

ist gegenüber derjenigen der anorganischen Phosphate in der Milch, muß gefolgt werden, daß die bisher gültige Annahme, wonach die Fette und anorganischen Phosphate in den Milchrüßen durch Abbau der Blutphosphatide gebildet werden, nicht zutrifft.

Aus der Feststellung, daß 1 h nach der subcutanen Injektion von aktivem Natriumphosphat bereits radioaktives Lecithin im Gehirngewebe von erwachsenen Ratten nachzuweisen war<sup>18)</sup>, ergibt sich, daß im Gehirn ein dauernder enzymatischer Auf- und Abbau dieses Phosphatides stattfindet.

Während, wie sich aus den angeführten Beispielen ergibt, der Radiophosphor bereits eine ausgedehnte Verwendung als

Indicator gefunden hat, liegen biochemische Untersuchungen mit dem radioaktiven Schwefel der Masse 34, der nach seiner Halbwertszeit von 80 Tagen ebenfalls geeignet erscheint, noch nicht vor. Nach der jüngsten Mitteilung<sup>19)</sup> hat man im Franklin-Institut radioaktives Glutathion in der Weise hergestellt, daß man Hefe auf einem Nährboden wachsen ließ, der ausschließlich radioaktives Sulfat als Schwefelquelle enthielt, so daß die Hefe zur Synthese von radioaktivem Glutathion gezwungen wurde. Es ist zu erwarten, daß Untersuchungen mit dieser markierten Form dieses für den Organismus so bedeutungsvollen Redox-Regulators wertvolle Aufschlüsse für eine Reihe wichtiger biochemischer Fragen liefern werden.

Eingeg. 20. Juli 1959 [A. 82.]

<sup>18)</sup> Hahn u. Hevesi, Skand. Arch. Physiol. **77**, H. 1/4 [1937].

<sup>19)</sup> Franklin Inst., Jan. 1939.

## Die quantitative Analyse der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Adsorption und Desorption

Von Prof. Dr.-Ing. Erwin Ferber und Dipl.-Ing. Horst Luther

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule und Universität Breslau

### I. Allgemeiner Überblick.

Im Verlauf von Untersuchungen über den thermischen Zerfall der Kohlenwasserstoffe erwies es sich als erforderlich, eine Methode zur quantitativen Analyse der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe zu entwickeln.

Die Dampfdrucke der ersten Glieder der Kohlenwasserstoffreihe liegen so weit auseinander, daß diese Tatsache die Grundlage der meisten vorgeschlagenen und ausgearbeiteten Verfahren bildet. Für die Durchführung einer Analyse ist es nicht erforderlich, durch mehrfache, fraktionierte Destillation etwa, die Einzelkomponenten eines Gemisches zu isolieren, sondern es genügt, Fraktionen zu gewinnen, die nicht mehr als zwei gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Solche binäre Gemische können dann durch Verbrennungsanalysen, Molekulargewichtsbestimmungen, Wärmeleitfähigkeitsmessungen und andere Methoden analysiert werden.

Dennach erfolgt die Aufteilung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen vorwiegend unter Anwendung physikalischer Methoden, wie Kondensation, Destillation, Adsorption und Desorption, während chemische teils beschränkt, teils überhaupt nicht anwendbar sind.

Über das Schrifttum zur Trennung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe findet sich bei K. Peters u. W. Lohmar<sup>1)</sup> ein umfassender und eingehender Überblick, auf den hier im einzelnen hingewiesen werden kann. Nur die Arbeiten, die für die vorliegende Untersuchung grundlegend waren, sollen näher besprochen werden.

Tropsch u. Dittrich<sup>2)</sup> arbeiteten folgenden Analysengang aus. Das Gasgemisch wurde mit flüssiger Luft eingekühlt und das Methan durch Abpumpen entfernt. Um die letzten Anteile Methan zu erfassen, wurde das Kondensat noch einmal umdestilliert. Es hinterblieben im Kondensat nur die höheren Homologen und die Olefine, vom Äthan bzw. Äthylen aufwärts. Darauf wurde das Gemisch langsam abdestilliert und durch Einkühlen in einer Reihe von Vorlagen mit verschiedenen tiefen Temperaturen in Fraktionen aufgeteilt. Diese Fraktionen wurden einzeln untersucht unter der Annahme, es handle sich um binäre Gemische.

G. Kuhn<sup>3)</sup> brachte bei ähnlicher Arbeitsweise eine Erweiterung durch Einschalten gekühlten Kieselsäuregels als Adsorptionsmittel zur Entlastung der Vakuumpumpe.

Auch G. Fritsch<sup>4)</sup> arbeitete ein Verfahren aus, in dem er durch Wahl geeigneter Temperaturen bei der fraktionierten Destillation die Zerlegung des Analysengases in binäre Gemische erreichen wollte.

Es soll nicht bestritten werden, daß sehr vorsichtige und daher zeitraubende Destillation zu quantitativen Ergebnissen führen kann. Für technische Zwecke muß jedoch neben genügender Genauigkeit auch eine möglichst kurze Zeitdauer der Analyse verlangt werden. Trotz der theoretisch günstigen Lage der Dampfdruckkurven der gesättigten Kohlenwasserstoffe, die besonders bei der Aufteilung in binäre Gemische von Nutzen sein sollte, sind die praktischen Schwierigkeiten zur Erfüllung der beiden eben genannten Forderungen sehr groß.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	8	9			
cm <sup>3</sup> Ges.- Gas	Frakt. Temp.	cm <sup>3</sup> Fr.Gas	C- Zahl	cm <sup>3</sup> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	cm <sup>3</sup> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	cm <sup>3</sup> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
750 +20	-120 235	515 3,76	2,50	257,5		267,5 56,5		178,5	
		750		257,5 262,0	34,4 34,9	314,0 302,0	41,8 40,3	178,5 186,0	23,8 24,8

Im Verlauf dieser Arbeit wurde auch die Möglichkeit der fraktionierten Destillation experimentell untersucht. Eine kleinere Fehlergrenze als  $\pm 1-2\%$  konnte bei Befolgung aller Vorschriften der behandelten Arbeiten nicht erreicht werden. Infolge der chemischen Verwandtschaft der zu analysierenden Kohlenwasserstoffe besteht immer die Neigung, daß geringe Anteile einer dritten Komponente, die in die als binär angesetzte Fraktion verschleppt würden, das Endergebnis beträchtlich beeinflussen. Eine Anzahl Bearbeiter dieses Problems hat schon für das Methan darauf hingewiesen, daß seine quantitative Erfassung nur durch mehrfache Umdestillation möglich ist. Bei den höheren Homologen liegen die Dampfdruckkurven aber noch ungünstiger, die Neigung, sich auch in höheren Fraktionen gelöst zu halten, wird also z. B. für das Äthan noch größer sein.

Nach allen diesen Erfahrungen erscheint es ratsamer, die Lösung der Aufgabe mit Hilfe der Adsorption und Desorption durchzuführen. In ihrer Arbeit „Quantitative Trennung und Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption im Vakuum“ haben Peters u. Lohmar (l. c.) das Fundament ausgebaut, auf dem wohl in Zukunft jede Lösung weitergeführt werden wird. Die genannten Verfasser adsorbieren das zu untersuchende Gasgemisch an Aktivkohle bei  $-183^{\circ}$  und desorbieren anschließend bei geeigneten Temperaturen fraktioniert. Da bei der Adsorption auf die Einzelkomponenten ganz andere Kräfte einwirken als bei einer einfachen Kondensation, so ist einzusehen, daß gegenüber der Neigung der Kohlenwasserstoffe, ineinander gelöst zu bleiben, in diesem Falle die Adsorptionskräfte im Vordergrund stehen. Hierauf ist es zurückzuführen, daß wohl immer noch binäre Gemische desorbieren, daß aber dritte Komponenten auch in kleinsten Mengen nicht mehr auftreten. Die weitere Untersuchung der gewonnenen Fraktionen erfolgte auf Grund der Gasdichtebestimmungen von Stock u. Ritter<sup>5)</sup>. Die Bestimmung der einzelnen ungesättigten Kohlenwasserstoffe neben den gesättigten wird in einer kombinierten Desorptions- und Hydrierungsmethode durchgeführt. Die Tabellen 2 und 3 auf Seite 32 zeigen, daß sich das Analysenverfahren sehr gut bewährt.

P. Harbeck<sup>6)</sup> führte anfänglich Versuche mit Aktivkohle nach den Vorschriften von Peters durch. Im Verlauf seiner Arbeiten ging er zu Kieselsäuregel als Adsorptionsmittel über. Dabei traf er Feststellungen, die für weitere Arbeiten auf der

<sup>1)</sup> Beilheit z. Zeitschrift des VDCh. Nr. 25 [1937].

<sup>2)</sup> Brennstoffchem. **6**, 169 [1925].

<sup>3)</sup> Dipl.-Arbeit T. H. Breslau 1938.

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. **44**, 757 [1931].

<sup>5)</sup> Z. physik. Chem., Abt. A **119**, 333 [1926]; **139**, 47 [1928].

<sup>6)</sup> R. Edse u. P. Harbeck, diese Ztschr. **52**, 32 [1939].

Tabelle 2.

1	2	3	4	6	7	8	9				
cm³ Ges.-Gas.	Frakt. Temp.	cm³ Fr. Gas	O-Zahl	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀
87,3	-180	22,0	1,06	20,65		1,35					
	-80	22,0	2,03			21,35					
	-20	20,05	3,00					0,65			
	+300	23,3	3,99					20,05			
				87,35		22,7		23,05			
87,3				20,65	23,65	26,0	20,95	24,0	23,05	26,35	gefunden Gesamt-Wert
				20,60	23,60	22,6	25,9	24,2	23,0	26,30	gegebener Gesamt-Wert

Tabelle 3.

cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀	cm³ C₄H₈	% C₄H₈	
12,0	13,6	13,4	15,2	14,9	16,9	11,45	12,95	11,05	12,5	12,4
11,9	13,5	13,4	15,2	15,1	17,1	11,5	13,05	10,9	12,4	13,05

Tabelle 4.

1	2	3	4	7	8	9	
cm³ Ges.-Gas	Frakt. Temp.	cm³ Fr. Gas	O-Zahl	cm³ C₂H₆	cm³ C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	
92,6	-120	45,5	2,905	4,3	41,2		
	+300	47,1	3,06		44,3	2,8	

1	2	3	4	7	8	9	
cm³ Ges.-Gas	Frakt. Temp.	cm³ Fr. Gas	O-Zahl	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆
88,0	-180	39,2	1,0	39,2		26,0	
	-120	27,8	2,065			1,8	
	+300	20,9	3,90			2,1	

1	2	3	4	6	7	8	9				
cm³ Ges.-Gas	Frakt. Temp.	cm³ Fr. Gas	O-Zahl	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀
88,0	-180	39,2	1,0	39,2		26,0		29,6		3,9	4,45
	-120	27,8	2,065			25,8		29,45		3,9	4,45
	+300	20,9	3,90							18,8	21,35

1	2	3	4	6	7	8	9				
cm³ Ges.-Gas	Frakt. Temp.	cm³ Fr. Gas	O-Zahl	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀
88,0	-180	39,2	1,0	39,2		26,0		29,6		3,9	4,45
	-120	27,8	2,065			25,8		29,45		3,9	4,45
	+300	20,9	3,90							18,8	21,35

1	2	3	4	6	7	8	9				
cm³ Ges.-Gas	Frakt. Temp.	cm³ Fr. Gas	O-Zahl	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀
88,0	-180	39,2	1,0	39,2		26,0		29,6		3,9	4,45
	-120	27,8	2,065			25,8		29,45		3,9	4,45
	+300	20,9	3,90							18,8	21,35

1	2	3	4	6	7	8	9				
cm³ Ges.-Gas	Frakt. Temp.	cm³ Fr. Gas	O-Zahl	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀
88,0	-180	39,2	1,0	39,2		26,0		29,6		3,9	4,45
	-120	27,8	2,065			25,8		29,45		3,9	4,45
	+300	20,9	3,90							18,8	21,35

1	2	3	4	6	7	8	9				
cm³ Ges.-Gas	Frakt. Temp.	cm³ Fr. Gas	O-Zahl	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀
88,0	-180	39,2	1,0	39,2		26,0		29,6		3,9	4,45
	-120	27,8	2,065			25,8		29,45		3,9	4,45
	+300	20,9	3,90							18,8	21,35

<sup>1)</sup> A. Eucken: Grundriß, Akad. Verlagsges. Leipzig 1934, S. 251.

Grundlage der Adsorption richtungweisend sind. Er bemerkte nämlich, daß die Adsorptionsmittel spezifische Kräfte auf die einzelnen Kohlenwasserstoffe auszuüben scheinen. Nach seinen Beobachtungen „desorbiert von der Aktivkohle das Propylen leichter und das Propan schwerer, während das Umgekehrte am Silicagel der Fall ist“. Nach Lage der Dampfdruckkurven ist ersteres natürlich, die Wirkung des Silicagels muß dagegen auf einer spezifischen Adsorptionsfähigkeit in bezug auf das Propylen beruhen. Hierdurch eröffnet sich ein Weg, die Adsorptionsmethode weiter auszubauen. Harteck sagt selbst: „Die Desorption von Gasen steht noch in ihren Anfängen, und es besteht kein Zweifel, daß bei einem Suchen sich für bestimmte binäre Gemische stark trennende Adsorber finden lassen.“

Es ist verständlich, daß die Wirkung derartiger spezifischer Adsorptionsmittel sehr stark von ihrer Herstellung abhängig ist. Infolgedessen war es bei Verwendung eines Kieselsäuregels der I. G. nicht möglich, die Ergebnisse Hartecks zu bestätigen. Harteck hatte ein nicht mehr erhältliches Mercksches und ein nicht näher bezeichnetes ausländisches Präparat verwendet. Entgegen der Bemerkung von Peters u. Lohmar über die beiden Möglichkeiten der Gastrennung mit Hilfe aktiver Kohle: fraktionierte Adsorption oder fraktionierte Desorption erwies sich nur „der zweite als gangbar für die quantitative Trennung“, wurde nach einer Reihe von Vorversuchen der erste als geeigneter befunden.

Die Ausführungen von Peters u. Lohmar zur Begründung ihrer Feststellungen sind nur bedingt richtig. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts ist zwar von Temperatur, Druck, Gasart, Gasmenge abhängig, aber auch — und das ist der Punkt, der bei dieser Frage die Hauptrolle spielt — von der Größe a der Freundlich'schen Formel, d. h. dem Verhalten und Zustand des Adsorptionsmittels<sup>1)</sup>. Dieser Umstand wird es sein, der eine quantitative Trennung von Methan und Wasserstoff an Aktivkohle durch Adsorption ermöglichte, wie gezeigt werden soll.

Schon bei Silicagel wurden erhebliche Unterschiede im Wirkungsgrad einzelner Präparate festgestellt. Bei anderen Adsorptionsmitteln scheint aber der Wert von a wesentlich mehr zu schwanken. Darüber hinaus geben alle Bearbeiter des Problems an, daß ein stark zu beobachtender Faktor bei allen Versuchen die Temperatur sei; die Zeitdauer der Vorkühlung des Gases, d. h. die Ausfrierfallenform, kann den Temperatureinfluß erheblich nach einer oder anderen Seite verschieben. In einem langen, der festgesetzten Temperatur ausgesetzten Wege wird das abzutrennende Gas schon zum weitaus größten Teil kondensiert und nur die Teile, die

bei einer Kondensationsanalyse nicht zu erfassen wären, werden adsorbiert. Bei Untersuchungen an einer Aktivtonerde Nr. 967/21, Körnung 4—6 mm, der I. G. zeigten Vorversuche, daß bei -110° Äthan noch nicht, Butan dagegen völlig adsorbiert wird, während Propan eine Mittelstellung einnimmt. Die Versuche, die Trennung der Gase in binäre Gemische an Aluminiumoxyd nach dem Desorptionsverfahren von Peters vorzunehmen, verliefen bei bestimmten Temperaturen positiv. Da gleichzeitig festgestellt werden konnte, daß die Adsorption des Butans an der Tonerde sehr schnell stattfindet und die Bindung sehr fest ist, wurde der Gedanke der fraktionierten Adsorption wieder aufgegriffen. Ein Gemisch von Butan, Propan und Äthan wurde durch das in einer Falle bei -110° gekühlte Aluminiumoxyd erst langsam, später schneller hindurchgeleitet. Butan wurde in allen Fällen quantitativ adsorbiert, Äthan nicht, während Propan eine Mittelstellung einnahm. Damit war die Möglichkeit der fraktionierten Adsorption unter den eingehaltenen Bedingungen für die genannten 3 Gase bewiesen. Für 100 cm³ Analysengas wurden 2 g Aktivtonerde verwendet, die vor den Versuchen 3 Tage bei +350° im Hochvakuum ausgeheizt wurde (Tabelle 4—6).

Methan ließ sich bei geringen Versuchsgasmengen nach evtl. nochmaliger Umdestillation des bei -183° kondensierten Gasgemisches stets quantitativ von den völlig kondensierten Gasen abtrennen. Durch die geschilderte Arbeitsweise erhält man also folgende 3 Fraktionen: 1. Methan, 2. Äthan + Propan, 3. Propan + Butan.

Um für die Analyse technischer Gase die Bestimmung des Wasserstoffs in den Analysengang gleich mit einzubeziehen, mußte versucht werden, die fraktionierte Adsorption für ein Gasgemisch von Wasserstoff, Methan, Äthan, Propan, Butan durchzuführen. Vorversuche ergaben, daß Aktivkohle bei -170° auch im strömenden System Methan quantitativ, Wasserstoff dagegen nicht adsorbiert (Tabelle 7).

Tabelle 7.

cm³ H₂	% H₂	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ H₂	% H₂	cm³ OH₄	% OH₄
60,0	87,35	8,7	12,65	8,35	12,4	59,05	87,6
60,0	87,35	8,7	12,65	8,35	12,4	59,05	87,6

Auf Grund dieser Beobachtungen ergab sich ein Arbeitsverfahren, welches auch die fraktionierte Destillation als Vorstufe in den Analysengang einbezog. Das Gesamtgas wurde bei -183° kondensiert, dann langsam destilliert und durch Aluminiumoxyd bei -120° (zur Adsorption von Butan und

Tabelle 8.

1 cm³ Ges.-Gas	2 Frakt. Temp.	3 cm³ Fr. Gas	4 C-Zahl	5 cm³ H₂ % H₂	6 cm³ CH₄ % CH₄	7 cm³ C₂H₆ % C₂H₆	8 cm³ C₃H₈ % C₃H₈	9 cm³ C₄H₁₀ % C₄H₁₀
90,2	-180	18,9		18,9		17,9		
	-120	17,9	1,0					
	-180	22,3	2,18					
	-170	31,3	3,57					
		90,2		18,9	20,95	17,9	19,85	17,7
90,2				19,0	21,05	17,8	19,75	19,6
						18,4	20,4	17,7
							19,2	19,6
								gefunden. Ges.-Wert gegeben. Ges.-Wert

Tabelle 9.

cm³ H₂	% H₂	cm³ CH₄	% CH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀
17,8	34,4	10,6	20,5	7,4	14,3	7,2	13,95	8,7	16,85
17,7	34,4	10,4	20,2	7,25	14,1	7,3	14,2	8,8	17,1

Tabelle 10.

cm³ H₂	% H₂	cm³ CH₄	% CH₄	cm³ OH₄	% OH₄	cm³ C₂H₆	% C₂H₆	cm³ C₃H₈	% C₃H₈	cm³ C₄H₁₀	% C₄H₁₀
	6,6	13,35	20,5	41,5	7,7	15,55	7,4	15,0	7,2	14,6	gefunden. Ges.-Wert
	6,5	13,2	20,5	41,5	7,55	15,3	7,5	15,2	7,3	14,8	gegeben. Ges.-Wert

Tabelle 11.

1 cm³ Ges.-Gas	2 Frakt. Temp.	3 cm³ Fr. Gas	4 C-Zahl	5 cm³ H₂ % H₂	6 cm³ CH₄ % CH₄	7 cm³ C₂H₆ % C₂H₆	8 cm³ C₃H₈ % C₃H₈	9 cm³ C₄H₁₀ % C₄H₁₀
47,5	-180	9,4		9,4				
	-120	20,0	1,0					
	-180	8,35	2,04					
	-170	10,0	3,74					
		47,75		9,4	19,7	20,0	41,9	7,4
47,5				9,3	19,6	19,9	41,9	15,5
						8,0	16,75	15,6
							2,9	gefunden. Ges.-Wert
							6,1	gegeben. Ges.-Wert
							7,4	

eines Teiles Propan), durch eine leere Falle bei  $-183^{\circ}$  (zur Kondensation des Restes Propan und des Äthans) und durch Aktivkohle bei  $-170^{\circ}$  (zur Adsorption des Methans) hindurchgeleitet. Der Wasserstoff wurde also sofort abgepumpt, dann das Methan, als dritte Fraktion Propan und Äthan und schließlich Propan und Butan. Weiter zu untersuchen waren also nur die Fraktionen 3 und 4 auf ihre Zusammensetzung. Die Untersuchung der binären Gemische wurde mit der Explosionsmethode unter Zugrundelegung der gebildeten Kohlensäuremenge durchgeführt (Tabellen 8–11).

Es ist ersichtlich, daß bei entsprechender Arbeitsweise auch die fraktionierte Adsorption als Analysenweg gewählt werden kann. Zum Vergleich der beiden Verfahren seien folgende Punkte angeführt:

1. Bei der Desorptionsanalyse fallen bei der Analyse eines aus Wasserstoff, Methan, Äthan, Propan, Butan bestehenden Gasgemisches vier binäre Fraktionen an (1. Wasserstoff + Methan, 2. Methan + Äthan, 3. Äthan + Propan, 4. Propan + Butan), deren Weiteruntersuchung Zeit beansprucht und Fehlermöglichkeiten in sich birgt. Bei der Adsorptionsanalyse fallen nur zwei binäre Fraktionen an, die weiter zu untersuchen sind (1. Wasserstoff, 2. Methan, 3. Äthan + Propan, 4. Propan + Butan).

2. Die Einstellung der Desorptionstemperaturen, die von einer Fraktion zur anderen vorgenommen werden muß, gestaltet sich infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Adsorptionsmittels im Vakuum schwieriger als die Einstellung der Temperaturen bei der Adsorptionsmethode, da bei dieser die einmal eingestellten Fallentemperaturen nicht verändert werden müssen.

3. Auf Grund des Verdrängungsprinzips ändert sich je nach Zusammensetzung des zu analysierenden Gases die Zusammensetzung der desorbierenden Fraktionen. „Eine allgemein gültige Regel, welche Gase in bestimmten Fraktionen

vorhanden sein können oder nicht, läßt sich nicht aufstellen“ (Peters). Bei der Adsorptionsmethode ist eine Aussage über die qualitative Zusammensetzung der Fraktionen möglich. Dadurch gestaltet sich die Analyse übersichtlicher.

4. Die Adsorptionsanalyse ist in kürzerer Zeit durchzuführen als die Desorptionsanalyse.

5. Die Adsorptionsanalyse dürfte sich zu einem kontinuierlichen Kontrollverfahren im Betrieb ausbauen lassen. Diese Möglichkeit ist bei Anwendung der Desorptionsanalyse geringer.

## II. Versuchsanordnung.

Die über verschiedene Zwischenstufen entwickelte, endgültige Apparatur (Abb. 1) besteht aus 5 Hauptteilen (s. Abb. 2):

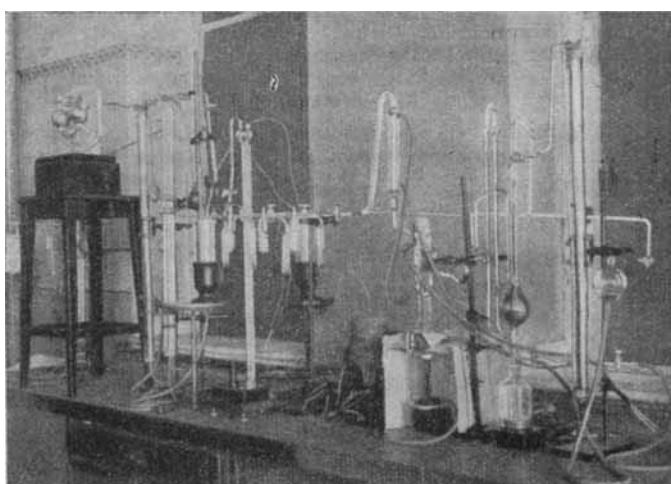
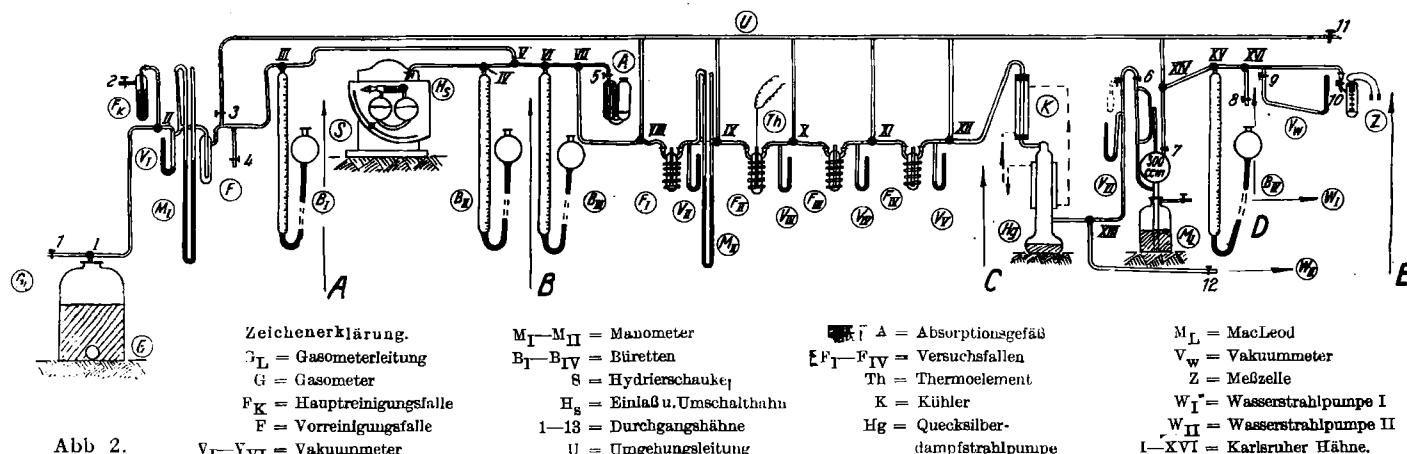


Abb. 1.



### Gasspeicherungs- und Gasreinigungsteil A.

In den Gasometern G wurden die zum Mischen der Analysenproben benötigten Gase über konz. Kochsalzlösung gespeichert. Diese Gase wurden in der Falle F durch Kondensation und Destillation vorgereinigt und in der Falle F<sub>K</sub> durch Adsorption und Desorption an Aktivkohle von den letzten Verunreinigungen befreit.

Der Apparateteil A diente weiter dazu, die genau definierte Gasmenge zum Zwecke von Probeanalysen herzustellen.

### Hydrierungs- und Absorptionsteil B.

Die Hydrierung der Olefine bei der Durchführung einer Totalanalyse wurde ursprünglich, dem Vorschlag von Peters folgend, über einen Nickel-Kieselgur-Kontakt vorgenommen. Da aber bei der Herstellung der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung über Platinasbest günstige Erfahrungen in dieser Richtung gesammelt worden waren, lag es nahe, auch im Analysengang die Hydrierung mittels Platinasbest vorzunehmen. Ein Vorteil dieses Verfahrens lag im Wegfall der Heizvorrichtung, da die Hydrierungen über Platinasbest schon bei Zimmertemperatur vor sich gehen.

Tabelle 12.

$\text{cm}^3 \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	Kontr.	t min	$\text{cm}^3 \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	Kontr.	t min	$\text{cm}^3 \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{cm}^3 \text{H}_2$	Kontr.	t min
30,4	52,2	30,5	5	22,2	42,2	22,2	7	20,2	55,16	20,3	5

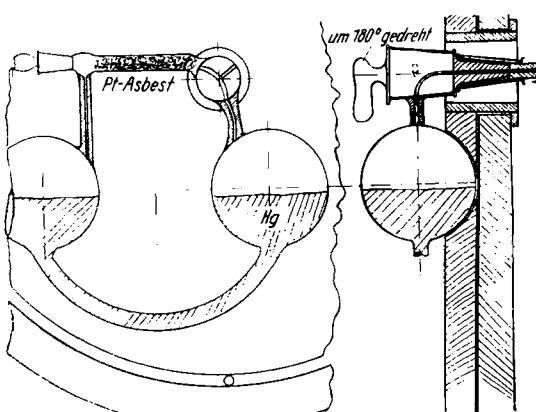


Abb. 3. Hydrierapparatur

Zur Absorption der Olefine dient die Orsatpipette A, die mit aktivierter Schwefelsäure beschickt ist<sup>9)</sup>.

### Fallenteil C.

Die Form der Fallen ist aus Abb. 4 zu ersiehen. Das Gas muß zuerst die Spiralen durchströmen, wodurch eine sehr wirksame Kühlung erreicht wird. In der Längssachse verlaufen die Röhre zur Aufnahme der Thermoelemente. Die Adsorptionsmittel befinden sich im eigentlichen Fallkörper, sie werden durch den Schliff am Fallenausgang eingefüllt.

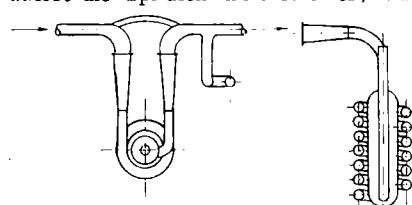


Abb. 4. Versuchsfallen.

### Pumpenteil D.

Ursprünglich wurde zur Herstellung des Hochvakuumus mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe gearbeitet, die bei einem Vorvakuum von 15 mm eine Leistungsfähigkeit von  $10^{-6}$  mm bei einem Gastransport von 8 l/s hatte. Um aber die Gestaltungskosten der Apparatur zu vermindern, wurde sie gegen eine einstufige Quecksilberdampfstrahlpumpe ausgetauscht, die eine Leistungsfähigkeit von  $10^{-8}$  mm hatte. Der Unterschied in der Leistungsfähigkeit der beiden Pumpen war wohl feststellbar, fiel aber praktisch nicht sonderlich ins Gewicht.

Das Vorvakuum von 15 mm für die Pumpe wird über Hahn XIII durch die Wasserstrahlpumpe W<sub>II</sub> hergestellt. Fördert die Quecksilberpumpe Versuchsgase, so wird Hahn XIII auf den Weg zu McLeod M<sub>I</sub> umgestellt. M<sub>I</sub> ist als Pumpe geschaltet, wenn man durch Öffnen von Hahn 7 und XV den Weg in die Meßbürette B<sub>IV</sub> freigibt. Die Arbeitsweise ist ohne weiteres ersichtlich.

Im Vergleich zu einer Schaltung, in der an Stelle von M<sub>I</sub> mit einer Töplerpumpe gearbeitet wurde, bietet diese Schaltweise sehr große Vorteile. Die Bedienung ist einfacher, das Quecksilber ist vor Verunreinigung geschützt, und vor allem gestattet die Möglichkeit einer genauen Druckablesung ein sehr sorgfältiges Abschneiden der Fraktionen.

<sup>9)</sup> Diese Ztschr. **41**, 870 [1928].

<sup>10)</sup> Tropsch u. Dittrich, Brennstoff-Chem. **6**, 160 [1925]; Tropsch u. Mattox, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **6**, 404, 435 [1934]; Dittrich, Brennstoff-Chem. **17**, 245 [1936].

### Meßteil E.

Die Meßbürette B<sub>IV</sub>, in der die Größe der einzelnen Fraktionen nach dem Abpumpen bestimmt wird, kann einmal über die Hähne XI—XVI u. 8 mit der nicht eingezeichneten Explosionspipette verbunden werden.

Die Explosionspipette ist an einen kleinen Orsat angeschaltet, der aus einer Meßbürette, einem Absorptionsgefäß mit 33%iger Kalilauge zur Bestimmung der Kohlensäure und einem Absorptionsgefäß mit alkalischer Pyrogallollösung zur Bestimmung von Sauerstoff besteht.

Die Explosionsmethode erwies sich in den weitaus meisten Fällen für die Durchführung technischer Analysen als ausreichend genau, sofern die Zusammensetzung des binären Gasgemisches aus der gebildeten Kohlensäuremenge (C-Zahl) errechnet wurde. Die Werte der Kontraktion waren nicht verwendbar.

Bei der Errechnung der Einzelkomponenten wurden natürlich auch die Abweichungen der Kohlenwasserstoffe und der Kohlensäure vom idealen Gasgesetz berücksichtigt<sup>10)</sup>. Da jedoch mit hohem Sauerstoffzusatz gearbeitet wurde, so fallen die anzuhorigenden Korrekturen aus den von Peters für Wasserstoffzusatz dargelegten Gründen<sup>11)</sup> i. allg. in die Fehlergrenzen der Methode und sind zu vernachlässigen.

Für die Durchführung von Präzisionsanalysen wird auf Grund der Vorschläge Hartecks<sup>6)</sup> die Wärmeleitfähigkeitsmethode benutzt werden. Die diesbezüglichen Arbeiten sind noch im Gange.

Die Bürette B<sub>IV</sub> ist daher außer mit der Explosionspipette mit der Meßzelle der Wärmeleitfähigkeit verbunden. Die Zelle Z ist nach den Angaben von Harterk gebaut. Vw ist ein einfaches Vakuummeter, dessen Schenkel eine derartige Steigung besitzen und so aufeinander abgestimmt sind, daß an ihm im Bereich von 40—60 mm der Druck auf  $1/10$  mm genau abgelesen werden kann.

### III. Durchführung eines Versuches.

Die Bedienung der Apparatur und die Durchführung eines Versuches erfolgt folgendermaßen (s. Schaltkizze).

#### a) Analyse der gesättigten Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserstoff.

1. Über die Hähne VI—VII und VIII ist das Gasgemisch aus Bürette B<sub>III</sub> nach Falle F<sub>1</sub> zu leiten und dort bei  $-183^\circ$  einzufrieren.

2. Ungefähr 10 min warten, bis sich der Druck in F<sub>1</sub> nicht mehr ändert. In dieser Zeit wird Hahn XIII auf den Weg zum McLeod und zur Bürette B<sub>IV</sub> umgestellt und der restliche Vakuundruck mit Hilfe von M<sub>I</sub> auf 0 mm abgepumpt.

3. Die vorher schon in den entsprechenden Kältebädern stehenden Fallen F<sub>I</sub>—F<sub>IV</sub> werden durch die Hähne IX, X, XI miteinander verbunden. F<sub>II</sub> enthält 2 g Aktivtonerde und ist auf  $-120^\circ$  eingekühlt; F<sub>III</sub> ist leer und hat eine Temperatur von  $-183^\circ$ ; F<sub>IV</sub> enthält 2 g Aktivkohle und ist auf  $-170^\circ$  eingekühlt.

4. Es wird kurze Zeit gewartet (1—2 min), bis die Temperaturen in den Fallen sich endgültig eingestellt haben. Unter Falle F<sub>1</sub> wird das Dewargefäß mit flüssiger Luft gegen ein mit einigen Tropfen flüssiger Luft vorgekühltes Gefäß ausgetauscht. Die Temperatur in diesem Gefäß lag um  $-20$  bis  $-3^\circ$ . Es sei bemerkt, daß Untersuchungen über die brauchbare Destillationsgeschwindigkeit in F<sub>1</sub> die Analysezeit noch weiter herunterdrücken können.

5. Hahn XII wird zur Pumpe hin geöffnet und die erste Fraktion (Wasserstoff) durch Hg und M<sub>I</sub> in die Bürette B<sub>IV</sub> gepumpt. Hier wird die Größe der Fraktionen gemessen. Es ist zu beachten, daß eine Fraktion beendet ist, wenn das Vakuummeter V<sub>VI</sub> bei geschlossenem Hahn 6 keine Druckzunahme, d. h. keine Förderung der Quecksilberpumpe mehr anzeigt. In Zweifelsfällen können diese Druckmessungen im McLeod durchgeführt werden.

6. Die zweite Fraktion (Methan) wird bei Zimmertemperatur aus der Aktivkohle in F<sub>IV</sub> desorbiert. Alles weitere s. 5.

7. Die dritte Fraktion (Propan + Äthan) wird aus F<sub>III</sub> abdestilliert und unter Umgehung von F<sub>IV</sub> durch die Leitung U (Hahn XI und XII werden umgestellt) abgepumpt. Zur weiteren Untersuchung dieser binären Fraktion wird sie aus B<sub>IV</sub> in die Explosionspipette oder die Meßzelle Z gedrückt.

8. Die vierte Fraktion (Propan + Butan) wird bei  $300^\circ$  aus der Aktivtonerde in F<sub>II</sub> desorbiert und über Hahn X + U und Hahn XII abgepumpt. Alles andere s. unter 7.

Bemerkungen: Sobald der Wasserstoff abgepumpt ist, wird Hahn XI geschlossen. 1 h nach Beginn der Analyse werden auch die Hähne IX und X geschlossen. Hahn XI bzw. X wird erst wieder zu Arbeitsgang 7 bzw. 8 geöffnet. Da das Abpumpen von Wasserstoff und Methan ungefähr 1 h dauert, bedeuten die einzuhaltenden Bedingungen keine Stockung im Ablauf der Analyse.

Die Dauer einer Analyse schwankte zwischen 1½ und 2 h, sie wird aber noch herunterzudrücken sein (s. 4).

<sup>6)</sup> P. Schaffran: Gasanalyse i. d. Technik, S. Hirzel, Leipzig 1931; L. Horstmann u. C. Schäffer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 143 [1932].

<sup>11)</sup> I. e., S. 11, Spalte 1.

b) Gesamtanalyse eines oleinhaltigen Gemisches der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe.

Der nähere theoretische Gedankengang für die Versuchsanordnung ist bei Peters (l. c.) zu finden:

1. Das zu analysierende Gasgemisch wird in zwei Teile unterteilt. Ein Teil wird von B<sub>III</sub> nach B<sub>II</sub> gedrückt (der Capillarweg zwischen den Hähnen IV und VI kann von B<sub>I</sub> aus über Hahn V wieder mit Quecksilber gefüllt werden).

2. Eine in B<sub>I</sub> abgewesene Menge Wasserstoff aus dem Wasserstoffgasometer wird in B<sub>II</sub> dem Versuchsgas zugemischt. Das Verhältnis Olefine : Wasserstoff beträgt 1:1,5 bis 1:2. In B<sub>II</sub> wird zur Feststellung einer Expansion oder Kontraktion des Gasgemisches die Menge nochmals gemessen.

3. Das Gemisch wird aus B<sub>II</sub> über den Hahn H<sub>S</sub> in die Hydrieranlage S gedrückt.

Es ist zu beachten: durch das Eintreten des Gases in die rechte Kugel wird das Sperrquecksilber sehr schnell in die noch unter Hochvakuum stehende linke Kugel geschleudert; durch Drehen des Hahns H<sub>S</sub> ist daher des öfteren kurz die Verbindung der beiden Kugeln über das Kontaktrohr herzustellen, wodurch ein Druckausgleich der beiden Seiten erreicht wird.

4. Das Gemisch wird durch Drehen von S über den Kontakt geleitet und hydriert. In den meisten Fällen genügen 1–2 Durchgänge zur vollständigen Hydrierung.

5. Nach der Hydrierung wird das Gas quantitativ aus S abgepumpt, indem man es in der rechten Kugel von S sammelt und es durch die Betätigung von B<sub>II</sub> als Hubpumpe aus Kontaktrohr und Kugel nach B<sub>I</sub> transportiert. Mit 4–5 Hüben ist das Gas abgesaugt.

6. Nachdem die Kontraktion — also der Olefinegehalt — gemessen worden ist, wird der zweite Gasteil aus B<sub>III</sub> in das Absorptionsgefäß A zur Absorption geleitet.

7. Nach Hydrierung bzw. Absorption werden die Proben nach der Beschreibung d) weiter analysiert.

#### IV. Besprechung der Tabellen.

Sämtliche Zahlenwerte sind auf Normalbedingungen umgerechnet und unter Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Gasgesetz korrigiert.

Zu Tabelle 1. Bei der hier aufgezeichneten Analyse sollte versucht werden, eine Analysenmethode auf der Kondensation und fraktionierten Destillation aufzubauen.

Zu Tabelle 2. Diese Tabelle gibt die Ergebnisse wieder, die bei der Arbeitsweise von Peters u. Lohmar erhalten wurden, u. zw. wurden die Gasgemische, um die Methode ganz sicher zu überprüfen, von Zeit zu Zeit von zweiter Seite hergestellt und vom Bearbeiter als unbekannte Gemische untersucht. Es fällt auf, daß bei  $-183^{\circ}$  auch bereits Äthan abgepumpt wurde. Wahrscheinlich wurde nach der erwähnten Umdestillation des Kondensats zur besseren Abtrennung des Methans mit dem Beginn des Abpumpens der letzten Reste Methan nicht lange genug gewartet, so daß ein kleiner Teil noch unkondensierten Äthans mit weggepumpt wurde.

Zu Tabelle 3. Als Abschluß der Analysen nach Peters wurde eine Totalanalyse eines oleinhaltigen Gases durchgeführt. Hydriert wurde bei  $130-140^{\circ}$  über Nickel. Ohne Anführung von Zwischenwerten werden nur die gegebenen den gefundenen Werten gegenübergestellt.

Zu Tabelle 4. Es beginnen die Versuche mit Aktivtonerde als Adsorptionsmittel. Anfänglich wurden die Versuchsgase ungefähr im gleichen Verhältnis miteinander gemischt. Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden anschließend Extremfälle analysiert.

Tabelle 4 zeigt die erzielten Werte bei hohem Propanüberschüß.

Zu Tabelle 5 und 6. Diese Tabellen enthalten die Ergebnisse von Analysen, die einen Äthanüberschüß hatten. Zu den bisher in den Analysen enthaltenen drei Gaskomponenten kam in Analyse 6 das Methan. Dieses wurde abgepumpt, ehe die bei  $-183^{\circ}$  völlig kondensierbaren Gase über Aluminiumoxyd weiter getrennt wurden. (Die Zusammensetzung dieser Analyse war dem Bearbeiter unbekannt, die Analysengase waren von zweiter Seite gemischt worden.)

Zu Tabelle 7. Diese Tabelle zeigt die Ergebnisse der Versuche, Methan und Wasserstoff bei  $-170^{\circ}$  an Aktivkohle (2 g/100 cm<sup>3</sup> Gas) durch fraktionierte Adsorption voneinander zu trennen. Vor den Versuchen wurde die Aktivkohle (Aktivkohle des Werkes Hruschau, Aussig) 4 h bei  $+350^{\circ}$  im Hochvakuum ausgeheizt.

Zu Tabellen 8–11. Nachdem an einer Versuchsausrüstung, die durch immer neue Änderungen unübersichtlich geworden war, die endgültige Analysenmethode entwickelt war, wurde nach den gemachten Erfahrungen die in der Schaltskizze dargestellte Apparatur gebaut. Die verwendeten Mengen Adsorptionsmittel blieben dieselben, nämlich 2 g Aktivtonerde und 2 g Aktivkohle. Während in Analyse 8 die Gase ungefähr zu gleichen Teilen miteinander gemischt worden waren, sollten in den folgenden Analysen besonders ungünstige Extremfälle der Gaszusammensetzung untersucht werden, um noch einmal die Brauchbarkeit der Methode zu erweisen. So weist Analyse 9 einen Wasserstoffüberschuß, Analyse 10 einen Methanüberschuß, Analyse 11 einen sehr geringen Propangehalt auf. — Nur gegebene und gefundene Werte sind gegenübergestellt.

Zu Tabelle 12. Durch die in dieser Tabelle angegebenen Werte sollte gezeigt werden, mit welcher Genauigkeit und Schnelligkeit die Hydrierung der Olefine in der Schaukel über Platinasbest vorgenommen werden kann.

Bei der Durchführung der Arbeit wurden uns von der Forschungsgemeinschaft Geldmittel und Apparaturen, ferner von der I. G.-Farbenindustrie A.-G. und der Concordia-Bergbau A.-G. einzelne Versuchsgase zur Verfügung gestellt. Ferner hat sich Herr Dr.-Ing. A. Sonntag um das Werden der Arbeit bestens bemüht. Wir sprechen den Genannten für ihre fördernde Anteilnahme auch an dieser Stelle den wärmlsten Dank aus.

Eingegangen 14. Oktober 1939. [A. 92.]

## Über die Zwischenzustände bei Modifikationsumwandlungen und die katalytische Beeinflussung dieser Vorgänge durch Fremdgase<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. GUSTAV F. HÜTTIG, Prag, Inst. j. anorg. u. analyt. Chemie d. Deutschen Technischen Hochschule

1. Seit dem Vortrag in München 1936 „über die aktiven Zustände, welche bei Reaktionen durchschritten werden, an denen mehrere feste Stoffe teilnehmen“<sup>2)</sup>, sind dank den Untersuchungen der Schulen von W. Jander, J. A. Hedvall und mancher anderer, insbes. aber durch die röntgenspektroskopische und calorimetrische Verfolgung dieser Vorgänge durch R. Fricke u. Mitarb. unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand wesentlich erweitert und vertieft worden<sup>3)</sup>. Die bei den Reaktionen zwischen festen Stoffen auftretenden Zwischenzustände sind sehr vielgestaltig und können keinesfalls durch die alleinige Betrachtung von Gitterdiffusionen erschöpft werden. Für die Deutung mancher Beobachtungen wurden Voruntersuchungen an einfacheren Systemen — wie sie etwa durch die nur eine einzige Komponente betreffenden Modifikationsumwandlungen gegeben sind — erwünscht. An diesem Reaktionstypus sind ja auch erstmalig aktive Zwischenzustände von J. A. Hedvall beobachtet worden<sup>4)</sup>.

2. Die nachfolgend besprochenen Untersuchungsergebnisse über die Zwischenzustände bei Modifikationsumwandlungen

beziehen sich auf den von G. Markus verfolgten Übergang von  $\gamma$ -Aluminiumoxyd in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd und die von K. Kosternon beobachtete Umwandlung von Anatas in Rutin. Diese Vorgänge wurden überdies von O. Hnevckovsky röntgenspektroskopisch und von E. Cerny pyknometrisch verfolgt<sup>5)</sup>. Hierbei standen vor allem zwei Fragen im Vordergrund. Einmal: Über welche Zustände und Vorgänge geben die im Verlauf der Umwandlungen beobachteten Eigenschaften der Löslichkeit und der Aufschließbarkeit Auskunft? Die Feststellung von Lösbarkeiten ist für die aus zwei Komponenten bestehenden Systeme in dem hier angegebenen Sinne wohl erstmalig von W. Jander u. Mitarb.<sup>6)</sup> vorgenommen und der mit den übrigen Eigenschaften kaum übereinstimmende individuelle Charakter dieser Aussagen erkannt worden. Und dann: Welcher Art sind die Einflüsse, die ein während der Umwandlung anwesendes Fremdgas auf den Werdegang der Zwischenzustände ausübt? Daß ein fester Körper durch seine bloße Anwesenheit, also als Katalysator, den Ablauf einer chemischen Reaktion in der Gasphase beeinflussen kann, ist eine Grundtatsache der katalytischen Chemie. Hier liegen hingegen Beobachtungen

<sup>1)</sup> Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe; 118. Mitt. 117. Mitt.: G. F. Hüttig, K. Kosternon, O. Hnevckovsky u. E. Cerny, Kolloid-Z., im Druck; 116. Mitt.: G. F. Hüttig u. G. Markus, Kolloid-Z. **88**, 274 [1939]. <sup>2)</sup> G. F. Hüttig, 101. Mitt., diese Zeitschr. **49**, 882 [1936].

<sup>3)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung in dem im Erscheinen begriffenen, von G.-M. Schröder herausgegebenen „Handbuch der Katalyse“ (Verlag J. Springer, Wien), Band VI, Beitrag von G. F. Hüttig.

<sup>4)</sup> „Handbuch der Katalyse“ (l. c.), Band VI, Beitrag von J. A. Hedvall.

<sup>5)</sup> Die ausführlichen Mitteilungen über diese Ergebnisse siehe: 116. Mitt. von G. F. Hüttig u. G. Markus l. c.; 117. Mitt. von G. F. Hüttig, K. Kosternon, O. Hnevckovsky u. E. Cerny, Kolloid-Z., im Druck.

<sup>6)</sup> W. Jander u. K. F. Weitendorf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 435 [1935].