}$$

Gemische mit kleiner Verzweigungszahl kann man mit Gewinn an Genauigkeit zunächst nach dem unter II. beschriebenen

<sup>10)</sup> Siehe auch: F. W. Rose jr., Die Adsorptionsindizes von 55 Kohlenwasserstoffen im Infrarot (1—2 μ) in bezug auf die quantitative Ermittlung der strukturellen Atomgruppierungen. I. Res. nat. Bur. Standards 20, 125 [1938]; zitiert nach Chem. Ztbl. 1939, I, 3150.

<sup>11)</sup> A. Schaarschmidt, Eine Methode zum Nachweis und zur Abtrennung von Kohlenwasserstoffen mit verzweigten Ketten aus natürlichen oder künstlichen Kohlenwasserstoffgemischen, diese Ztschr. 44, 474 [1931]; A. Schaarschmidt u. M. Marder, Über die Reaktionsfähigkeit von aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen, ebenda 46, 151 [1933].

<sup>12)</sup> Siehe: G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, I. Reinhold Publishing Corporation, New-York 1939; dort vollständige Literaturzusammenstellung bis November 1938.

<sup>13)</sup> H. A. Beatty und G. Calingaert, I. c.

<sup>14)</sup> Siehe z. B. G. Edgar und G. Calingaert, The Preparation and Properties of the isomeric Heptanes, J. Amer. chem. Soc. 51, 1483, 1540 [1929].

<sup>15)</sup> Siehe H. W. B. Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre II. Braunschweig 1904.

<sup>16)</sup> Als Siedepunkt der Normalparaffine wurden die von G. Egloff, I. c., als wahrscheinlichste empfohlenen Werte angenommen.

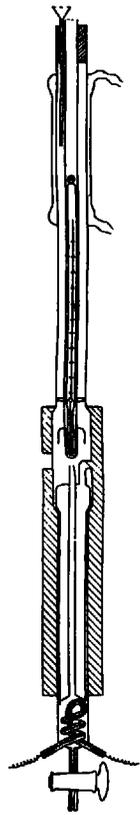


Abb. 2. Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes für 10 cm<sup>3</sup>.

Destillationsverfahren zerlegen und die Messung auf die Zwischenfraktionen beschränken.

Um die Verzweigungszahl  $Z_n$  der Einzelfraktion auf  $\pm 0,1$  zu messen, muß das Molgewicht  $M_n$  auf  $\pm 0,3$  Einheiten bestimmt werden. Für diese Genauigkeit wurde eine besondere Methode ausgearbeitet und bereits früher veröffentlicht<sup>17)</sup>. Seitdem hat sich die Genauigkeit und Zuverlässigkeit noch verbessern lassen, worüber gesondert berichtet werden soll.

Die Messung des Siedepunktes ist, da es sich um Lösungen mehrerer Stoffe handelt, nach dem Prinzip der Cottrellschen Pumpe auszuführen, in der ein Gemisch der flüssigen und der dampfförmigen Phase durch ein Steigrohr gegen das Thermometerneß sprüht und als Kondensat in den Siedevorrat zurückfließt. Die gebräuchlichsten Formen<sup>18)</sup> sind für größere Flüssigkeitsvolumina gebaut und dürften bei höheren Siedetemperaturen stark an Genauigkeit verlieren. Deshalb wurde der in der Abb. 2 gezeigte Siedeapparat konstruiert, der schon mit 10 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit auch bei höheren Temperaturen gute Resultate gibt. In den unteren Teil des 20 mm weiten Siederohres ist eine Glasschlange eingeschmolzen, die mit angesinterter Glasstaub bedeckt ist und eine Wendel aus Heizdraht enthält. Da die Heizquelle ganz innerhalb der Siedeflüssigkeit liegt, wird die

<sup>17)</sup> Genaue Bestimmung des Molgewichtes nach dem Prinzip der Gasverdrängung, diese Ztschr. 52, 34 [1939].

<sup>18)</sup> Siehe die Arbeiten von F. G. Cottrell, J. Amer. chem. Soc. 41, 721 [1919], E. W. Washburn u. J. W. Read, ebenda, 41, 729 [1919], Davis, J. chem. Educat. 10, 47 [1933], W. Swietoslawski: Ebulliometrie 1937.

Geschwindigkeit der Verdampfung reproduzierbar durch die Stromleistung festgelegt. Das Sprührohr ist von einem Hohlkörper umgeben, der gegen die Wand des Siederohrs einen Ringspalt offen läßt, in dem das Kondensat zurückfließt. Die Thermometerkugel ist mit etwas Quecksilber in ein Schutzrohr eingebettet, das durch eine Glashaube die weiter oben kondensierende Flüssigkeit vom Thermometerneß fernhält. Der Quecksilberfaden taucht in seiner ganzen Länge in den Siededampf, so daß die Fadenkorrektur, die bei höheren Temperaturen groß und ungenau ist, vermieden wird.

Als Kriterium dessen, daß eine Methode reproduzierbar ist und die Temperatur des Siedegleichgewichtes verwirklicht, muß die Konstanz der Ablesung bei Änderung der Verdampfungsgeschwindigkeit gelten. Der Apparat wurde bis 306° geprüft und zeigte in allen Temperaturbereichen, daß die gegen die Heizleistung aufgetragene Charakteristik des Siedepunktes einen ausgedehnten waagrechten Teil besitzt.

Zur Umrechnung des Siedepunktes auf normalen Barometerstand genügt für die Gemische der Kohlenwasserstoffe die aus der Pictet-Trountonschen Regel abgeleitete Faustregel, daß der beobachteten, in Grad Kelvin umgerechneten Siedetemperatur ebenso viele Promille positiv zuzuzählen sind, wie der Barometerstand in Prozenten negativ vom Normalwert abweicht.

Da die Olefine einerseits von den Paraffinen abgetrennt<sup>19)</sup> und andererseits unter Bewahrung des Kohlenstoffgerüsts hydriert werden können, ist das Verfahren zur Bestimmung der Verzweigungszahl auch auf Olefine und ihre Gemische mit Paraffinen anwendbar. Der Vergleich mit der Prüfung der Klopffestigkeit soll in anderem Zusammenhang behandelt werden.

Für die Arbeit standen Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Reichsstelle für Wirtschaftsausbau zur Verfügung. Herrn Prof. Dr. L. Ebert in Karlsruhe möchte ich für seine Hilfsbereitschaft besonders danken. [A. 61.]

<sup>19)</sup> Siehe z. B. in H. Tropach und H. Koch, Über das synthetische Benzin aus Wassergas, Brennstoff-Chem. 10, 337 [1929].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft.

Sitzung der Kommission für tropische Böden am 27. Juni 1939 in Berlin.

Dr. H. Greene, Wad Medani, Sudan: „Böden der Äquatorialprovinz des anglo-ägyptischen Sudans.“

Die Böden dieses Gebietes lassen sich in zwei Catenas einteilen, d. h. in Gruppen, die aus ähnlichem Muttergestein entstanden sind, aber je nach Höhe der zwischen 400 und 1200 mm schwankenden Niederschläge zu verschiedenen Böden geworden sind.

Auf einen Streifen gut wasserführenden, fruchtbaren Boden an der Sudan-Kongo-Grenze folgt im Norden ein weites Gebiet mit an der Oberfläche erodierten Eisenortsteinböden, z. T. auch Skelettböden. Maßgebend für die Höhe der Erträge ist fast überall die Wasserversorgung.

Bei der analytischen Untersuchung der Böden erwies sich als besonders kennzeichnend die Bestimmung des Verhältnisses  $SiO_2 : (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2)$ . Die sich so ergebende Anordnung der Böden stand in Übereinstimmung mit den Unterschieden der natürlichen Vegetation.

### Internationale Bodenkundliche Gesellschaft

#### 1. Kommission

Bangor, N.-Wales, vom 17. bis 19. Juli 1939.

G. W. Robinson, Bangor: „Bemerkungen über die Trennung von Fraktionen durch Absieben bei der mechanischen Analyse.“

Um zu vermeiden, daß beim feuchten Absieben größere Beträge von Feinsand durch Oberflächenspannung auf dem Sieb zurückgehalten werden, wird vorgeschlagen, den auf dem 0,2-mm-Sieb nach dem feuchten Absieben verbleibenden Rückstand zu trocknen und das dann noch durch das Sieb gehende Material dem Feinsand zuzurechnen.

E. G. Richardson, Newcastle-on-Tyne: „Die mechanische Analyse der Tonfraktionen.“

Um die photoelektrische Bestimmung der Teilchen von 2–0,5  $\mu$  zu verbessern, wird die Anwendung der Zentrifugation zwecks Erhöhung der Absitzgeschwindigkeit sowie die Benutzung von Licht kleiner Wellenlänge zwecks Vermeidung der Streuung empfohlen.

E. W. Russel, Rothamsted: „Die Möglichkeit der Unterteilung der Tonfraktion.“

Der Ton von geringerer Teilchengröße als 2  $\mu$  wird in der Weise erhalten, daß die Proben aus dem Absitzzylinder aus einer Tiefe von 2 cm Abstand von der Oberfläche entnommen werden. Die Menge des Tones mit einem Teilchendurchmesser kleiner als 0,34  $\mu$  ließ sich auf diese Weise mit einer Genauigkeit von 2–3% bestimmen.

G. Aubert, Algier: „Die Benutzung der Citratmethode bei der mechanischen Analyse von Kalkböden.“

Es wird empfohlen, die Dispersion derartiger Böden mit Ammoniak erst nach Entfernung des austauschfähigen Calciums durch Waschen mit  $\frac{1}{10}$  KCl-Lösung vorzunehmen.

E. Radet, Chalons sur Marne: „Bemerkungen über die Abscheidung der Tonfraktion bei kalkreichen Böden der Champagne.“

Wenn man auf Kalkböden die üblichen Normen der Einteilung anwenden will, muß man von einer Vorbehandlung des Bodens mit Salzsäure absehen, die das Skelett des Bodens angreifen würde.

E. W. Russell, Rothamsted: „Die Vorbehandlung von Böden für die mechanische Analyse.“

Gewisse Böden, die sich nicht mit Ammoniak dispergieren lassen, lassen sich mit Natronlauge bestimmter Konzentration leicht dispergieren. Wird jedoch zu viel Natronlauge zugesetzt, so wird das Absetzen verhindert, und es ergeben sich zu hohe Tonwerte. Die Vorbehandlung von Moorböden mit