

Querschnitts des bereits erwähnten Wollgrases, das durch mannigfache Versteifungen sowie durch die doppelten Riefen in der Mitte ausgezeichnet ist.

Hinzu kommt die Verwendung von Kittsubstanzen. So fand Rühlemann²⁴⁾, daß durch das Herauslösen der Inkrusten von Zellstoff die Festigkeit steigt und die Dehnung der Einzelfaser sinkt.

Wir haben gesehen, daß die Natur je nach Bedarf Schläppenschichten, Umwicklung der Fibrillen mit dünnen Bändern, seiförmige Anordnung der Fibrillen, Einbau von Querbrücken oder Inkrusten zur Anpassung der Quellbarkeit

²⁴⁾ Dieser Befund wird durch kürzliche Arbeiten von Joyne sowie Klauditz bestätigt, die die maximale Festigkeit von Zellstoff in Beziehung setzt zum veränderten Polymerisationsgrad der nativen Cellulose, zu der Freiheit von Lignin und zu einem optimalen Gehalt an Hemicellulose.

und Naßfestigkeit benutzt. Goethe widmet in seiner Morphologie ein ganzes Kapitel der „Spiraltendenz der Vegetation“, die gemeinsam mit der Vertikaltendenz das Vollkommenste der Vegetation hervorbringe und schreibt über das soeben Erörterte:

„Die ganze Lebenstätigkeit verlangt eine Hülle, die gegen das äußere rohe Element, es sei Wasser oder Luft oder Licht, sie schütze, ihr zartes Wesen bewahre, damit sie das, was ihrem Inneren spezifisch obliegt, vollbringe. Diese Hülle mag nun als Rinde, Haut oder Schale erscheinen.“

Alles was zum Leben hervortreten, was lebendig wirken soll, muß eingehüllt sein....

Je vollkommener das Geschöpf, desto unähnlicher werden die Teile einander.“ *Eingeg. 18. Dezember 1942. [A. 6.] (Schluß folgt).*

Trennung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption III^{1,2)}

Von Prof. Dr. P. HARTECK und KL. A. SUHR, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Die Zerlegung von Stoffgemischen mit Hilfe von Ad- und Desorption ist ein Verfahren, welches außerordentlich wirksam gestaltet werden kann. Die Trennung von Edelgasen und einer Reihe von Kohlenwasserstoffen nach dieser Methode ist zuerst von K. Peters³⁾ angegeben worden. Wir hatten die Versuche seinerzeit in Angriff genommen, da wir es im Bereich des Möglichen hielten, auf diesem Wege die isotopische Zusammensetzung gewisser Elemente zu verschieben. Diese Hoffnung erschien zunächst nicht unbegründet, da Vorversuche von Peters gezeigt hatten, daß man bei tiefen Temperaturen mit Hilfe von Aktivkohle die Zusammensetzung einer Mischung von H₂, HD und D₂ beträchtlich verschieben kann. Unsere Versuche zeigten, daß der Trennfaktor⁴⁾ bei der Desorption eines H₂-und-D₂- bzw. eines H₂-und-HD-Gemisches unter geeigneten Versuchsbedingungen über 30 sein kann. Merkwürdigerweise ist es bisher nicht gelungen, auf diesem Wege eine Verschiebung der isotopischen Zusammensetzung bei anderen Elementen zu erzielen, wiewohl z. B. beim Chlor oder Neon eine Verschiebung der Isotope um 1/1000 oder weniger mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode hätte nachgewiesen werden können. Der Lauf der Ereignisse hat es dann mit sich gebracht, daß wir Ad- und Desorption zur Trennung von Kohlenwasserstoffen benutzt haben. Wir konnten zeigen, daß Silicagel der Adsorptionskohle vorzuziehen ist, wenn verschiedenartige Kohlenwasserstoffe von etwa gleichem Siedepunkt getrennt werden sollen; Adsorptionskohle kann sich bisweilen bei der Trennung einer homologen Reihe als wirksamer erweisen. Die Befürchtung, daß die Desorption vielleicht nur bei tiefstenden Kohlenwasserstoffen — etwa Äthan-Äthylen-Gemischen — mit Erfolg angewendet werden könnte, hat sicherfreudigerweise nicht als zu Recht bestehend erwiesen.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Trennung von Kohlenwasserstoffen im Siedeintervall von +60° bis +145° berichtet werden.

Versuchs-Apparate und Versuche.

Die Versuchsanordnung zerfällt in eine Ad- bzw. Desorptionsanordnung (Abb. 1) und in einen Analyseteil (Abb. 2). Der Desorption muß zuerst eine Adsorption vorausgehen. Zu diesem Zwecke wird eine gewogene Menge des zu trennenden Gemisches, z. B. Benzol-Cyclohexan, in ein Kölbchen gefüllt und an Silicagel unter sauberen Verhältnissen bei etwa 0° adsorbiert; das Silicagel war bei etwa 320° einige Stunden im Hochvakuum ausgeheizt worden. Erfahrungsgemäß dürfen etwa 10 Gew.-% organischer Substanz am Silicagel adsorbiert werden. Nach erfolgter Adsorption läßt man das System etwa 1 h bei der Temperatur stehen, bei der die Desorption vorgenommen werden soll, damit die Moleküle Zeit haben, sich überwiegend an die Stellen zu bewegen, an denen sie am festesten gebunden werden. Es ist günstig, die Desorption bei einer Temperatur vorzunehmen, bei der die zuerst desorbierende Komponente einen Partialdruck von nur wenigen Hundertstel mm besitzt. Unter diesen Umständen desorbieren von 100 g Silicagel mit 10 g adsorbiert Substanz in 1 h rd. 0,2 g Substanz. Um die Desorptionsgeschwindigkeit einiger-

maßen konstant zu halten, muß nach Maßgabe der desorbierten Stoffmenge die Desorptionstemperatur erhöht werden. Im Falle Benzol-Cyclohexan kam die Hauptmenge im Temperaturintervall von 0—60° desorbirt werden. Um den Trennverlauf genau zu erfassen, wurden bisweilen 10 und mehr getrennte Fraktionen analysiert. Das Gewicht der einzelnen Fraktionen wurde bestimmt, um eine genaue graphische Wiedergabe der

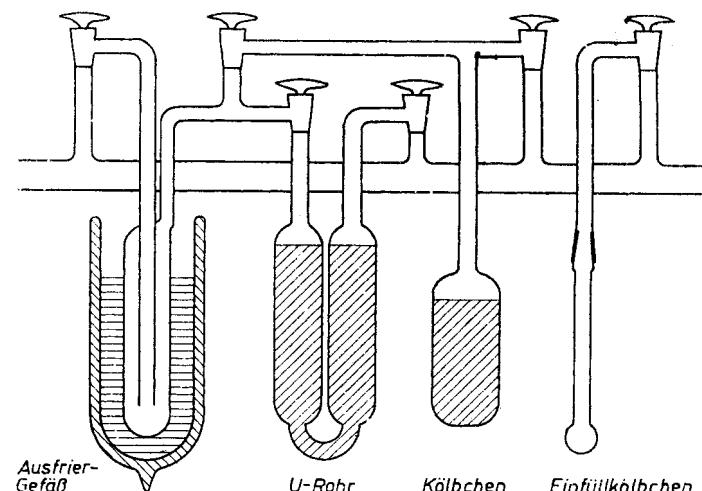


Abb. 1. Schema der Adsorptionsapparatur.

„Trennkurven“ zu ermöglichen. Die Analyse des Desorbates kann nach den verschiedensten Methoden durchgeführt werden. Der Arbeitsrichtung unseres Institutes entsprechend wurde für die Analyse der leichtflüchtigen Stoffe die Wärmeleitfähigkeitsmethode herangezogen (l. c.¹⁾). Die Methode gestattet, den Reinheitsgrad bzw. die Zusammensetzung eines Gases auf Bruchteile von Promille und weniger anzugeben. Bei weniger flüchtigen Stoffen — deren Siedepunkt über Zimmertemperatur liegt — bestimmten wir den Reinheitsgrad und die Zusammensetzung binärer Gemische mit Hilfe des Sättigungsdruckes bei 0°. Es wurde in einem kleinen Kölbchen die Probe auf 0° gehalten, und der sich einstellende

Sättigungsdruck an einem verkürzten Quecksilbermanometer (vgl. Abb. 2) von 2 cm Durchmesser mit einem Präzisions-Kathetometer⁵⁾ abgelesen, mit welchem die Hundertstel mm sicher bestimmt und die

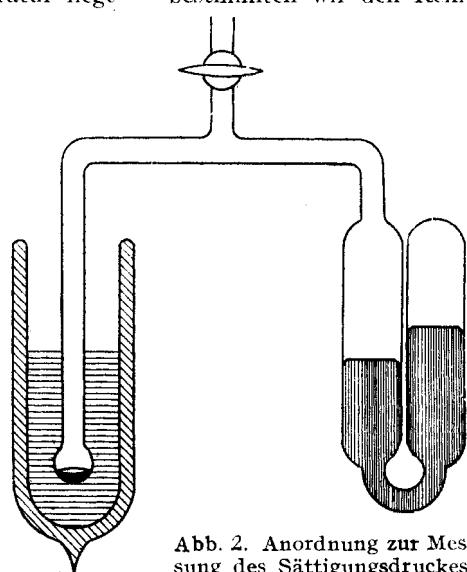


Abb. 2. Anordnung zur Messung des Sättigungsdruckes.

¹⁾ R. Edse u. P. Harteck, I. Mitt. dies. Ztschr. **52**, 32 [1939].

²⁾ II. Mitt. ebenda **53**, 210 [1940].

³⁾ Ebenda **50**, 40 [1937], sowie Beihet zur Ztschr. des VDOH Nr. 25 [1937].

⁴⁾ Unter Separationsfaktor versteht man den Bruch der Verhältnisse der desorbierten und adsorbierten Gaskomponente, $S = \frac{a/b}{a'/b'}$, wobei a und b die beiden Komponenten in der desorbierten Gasphase und a' b' die in der adsorbierten bedeuten sollen.

⁵⁾ Akernia-Werke A.-G., Berlin-Friedenau, Präzisions-Kathetometer Astro 544.

Tausendstel mm geschätzt werden konnten. Die nach dieser Methode gewonnenen Analysenergebnisse wurden durch Verbrennungen kontrolliert und bestätigt. Normalerweise kann man mit Hilfe des Sättigungsdruckes genauere und schnellere Analysen erhalten als mit der Verbrennung. Die Analyse des Benzol-Cyclohexan-Gemisches wurde durch Verbrennen durchgeführt, da diese beiden Stoffe praktisch gleichen Sättigungsdruck besitzen. Ist der Sättigungsdruck zweier Kohlenwasserstoffe bei 0° auch nur um 1 mm verschieden, so kann 1% von dieser Differenz, also 0,01 mm ohne weiteres bei der erzielbaren Meßgenauigkeit nachgewiesen werden. Daher lässt sich durch Messen des Sättigungsdruckes der Reinheitsgrad der einzelnen Komponenten bzw. die Zusammensetzung der Mischung auf 1% angeben. In den meisten der uns interessierenden Fälle liegen die Sättigungsdrücke der reinen Komponenten um mehr als 1 mm auseinander. Dies hat eine entsprechend erhöhte Meßgenauigkeit zur Folge.

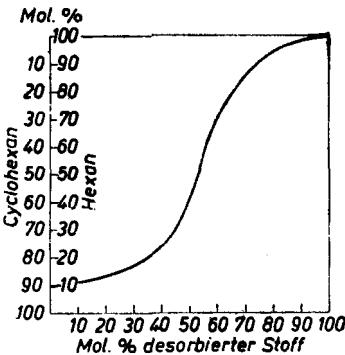


Abb. 3.

1. 50% Hexan-, 50% Cyclohexan-Mischung
2. 1,7 g Hexan und 1,7 g Cyclohexan auf 75 g Silicagel
3. Desorptionstemperatur + 23°J bis + 60°
4. Dauer der Desorption: 24 h
5. Silicagel von Fa. Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte E, engporig
6. U-Rohr

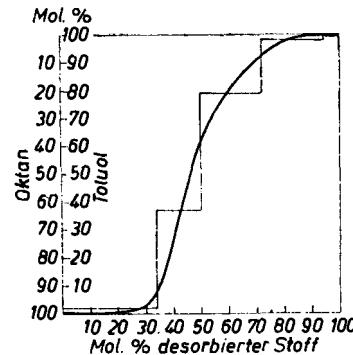


Abb. 4.

1. 50% Toluol-, 50% Oktan-Mischung
2. 2,3 g Oktan und 1,8 g Toluol auf 100 g Silicagel
3. Desorptionstemperatur + 30° bis + 80°
4. Dauer der Desorption: 24 h
5. Silicagel von Fa. Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte E, engporig
6. U-Rohr

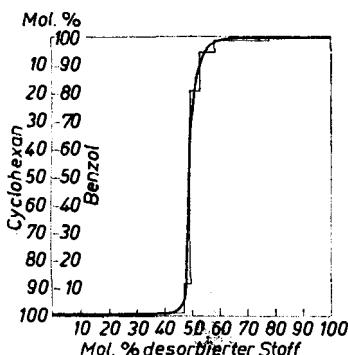


Abb. 5.

1. 50% Benzol-, 50% Cyclohexan-Mischung
2. 3,9 g Benzol, 4,2 g Cyclohexan auf 100 g Silicagel
3. Desorptionstemperatur: 0° bis 90°
4. Zeittyp der Desorption: 2 Tage
5. Silicagel von Fa. Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte E, engporig
6. U-Rohr

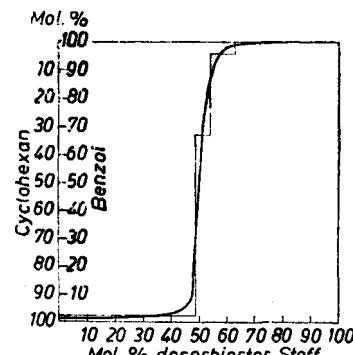


Abb. 6.

1. 50% Benzol-, 50% Cyclohexan-Mischung
2. Das Silicagel wurde vor der Adsorption mit Wasser beladen (100 g Silicagel, 1 g Wasser)
3. Desorptionstemperatur 0° bis 90°
4. Zeittyp der Desorption: 2 Tage
5. Silicagel von Fa. Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte E, engporig
6. U-Rohr

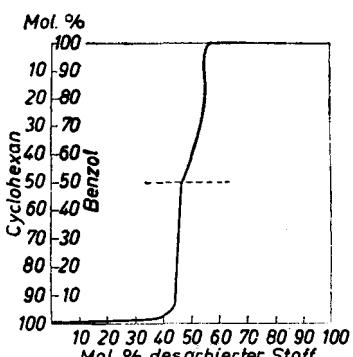


Abb. 7.

1. 50% Benzol-, 50% Cyclohexan-Mischung
2. Nachdem 40% desorbiert waren, U-Rohr geschlossen und 1 h auf 100° erwärmt. Nach 24 h Desorption fortgesetzt
3. Desorptionstemperatur 0° bis 90°
4. Zeittyp der Desorption: 2 Tage
5. Silicagel von Fa. Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte E, engporig
6. U-Rohr

Die Kurven (Abb. 3—7) zeigen die Trennwirkung des Silicagels für eine Reihe von binären Kohlenwasserstoff-Gemischen. Eine größere Zahl von Trennkurven vor allem leichtsiedender Kohlenwasserstoffe ist in der Arbeit (I. c.²)

veröffentlicht; dort war gezeigt worden, daß Silicagel in den Fällen Äthan-Äthylcn und Propan-Propylen eine spezifische Wirkung bei der Trennung besitzt, u. zw. wurden die Stoffe mit einer Doppelbindung stärker gebunden als gesättigte Kohlenwasserstoffe. Es liegt ganz in diesem Sinne, daß die Aromaten besonders fest gebunden werden.

Das Naphthen Cyclohexan (Kp. 80°) wird offenbar besonders schwach gebunden, da es sogar von dem leichter siedenden Hexan (Kp. 69°) bei der Desorption verdrängt wird. In der vorliegenden Arbeit sind nur Trennkurven angeführt, die durch eine Reihe von Messungen zum Teil an verschiedenen Silicagelen vollständig gesichert sind. Die Kurven für die Trennwirkung wurden so gezogen, daß über und unter den Treppenstufen von der Kurve gleiche Flächen abgetrennt werden. Die Treppenkurve ist in einigen Abbildungen eingezeichnet. Um den Vergleich zu erleichtern, wurden jeweils 50%ige Mischungen der beiden Komponenten verwendet.

Separationsfaktor

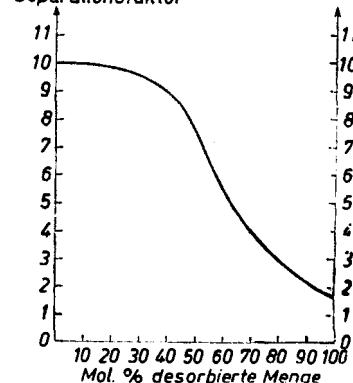


Abb. 8. Beispiel für das Abfallen des Separationsfaktors während der Desorption.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Aus den angeführten Versuchen ersieht man, daß es für die erzielte Trennschärfe von entscheidender Wichtigkeit ist, wie die Ad- bzw. Desorption geleitet wird. Wir wollen uns daher ein Bild über die Vorgänge bei der Trennung durch die Ad- und Desorption machen.

Zunächst wollen wir das Verhalten eines einzelnen adsorbierten Kohlenwasserstoffes bei drei verschiedenen Temperaturen betrachten.

Wird dieser bei einer Temperatur adsorbiert,

(Fall 1): bei der sein Sättigungsdruck unter 1 mm liegt, dann wird der adsorbierte Stoff an dem Silicagel-Adsorber gleich so fest gehalten, daß er praktisch nicht in der Lage ist, seinen Platz an der Adsorber-Oberfläche zu wechseln;

(Fall 2): bei Temperaturen, bei denen der Kohlenwasserstoff einen Sättigungsdruck von 10—50 mm hat, haben die Moleküle schon in stärkerem Maße die Möglichkeit, an der Oberfläche einen Austausch ihrer Plätze vorzunehmen;

(Fall 3): bei Temperaturen, die höher liegen als die Siedepunkte der zu adsorbierenden Stoffe unter Atmosphärendruck, können auch von den am stärksten bindenden Stellen aus die Moleküle ihre Plätze wechseln.

Belädt man Silicagel oder Adsorptionskohle mit 5 bis 10 Gew.-% eines mittelschweren Kohlenwasserstoffs, so hat dieser bei Temperaturen nach Fall 1 keinen meßbaren Partialdruck, bei Temperaturen nach Fall 2 einen solchen in der Gegend von 10^{-2} — 10^{-1} mm, bei solchen nach Fall 3 ist dieser so groß, daß schon teilweise Desorption und Kondensation an den kalten Apparaturteilen eintritt. Will man nun zwei Stoffe durch Desorption trennen, so ist Voraussetzung, daß bei der Adsorption die fester zu bindenden Moleküle an die entsprechenden Adsorptionszentren gelangen können. Man muß daher die Adsorption bei Temperaturen nach Fall 2 vornehmen. Die optimale Desorptionstemperatur ist die, bei der die leichter desorbierbare Komponente gerade einen merklichen Partialdruck besitzt (10^{-1} — 10^{-2} mm). Dies entspricht also auch einer Temperatur nach Fall 2. Benutzt man zur Ad- und Desorption ein Kölbchen, so ist die Temperatur bei der Adsorption nicht von so entscheidender Bedeutung, da man ja vor der Desorption durch entsprechendes Anwärmen eine Gleichgewichtseinstellung des Adsorbats erreichen kann. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Ad- und Desorption in einem U-Rohr vornimmt, bei welchem eine Kolonnenwirkung erzielt werden soll. In diesem Fall ist es notwendig, daß die Stoffe noch so beweglich auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels sind, daß die Komponente, welche stärker adsorbiert wird, auch wirklich an die Adsorptionszentren gelangen kann, welche am stärksten binden. Die hierfür richtige Adsorptions-Temperatur kann erst durch Probieren gefunden werden. Ist dies jedoch gelungen, so können schließlich sehr gute Trennungen erzielt werden (vgl. z. B. Abb. 5). Man erkennt eindeutig, daß die

Trennkurve 6 gegenüber Trennkurve 5 eine Verschlechterung darstellt. Bei den hierfür in Frage kommenden Temperaturen nach Fall 2 bleibt immerhin ein nicht zu vernachlässigender Bruchteil — je nach der Art des Silicagels und der adsorbierten Stoffe — während der Desorption irreversibel gebunden, d. h. beteiligt sich nicht mehr am Platzauftausch. Durch diese

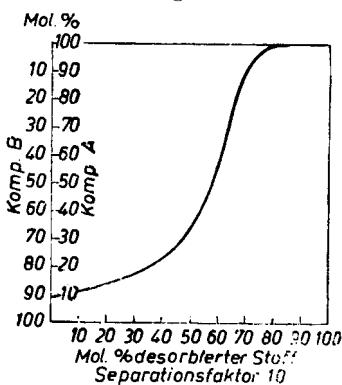


Abb. 9.

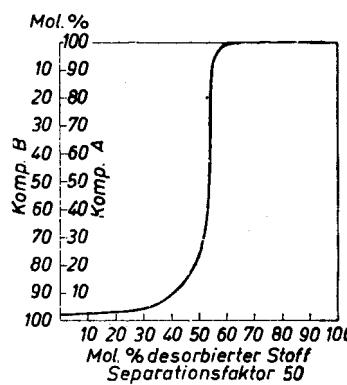


Abb. 10.

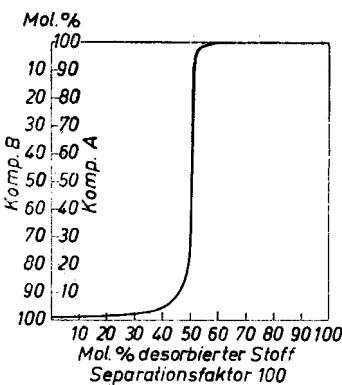


Abb. 11.

tatsache fällt der Trennfaktor merklich, nachdem etwa $\frac{2}{3}$ der leichter desorbierbaren Komponente desorbiert wurden. In Abb. 9, 10 und 11 sind theoretische Trennkurven für konstante Separationsfaktoren angegeben. Man sieht aus Abb. 5 durch Vergleich mit den theoretischen Kurven, daß zu Beginn der Desorption in einer Reihe von Fällen ein Trennfaktor experimentell erreicht wird, der in der Gegend von 50—100 liegt. Der Separationsfaktor nimmt jedoch mit fortschreitender Desorption ab und ist gegen Ende des Desorptionsvorganges bisweilen sehr klein. Bei Abb. 8 wurde aus der Trennwirkung (Abb. 3) der Separationsfaktor in Abhängigkeit der desorbierten Stoffmenge errechnet. Das hier angegebene Beispiel zeigt den Abfall des Separationsfaktors besonders stark. Es liegt nun nahe, nach Mitteln und Wegen zu suchen, das Absinken des Separationsfaktors bei fortschreitender Desorption zu verhindern. Gelänge dies, so wäre man in der Lage, Stoffe bei geringem Anfall einer Übergangsfraction praktisch quantitativ zu trennen. In vielen Fällen sind für das Absinken des Trennfaktors die irreversibel bindenden Stellen verantwortlich zu machen⁶⁾, bisweilen die Tatsache, daß bei fortschreitender Desorption aus einem U-Rohr eine für die Trennung nicht mehr günstige Lagerung der Komponenten am Adsorptionsmittel eintritt. Während das letztere Moment grundsätzlich nicht zu vermeiden ist, — falls man nicht mit mechanisch beweglichen Systemen arbeitet — kann das störende Moment infolge irreversibler Bindung durch Unterbrechung der Adsorption und kurzes Aufheizen behoben werden, da bei der erhöhten Temperatur die Moleküle nunmehr ihre Plätze entsprechend tauschen können. Wird die Desorption bei tiefer Temperatur fortgesetzt, so werden zunächst weitere Mengen des leichter desorbierbaren Stoffes abgegeben, und das verbleibende Adsorbat ist die praktisch reine schwerer desorbierbare Komponente. Man könnte grundsätzlich an die Möglichkeit denken, die störenden Stellen mit einer zweckmäßig gewählten dritten Komponente von Haus aus abzusättigen. Wir haben jedoch mit dieser Arbeitsweise keine guten Erfahrungen gemacht (s. Abb. 6); das Adsorptionsmittel (100 g Silicagel) war in diesem Fall mit 1 g H₂O belegt worden, Näheres darüber soll an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die Größe des absoluten Betrages des Separationsfaktors, d. h. um wieviel leichter im Verhältnis zu ihren Konzentrationen an der Adsorberoberfläche vom einzelnen Silicagel-Korn die eine Komponente desorbiert wird als die zweite, kann durch die angegebenen Versuche nicht direkt bestimmt werden, da bei der Trennung der weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffe die Benutzung eines U-Rohres infolge Kolonnenwirkung einen zu großen Separationsfaktor

⁶⁾ So konnte gezeigt werden, daß sich Xenon-Isotope, welche nacheinander adsorbiert wurden, in gewissen Fällen nicht vollständig durchmischten, sondern die zuerst adsorbierte Komponente ging in der Hauptsache am Ende der Desorption wieder herunter (W. Groth u. P. Harteck, Naturwiss. 29, 535 [1941]).

vortäuscht. Denn es war zu Beginn der Desorption in einigen Fällen eine Komponente vollständig rein herunter gegangen. Immerhin muß der absolute Betrag des Separationsfaktors für das System Cylohexan-Benzol größer als 10 sein, ja sogar in der Gegend von 50 liegen, da sonst bei fortschreitender Desorption — bei der die Kolonnenwirkung aufhört — eine nicht so gute Trennung erzielbar gewesen wäre. Bei den seinerzeit durchgeföhrten Trennungen von Äthan-Äthylen-Gemischen usw. wurden nur wenige Silicagel-Körner verwendet, so daß keine Kolonnenwirkung eintreten konnte, welche den primären Trennfaktor merklich hätte beeinflussen können. Um diese Verhältnisse quantitativ besser zu übersehen, wäre eine thermodynamische Fundierung des Problems sehr erwünscht. Leider sind für diese Zwecke keine brauchbaren calorischen Daten in der Literatur vorhanden. Es soll daher diese Lücke in unserem Institut einigermaßen ausgefüllt werden, um für die Berechnung die notwendigsten Unterlagen zu schaffen. Offenbar spielt die Adsorptionswärme für den Partialdruck des Adsorbates eine analoge Rolle wie die Verdampfungswärme für den Sättigungsdruck eines Stoffes.

Interessant ist der Vergleich der Kochpunkte der untersuchten Stoffe mit der Reihenfolge ihrer Desorption (vgl. Tab. 1). In Tab. 2 sind die Separationsfaktoren für je

Tabelle 1.

Kp 760 mm	Reihenfolge in der Desorption
1. n-Hexan 69°	1. Cyclohexan
2. Cyclohexan 80°	2. n-Hexan
3. Benzol 80°	3. Benzol
4. Toluol 110°	4. n-Oktan
5. n-Oktan 126°	5. Toluol
6. Xylool ~140°	6. Xylool

Tabelle 2.

Separationsfaktoren⁷⁾ für das erste desorbierbare Drittel (U-Rohranordnung)

Binäres Gemisch (Die in der Tabelle links angegebene Komponente desorbiert zuerst)	Desorpt.-temperat.	Separat.-faktoren	Adsorber
Kp 760 mm	Kp 760 mm		
Helium (−269°)	Neon (−246°)	−259°	10 ⁸
Neon (−246°)	Wasserstoff (−252,8°)	−243°	10 ⁴
Wasserstoff (−252,8°)	Deuterium (−249,6°)	−223°	80
Wasserstoff (−252,8°)	Stickstoff (−195,8°)	−213°	10 ⁴
Wasserstoff (−252,8°)	Kohlenoxyd (−191,5°)	−213°	10 ⁴
Wasserstoff (−252,8°)	Sauerstoff (−183°)	−213°	10 ⁴
Wasserstoff (−252,8°)	Methan (−164°)	−180°	10 ⁴
Methan (−164°)	Äthan (−88,3°)	−110°	10 ⁸
Äthan (−88,3°)	Äthylene (−104°)	−50°	180
Äthan (−88,3°)	Propan (−42°)	−50°	50—200
Äthan (−88,3°)	Propan (−42°)	−50°	200
Propan (−42°)	Propylen (−47°)	−40°	50—100
Propylen (−47°)	Propan (−42°)	−40°	2—4
Cyclohexan (+80°)	n-Hexan (+69°)	0°	11
Cyclohexan (+80°)	Benzol (+80°)	+10°	120
Benzol (+80°)	Toluol (+110°)	+10°	90
Benzol (+80°)	n-Oktan (+126°)	+20°	35
n-Oktan (+126°)	Toluol (+110°)	+30°	42
o-Xylool (+144°)	p-Xylool (+138°)	+40°	1—2

2 Kohlenwasserstoffe angegeben⁷⁾. In der Reihe der Aromaten Benzol/Toluol verhält sich das Oktan in bezug auf seine Desorbierbarkeit so, als ob es ein Aromat mit einem Siedepunkt von etwa 95° wäre. Es ist demnach zu erwarten, daß auch die Adsorptionswärme des Oktans zwischen der von Benzol und Toluol liegt.

Eine genaue Theorie der Desorption ist mit Prof. Jensen, Hannover, in Angriff genommen. Hierfür sollen die Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der Belegungsdichte gemessen werden. In allen hier herangezogenen Beispielen ist die Trennwirkung gut bis ausgezeichnet. Es erhebt sich die Frage, ob mit dieser Desorptionsmethode sämtliche Kohlenwasserstoff-Verbindungen genügend großer Flüchtigkeit auseinandergelegt werden können. Es wurde in der Einleitung erwähnt, daß diese Trennmethode bei den Versuchen mit Isotopen, abgesehen von den Wasserstoff-Isotopen, noch zu keinen positiven Ergebnissen geführt hat. Bei den in dieser Arbeit mitgeteilten Trennversuchen handelt es sich immer um die Trennung verschiedener Konstitutionstypen oder Glieder einer homologen Reihe. Die Frage liegt nahe, ob die hier geschilderte Arbeitsweise auch auf isomere Kohlenwasserstoffe mit Erfolg angewendet werden kann. Leider sind die in dieser Richtung von uns durchgeföhrten Versuche sehr mangelhaft, da uns keine isomeren Kohlenwasserstoffe zur Verfügung standen. Es wurden lediglich Versuche mit o-, m- und p-Xylool, welche reinst von Kahlbaum bezogen wurden, durchgeführt. Hierbei war die

⁷⁾ Zum Vergleich sind ferner einige Separationsfaktoren für die leichtflüchtigen Elemente mitaufgeführt.

Trennwirkung unbefriedigend. Dies mag seinen Grund darin haben, daß es für die Festigkeit der Adsorption gleichgültig ist, an welchen Stellen des Benzol-Kerns die beiden Methyl-Gruppen sitzen. Der Sättigungsdruk wird durch dieses Moment bekanntlich etwas beeinflußt. Aus dem soeben Mitgeteilten wäre es besonders interessant, die verschiedenen Isomeren z. B. der Oktane zu untersuchen.

Mit Vorteil wird man sicherlich die Desorptionsanalyse bei der Anfarbeitung von Benzinen (unbekannter Zusammensetzung) verwenden. Man fraktioniert zweckmäßigerweise zuerst mit einer guten Kolonne das Benzin in Fraktionen von etwa 10° Siedeintervall und zerlegt diese einzelnen Fraktionen mit Hilfe des Desorptionsverfahrens. Auf diese Weise

haben wir eine Reihe von Benzinen analysiert und waren schon bei einmaliger Desorption zum Teil zu ganz reinen Einzelkomponenten vorgestellt, die sich als bekannte Kohlenwasserstoffe identifizieren ließen. Überhaupt ist es für Arbeiten, bei denen es auf besondere Reinheit der Stoffe ankommt, von größtem Vorteil, Substanzen, die von bekannten Firmen als chemisch rein bezogen werden, einer Desorptionsreinigung zu unterwerfen. Es stellt sich dabei fast immer heraus, daß einige Promille oder sogar Prozente von Verunreinigungen abgetrennt werden können. Die absolute Reinheit des Produkts läßt sich dann sehr leicht — neben den bekannten Nachweisen — durch die Konstanz des Sättigungsdrukkes bzw. der Wärmeleitfähigkeit nachweisen.

Eingeg. 10. Dezember 1942. [A. 1.]

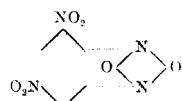
Analytisch-technische Untersuchungen

Nachweis und Bestimmung des Kaliums mit 4,6-Dinitro-benzfuroxan

Von Dr.-Ing. HANS RATHSBURG und ANTON SCHEUERER

Aus der Chemisch-Physikalischen Forschungsanstalt der Dynamit A.-G., Nürnberg

In der einschlägigen Literatur begegnet man einer großen Anzahl schwer löslicher organischer Kalium-Salze. Verhältnismäßig leicht zugänglich ist nun heute das 4,6-Dinitrobenzfuroxan oder 4,6-Dinitro-benzfurazan-1,3-oxyd der nachstehenden Formel:



Das Kalium-Salz $KC_6HO_6N_4 + \frac{1}{2}H_2O$ dieses Körpers, welcher als 4,5-Dinitroso-1,3-dinitro-benzol von Drost¹⁾ beschrieben wurde, ist bei Zimmertemperatur schwer löslich in Wasser, Salzlösungen und Alkohol. Dieses Salz ist zum Nachweis von Kalium-Ionen hervorragend geeignet.

Die Verwendung von Nitrokörpersalzen für Nachweis oder Bestimmung von Kalium-Ionen ist nicht neu, u. a. wurden auch Kaliumpicrat und Hexanitrodiphenylamin-kalium²⁾ hierzu vorgeschlagen. Bei dieser Gelegenheit weisen wir darauf hin, daß das an sich sehr bequeme neue Reagens im Hinblick auf die Sprengstoffeigenschaften³⁾ solcher Kalium-Salze Vorsicht beim Arbeiten erfordert. Anhäufung von Kalium-Salzresten, Trocknen und Verkrustenlassen ist zu unterlassen; denn diese Salze sind empfindlich gegen Reibung, Schlag und Stoß, Zündung mit offener Flamme oder elektrischem Funken sowie gegen Wärme. Reste vom Nachweis mit solchen Salzen werden am besten reduzierend behandelt, also z. B. mit Schwefelsäure und Stahlspänen.

Im riesigen Institut wird der qualitative K-Nachweis mittels Dinitrobenzfuroxannatrium oder Dinitrodinitrobenzolnatrium (abgekürzt Nitrosonatrium) seit mehr als 20 Jahren mit Vorteil geübt.

Hergestellt wird das Natrium-Salz des Dinitrobenzfuroxans aus Pikrylchlorid durch Umsetzung mit Natriumazid⁴⁾, wobei intermedial Pikrylazid gebildet wird. Das entstandene Dinitrobenzfuroxan wird mit Natriumcarbonat-Lösung zum Natrium-Salz umgesetzt.

Das neue Reagens ist in Form einer kaltgesättigten Natrium-Salzlösung, vor allem für den qualitativen Nachweis von Kalium, ferner von Rubidium und Caesium vorgesehen.

Vorteilhaft wird das Reagens aus festem Natrium-Salz frisch bereitet, jedoch kann man durch Alkohol-Zusatz die Haltbarkeit der Lösungen nicht wesentlich erhöhen. Eine etwa 30% Alkohol enthaltende kaltgesättigte Natrium-Salzlösung ergab nach 14 Tagen Stehen noch dieselbe Grenz-

empfindlichkeit wie eine frisch bereitete Lösung; noch in $\frac{n}{100000}$ -Kaliumchlorid-Lösung konnten nach wenigen Stunden Kalium-Ionen mit Nitrosonatrium unter Zuhilfenahme einer Lupe nachgewiesen werden. Auch für Spurenrecherche (unter $\frac{n}{1000}$ -Salzlösungen) ist der Alkohol-Zusatz vorteilhaft.

Besonders eignet sich Nitrosonatrium zum mikrochemischen Nachweis dieser Kationen. Das Kalium-Salz gibt auf dem Objektträger in konz. Lösungen eine rasch auftretende Fällung von goldgelben Büscheln, in verd. Lösungen goldgelbe, rautenförmige Blättchen und baumartige Kristallaggregate. Das Rubidium-Salz fällt in orangefarbenen starken Büscheln und speichenkranzartigen Kristallaggregaten. Das Caesium-Salz gibt in größeren Konzentrationen dunkelorangefarbene Stäbchen mit schiefer Endfläche, die den Kristallformen des Bariumfluorsilicats sehr ähnlich sind. Aus verd. Lösungen scheiden sich nach längerem Stehen baumartige feinverästelte Kristallisatien aus. Lithium gibt mit Nitrosonatrium keine Fällung.

Die Vorteile der Verwendung des Reagens sind vor allem seine Anwendungsmöglichkeit bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammonium-Salzen, ferner der charakteristische violette Oberflächenschimmer des Kalium-Salzes mit seiner tief orangegelben Eigenfarbe.

Löslichkeit: Das Kalium-Salz ist am schwersten löslich, dann folgt Rubidium-Salz und schließlich das Caesium-Salz; löslich ist das Lithium-Salz. Bei 16° wurde die Löslichkeit von Dinitrobenzfuroxankalium zu 0,22 g in 100 cm³ Wasser bestimmt; von Na-Salz zu 2,53 bei 25°. Die Löslichkeit des K-Salzes wurde in 90%iger Kaliumsulfat-Lösung zu 0,08% und in absolv. Äthylalkohol ebenfalls zu 0,08% bei 20° bestimmt.

Sind Rb- und Cs-Verbindungen zusammen in den Lösungen enthalten, so stößt ihre Erkennung nebeneinander als Nitroso-Salz auf Schwierigkeiten. Solche Einzelheiten jedoch, ebenso endgültige Versuche zur quantitativen Bestimmung von K, Rb und Cs mittels Nitrosonatrium können nicht Aufgabe unseres Instituts sein, sondern müssen bei vorhandenem Interesse von einem Speziallaboratorium ausgearbeitet werden.

Versuche zur quantitativen Bestimmung mit Nitrosonatrium wurden hier wohl unternommen, jedoch bedarf die Methode noch einer weitergehenden Ausarbeitung. In einer Reihe von mehr als 20 Versuchen wurde eine Kaliumchlorid-Lösung mit bei 0° gesättigter wässriger Nitrosonatrium-Lösung gefällt, der Niederschlag durch kleine Glasfritteniegel filtriert, mit nitrosokalium-gesättigtem Spiritus bei 0° gewaschen und über Nacht im Calciumchlorid-Exsiccator oder mehrere Stunden bei 40—50° getrocknet.

Bei diesen Versuchen leistete uns Herr Fritz Moser wertvolle Mithilfe.

Eingeg. 9. April 1943. [A. 1.]

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **307**, 49 [1899]; **313**, 299 [1900].
²⁾ Kast u. Langhans, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **14**, 1 [1919]; Winkel u. Maas, diese Zeitschr. **49**, 827 [1936] u. a.
³⁾ Rathsburg, D. R. P. 856 898 [1920].
⁴⁾ Rathsburg, Schweiz. Pat. 97873 [1921].