

### 43. H. Korsching und K. Wirtz: Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Thermodiffusion.

[Aus d. Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 14. Februar 1940.)

#### Inhalt.

1. Zum physikalischen Vorgang der Thermodiffusion in Flüssigkeiten.
  - a) Das Diffusionsproblem.
  - b) Theoretische Ansätze für den Soret-Koeffizienten.
2. Clusiusches Akkumulierungsverfahren in Flüssigkeiten.
  - a) Trennrohr ohne Vorratsvolumina.
  - b) Trennrohr mit großen Vorratsvolumina.
3. Apparaturen.
  - a) Flache Metallapparatur.
  - b) Runde Metallapparatur.
  - c) Glasapparatur.
4. Trennung einiger schwer trennbarer Flüssigkeitsgemische.
  - A) Herstellung von reinem *n*-Hexan aus Petroleumdestillaten und aus Mischungen mit *n*-Octan.
  - B) Über die Entfernung des Wassers aus 95.6-proz. Äthylalkohol.
  - C) Über die Entfernung des Thiophens aus Benzol.
5. Über Versuche zur Trennung zweier in einem Lösungsmittel gelöster Substanzen. (Cholestatrienon-dibromid und Cholestenon in Benzol) (gemeinsam mit L. W. Masch, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie).
6. Schluß.

Im folgenden möchten wir einige Hinweise dafür geben, inwieweit die „Thermodiffusion“ in Flüssigkeiten für den Chemiker ein Hilfsmittel bei der Analyse und Trennung von Substanzen sein kann, die mit einer anderen flüssigen Substanz gemischt bzw. in ihr gelöst sind, und mit den üblichen physikalischen und chemischen Methoden sich nicht oder nur schwer gewinnen lassen. In den beiden ersten Kapiteln wird kurz auf die Grundlagen des Verfahrens eingegangen, wobei hinsichtlich des 2. Kapitels besonders auf die Arbeiten von Clusius<sup>1)</sup> und Debye<sup>2)</sup> verwiesen sei. Im 3. Kapitel werden einige durchprobierte Laboratoriumsapparaturen beschrieben und die beiden letzten Kapitel behandeln Trennversuche, die die Wirksamkeit der Methode erläutern sollen.

Die Konzentrationsänderung gelöster Substanzen in einem Temperaturgradienten ist als Ludwig-Soret-Effekt<sup>3)</sup> schon lange bekannt. Diese Effekte sind jedoch so klein, daß die „thermische Diffusion“ als Trennverfahren erst praktische Bedeutung erlangte, als vor kurzem Clusius und Dickel<sup>1)</sup> ihr wirksames Akkumulierungsverfahren angaben. Sie entwickelten es für die

<sup>1)</sup> K. Clusius u. G. Dickel, Ztschr. physik. Chem. (B) **44**, 397 [1939].

<sup>2)</sup> Arbeiten zur Theorie des Clusiuschen Akkumulierungsverfahrens: P. Debye, Ann. Physik **36**, 284 [1939]; L. Waldmann, Ztschr. Physik **114**, 53 [1939]; W. H. Furry R. C. Jones, L. Onsager, Physic. Rev. **55**, 1083 [1939].

<sup>3)</sup> C. Ludwig, Wiener Sitzungsber. **20**, 539 [1856]; C. Soret, Ann. Chim. Physique (5) **22**, 293 [1881].

thermische Diffusion im Gas, doch ist es für Gas und Flüssigkeit im Prinzip genau dasselbe, und nur bei der praktischen Ausführung sind jeweils einige besondere Gesichtspunkte zu beachten. Der Effekt der Thermodiffusion selbst ist im Gas durch die Arbeiten von S. Chapman<sup>4)</sup> physikalisch verständlich geworden; in Flüssigkeiten dagegen ist dies bisher nur unvollkommen der Fall.

### 1. Zum physikalischen Vorgang der Thermodiffusion in Flüssigkeiten.

a) Das Diffusionsproblem. Bringt man die wäbr. Lösung eines Salzes (z. B. NaCl) zwischen zwei Wände verschiedener Temperatur, so bemerkt man im allgemeinen, daß nach einiger Zeit die Lösung an der kalten Wand konzentrierter als an der warmen ist<sup>3)</sup>. Auch ein Gemisch zweier Flüssigkeiten, wie Hexan und Tetrachlorkohlenstoff, zeigt eine Trennung; CCl<sub>4</sub> reichert sich an der kalten Wand an.

Physikalisch kann man diesen Vorgang als einen Diffusionsstrom auffassen, dessen Größe der Konzentration  $n$  und dem Temperaturgradienten (er herrsche in  $x$ -Richtung) proportional ist:

$$D'n \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1)$$

$D'$  nennt man die „Thermodiffusionskonstante“. Die entstehende Konzentrationsdifferenz ruft einen Diffusionsstrom  $-D \frac{\partial n}{\partial x}$  ( $D$  = Diffusionskonstante) in umgekehrter Richtung hervor. Im Gleichgewicht ist

$$D \frac{dn}{dx} = -D'n \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

Hieraus folgt:

$$\frac{d \ln n}{dT} = - \frac{D'}{D} \quad (3)$$

$-\frac{D'}{D}$  wird „Soret-Koeffizient“ (S. K.) genannt. Er ist ein Maß für die Größe des Trenneffektes. Alle Theorien der Thermodiffusion haben die Berechnung des S. K. zum Ziel. Er kann nur dann als Konstante behandelt werden, wenn es sich um verd. Lösungen und kleine Temperaturdifferenzen handelt.

b) Theoretische Ansätze für den Soret-Koeffizienten. Bisher ist es, wie gesagt, nicht gelungen, den bei den meisten Mischungen und Lösungen vorhandenen Effekt theoretisch verständlich zu machen. In der Gasphase genügt in der Regel irgendeine noch so kleine Verschiedenheit der Masse oder der Größe der Moleküle, um das größere und schwerere Molekül an der kalten Wand anzureichern (Chapman<sup>4)</sup> <sup>5)</sup>. Oft, jedoch nicht immer, ist dies auch in Flüssigkeiten der Fall. So reichert sich z. B. in Aceton-Wasser-Mischungen

<sup>4)</sup> z. B. Philos. Transact. Roy. Soc., London, Ser. (A) 217, 115 [1916]; Philos. Mag. Journ. Sci. (7) 7, 1 [1929].

<sup>5)</sup> Voraussetzung ist, daß ein Kraftgesetz mit  $r^{-n}$ ;  $n > 5$  zwischen den Gasmolekülen gilt. Für  $n < 5$  geht der Effekt umgekehrt; für  $n = 5$  verschwindet er.  $r$  = Abstand der Moleküle.

das Aceton an der warmen Wand an<sup>6)</sup> (Tafel 1, S. 261), und manche physikalisch sonst leicht trennbare Substanzen zeigen gar keinen Effekt (Tafel 1), ohne daß es gelungen wäre, dies befriedigend zu erklären.

Will man also die Thermodiffusion zur Substanztrennung verwenden, so muß man von Fall zu Fall nachsehen, ob der Effekt vorhanden ist. Hierzu liegen auch ältere Untersuchungen vor<sup>7)</sup>.

Alle theoretischen Ansätze zur Erklärung der Thermodiffusion in Flüssigkeiten machen gewisse Konzentrationsverschiebungen im Temperaturgradienten verständlich. Die erste Überlegung stammt von J. H. van't Hoff<sup>8)</sup>. Er hielt den osmotischen Druck eines gelösten Stoffes für die Ursache. Der osmotische Druck sollte proportional der absol. Temperatur  $T$  und der Konzentration  $n$  der gelösten Substanz sein. Bei Temperaturunterschieden müßte sich dann die Konzentration so ändern, daß  $n \cdot T$  konstant bleibt, da sonst Druckgefälle auftreten. Die verblüffend einfache Theorie erklärt weder die große Variabilität des Effektes noch sein völliges Fehlen in einzelnen Fällen.

Th. Wereide<sup>9)</sup> ging von molekularen Vorstellungen aus. Das Resultat seiner Überlegungen ist, daß sich die Konzentrationen an der warmen bzw. kalten Wand umgekehrt wie die Wurzeln aus den dort vorhandenen gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten verhalten sollen. Das gelegentliche Verschwinden des Effektes führt er darauf zurück, daß in diesen Fällen die wirksame Form der beteiligten Molekülsorten gleich ist.

Neuere auf molekulare Vorstellungen fußende Ansätze<sup>10)</sup> machen sich die Modelle zunutze, die für die Transportvorgänge in Flüssigkeiten von Seiten der physikalischen Chemie entwickelt worden sind. Man denkt sich z. B. die Flüssigkeit als ein quasikrystallines Gitter, dessen Ordnung sich hauptsächlich dadurch von der eines Krystalls unterscheidet, daß sie nicht so weitreichend ist. In diesem Gitter kommt jedem Teilchen ein bestimmter Platz zu. Zu einem Platzwechsel ist eine gewisse Energie  $Q$  erforderlich, die z. B. bei der Ionenwanderung von einem äußeren elektrischen Feld geleistet werden kann, bei der normalen Diffusion aber von der Temperaturenergie der Flüssigkeit geliefert wird. Sie kann sich aus Teilenergien zusammensetzen: Aktivierungsenergie, Lochbildungsenergie, deren Summe gewöhnlich auftritt; bei der Thermodiffusion wirken die einzelnen Energien u. U. jedoch mit verschiedenen Vorzeichen. Ihre Differenz hängt empfindlich von den Einzelwerten ab und erklärt die Variabilität des Effektes. Es scheint, daß dieses kinetische Modell die wahren Verhältnisse, besonders das gelegentliche Verschwinden des Effektes, befriedigender zu beschreiben imstande ist<sup>11)</sup>.

Für sehr große Moleküle, die in einem Lösungsmittel, dessen molekulare Struktur daneben verschwindet, suspendiert sind, hat Debye<sup>10)</sup> durch eine einfache Überlegung gezeigt, daß der S. K. proportional dem Volumen wachsen

<sup>6)</sup> K. Clusius u. G. Dickel, *Naturwiss.* **27**, 148 [1939].

<sup>7)</sup> Ältere experimentelle Arbeiten über den Ludwig-Soret-Effekt in Flüssigkeiten: P. van Berchem, *Compt. rend. Acad. Sciences* **110**, 82 [1890]; Th. Wereide, *Ann. Physique* **2**, 55 [1914]; A. Eilert, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **88**, 1 [1914]; J. Chipman, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2577 [1926]; H. R. Bruins, *Ztschr. physik. Chem.* **180**, 601 [1927]; C. C. Tanner, *Trans. Faraday. Soc.* **23**, 75 [1927].

<sup>8)</sup> *Ztschr. physik. Chem.* **1**, 487 [1887].

<sup>9)</sup> *Ann. Physique* (9) **2**, 67 [1914].

<sup>10)</sup> K. Wirtz, *Naturwiss.* **27**, 369 [1939]; *Ann. Physik* **36**, 295 [1939].

<sup>11)</sup> Vergl. auch eine demnächst erscheinende Arbeit mit J. W. Hiby.

sollte. Quantitative Versuche hierzu stehen noch aus, doch besitzen Lösungen großer Moleküle, wie z. B. die von Sterinen in Benzol (vergl. Kap. 5, Tafel 5), in der Tat große Soret-Koeffizienten.

Eine thermodynamische Behandlung des Soret-Effektes in Flüssigkeiten stammt von C. Wagner<sup>12)</sup>.

## 2. Clusiussches Akkumulierungsverfahren in Flüssigkeiten.

Man könnte sich ein Trennverfahren mittels Thermodiffusion so ausgebildet denken, daß man das Flüssigkeitgemisch in einen senkrechten Zylinder bringt, dessen oberes Ende geheizt, und dessen unteres Ende gekühlt wird, und dann nach einiger Zeit die angereicherten Fraktionen an beiden Enden abzapft. Die Wirksamkeit dieser einfachen Anordnung wird jedoch durch verschiedene Umstände begrenzt. Die mögliche Temperaturdifferenz ist durch Siede- und Gefrierpunkt eingeengt. Macht man den Zylinder nicht sehr kurz, so wird die Trennzeit sehr lang, wofür die normale Diffusionsgeschwindigkeit ein Maß abgibt. (In Flüssigkeiten ist  $D \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Tag.}$ ) Ein kurzes Trennrohr aber hat den Nachteil, daß sich nur wenig getrennte Substanz an den Enden befindet. Vor allem aber ist die einfache Methode durch die Kleinheit des Effektes an sich zur Unfruchtbarkeit verurteilt, und hat sich deswegen trotz häufiger Hinweise ihrer Entdecker nicht durchsetzen können, Normale Soret-Koeffizienten in Flüssigkeiten sind nämlich von der Größenordnung  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$ .

Alle diese Schwierigkeiten werden durch das von Clusiussche<sup>1)</sup> Akkumulierungsverfahren behoben, das unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Flüssigkeiten kurz skizziert sei. Man bringt die Substanz zwischen zwei senkrechte Wände der Höhe  $h$  und vom Abstand  $a$ , zwischen denen ein horizontaler Temperaturgradient  $\frac{\Delta T}{a}$  herrscht ( $\Delta T =$  Temperaturdifferenz). Infolge von Dichteunterschieden strömt unter dem Einfluß der Erdschwere an der heißen Wand die Flüssigkeit nach oben, an der kalten nach unten. Dieser Konvektionsstrom transportiert also die durch die Thermodiffusion an der warmen Wand angereicherte Substanz nach oben, die an der kalten angereicherte nach unten. Infolgedessen bildet sich nun auch senkrecht zum Temperaturgradienten ein Konzentrationsgefälle aus, das um so größer wird, je höher die Apparatur ist. Die Wirksamkeit dieser Umlaufstromverstärkung hängt sehr davon ab, ob die Geschwindigkeit des Umlaufstromes und die Zeit, die zur Einstellung des horizontalen Thermodiffusionseffektes nötig ist, gut zusammen passen. Für eine bestimmte Substanz und eine gegebene Temperaturdifferenz  $\Delta T$  hängt beides vom Abstand  $a$  ab. Nach Debye<sup>2)</sup> kann man den optimalen Abstand bei Flüssigkeiten nach folgender Formel berechnen:

$$a = \sqrt[3]{\frac{600 \mu D}{\beta \rho g \cdot \Delta T}} ; \quad (4)$$

$\mu =$  innere Reibung;  $D =$  Diffusionskonstante der betrachteten Substanz;  $\beta =$  Ausdehnungskoeffizient der Mischung;  $\rho =$  Dichte der Mischung;  $g =$  Erdschwere. Setzt man mittlere Werte ein:  $\mu = 0.01$ ;  $D = 10^{-5}$ ;  $\beta = 10^{-3}$ ;  $\rho = 1$ ;  $g = 10^3$ ;  $\Delta T = 60^\circ$ , so folgt:  $a = 10^{-2} \text{ cm}$ . Der geeignete Plattenabstand ist also von der Größenordnung  $0.1 \text{ mm}$  (Debye 1. c.).

<sup>12)</sup> Ann. Physik (5) 3, 629 [1929].

Das Trennverhältnis, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen einer Flüssigkeitskomponente an den beiden Enden, wird für dieses optimale  $a$  bei Anreicherung am unteren Ende nach genügend langer Zeit, (verdünnte Lösung vorausgesetzt):

$$\frac{n_{\text{oben}}}{n_{\text{unten}}} = e^{-0.4 \cdot \Delta T \cdot \frac{D'}{D} \cdot \frac{h}{a}} \quad (\text{stationärer Fall}). \quad (5)$$

Die Gleichungen (4) und (5) gelten unabhängig davon, ob sich an den Enden des Trennrohres Vorratsvolumina befinden oder nicht. Es scheint demnach, als ob man durch beliebig lange Rohre beliebig große Trennungen erzielen könnte.

Diese Hoffnung wird enttäuscht, wenn man den zeitlichen Verlauf der Trennung betrachtet. Wir wollen das für verschiedene Fälle tun und bezeichnen hierfür das arbeitende Volumen zwischen den Platten mit  $A$ , die Summe der Vorratsvolumina an den Enden des Rohres mit  $V$ .

a) Trennrohr ohne Vorratsvolumina:  $\frac{V}{A} \ll 1$ . Hier zeigt eine Abschätzung (Debye<sup>2)</sup>), daß die Zeit, die zum Erreichen des Endgleichgewichts nötig ist, von der Größenordnung  $\Theta_0 = \frac{h^2}{\pi^2 D}$  ist<sup>13)</sup>, bei optimalem Abstand  $a$ . Bei einer Länge  $h$  von nur 10 cm erreicht man also in der Regel das Trenngleichgewicht erst nach rund 10 Tagen<sup>13)</sup>. Das Trennverhältnis folgt für Versuchszeiten  $t \ll \Theta_0$  und kleine Trennungen der Formel (optimales  $a$  — Gleich. (4) — vorausgesetzt)<sup>2)</sup>:

$$\frac{n_o}{n_u} = 1 - 1.4 \frac{D' \cdot \Delta T}{a \sqrt{D}} \cdot \sqrt{t} \quad (6)$$

d. h. die Trennung schreitet mit der Wurzel aus der Versuchszeit fort, und ist unabhängig von  $h$ , was experimentell bestätigt wurde<sup>14)</sup> <sup>15)</sup>.

Dies bedeutet für die Praxis, daß in der Regel Apparaturen, die länger als 10 cm sind, keine Vorteile gegenüber kürzeren bieten, wenn man nicht sehr lange Versuchszeiten wählt. „Es ist aber noch zu überlegen, ob bei kurzer Versuchsdauer noch ein genügend starker Effekt erreicht werden kann. Hier aber liegen die Verhältnisse günstig, weil die Trennung mit  $\sqrt{t}$  fortschreitet, so daß eine Verminderung der Trennzeit auf 1/100 erst eine Verminderung der Trennung auf 1/10 bedeutet.“ (Debye<sup>2)</sup>.) Hieraus folgt unmittelbar, daß zur Erzielung großer Trennungen eine stufenweise Trennung günstig ist (Kap. 3).

Bei großen Trennungen tritt an die Stelle von (6) ein komplizierter Exponentialausdruck<sup>16)</sup>, doch dürfte der aus den einfachen Formeln sich ergebende Überblick in der Regel ausreichend sein.

b) Große Vorratsvolumina:  $\frac{V}{A} \gg 1$ . In diesem häufig vorkommenden Fall ist der zeitliche Verlauf ganz anders. Beschränkt man sich auf Appa-

<sup>13)</sup> Da  $D$  im Gas rund  $10^5$ -mal größer ist, ist die Trennzeit dort entsprechend kürzer (vergl. Clusius u. Dickel, l. c.).

<sup>14)</sup> H. Korschung u. K. Wirtz, Naturwiss. 27, 367 [1939].

<sup>15)</sup> Für  $t \ll \Theta_0$  ist übrigens der optimale Abstand  $a$  ein wenig größer als (4) entspricht (vergl. Debye, l. c.).

<sup>16)</sup> Debye, unveröffentlicht.

raturen, bei denen die Höhe  $h$  des Arbeitsvolumens so groß ist, daß die charakteristische Zeit  $\Theta_0$  ohne Vorratsvolumina groß gegen die in Frage kommende Arbeitszeit  $t$  ist, so gehorcht die Trennung, sofern  $\frac{D'\Delta T}{D} \ll 1$ , was in der Regel der Fall ist, folgender Formel<sup>17)</sup>:

$$\frac{n_u}{n_o} = \frac{1 + \varepsilon \cdot t}{1 - \varepsilon \cdot t} \quad (7)$$

$$\varepsilon = \frac{ba^3}{V} \cdot \frac{\beta g \rho \cdot \Delta T}{6 \mu} \cdot \frac{D' \cdot \Delta T}{120 D}; \quad (8)$$

$b$  = Breite der arbeitenden Flächen; die übrigen Größen haben ihre frühere Bedeutung. Für kleine Zeiten geht dies über in:

$$\frac{n_u}{n_o} = 1 + 2 \varepsilon t \quad (9)$$

d. h. am Anfang wächst die Trennung linear mit der Versuchszeit.

Das Gleichgewicht erreicht man erst nach einer Zeit, die größer als  $\Theta_0$  selbst ist. Nach L. Waldmann<sup>2)</sup> gilt für diese Zeit, falls  $\frac{V}{A} \gg 1$ , angenähert:

$$\Theta' = \Theta_0 \frac{V}{A}. \quad (10)$$

In Wirklichkeit wird man häufig mit Apparaturen arbeiten, bei denen Vorrats- und Arbeitsvolumen von vergleichbarer Größe sind. Durch Vergleich mit den unter a) und b) geschilderten Extremfällen wird man die Trennzeit in diesen Fällen abschätzen können. Hierhin gehören z. B. die im nächsten Kapitel beschriebenen „runden, Metallapparate“, bei denen  $\frac{V}{A} = 2$  (vergl. auch Abbild. 6, S. 262).

Die Theorie gilt nur für verd. Lösungen bzw. für Fälle, in denen  $\frac{D'}{D}$  konstant ist. Bei konzentrierten Lösungen und starker Trennung kann man die Theorie immer nur auf kleine Stücke des Rohres anwenden, in denen  $D'$  konstant bleibt, und die Beschreibung des ganzen Trennrohres durch Aneinandersetzen solcher Stücke versuchen. Für Flüssigkeiten läßt sich bisher eine allgemeine Konzentrationsabhängigkeit von  $\frac{D'}{D}$  ähnlich der für die Gasphase von Chapman abgeleiteten nicht angeben (vergl. <sup>17)</sup>).

### 3. Apparaturen.

Im folgenden werden drei Typen von Laboratoriumsapparaten beschrieben. Die Aufgabe besteht darin, Wände verschiedener Temperatur im Abstand einiger Zehntel Millimeter voneinander anzuordnen. Die warme Wand wurde in der Regel elektrisch geheizt, die kalte Wand durch Leitungswasser gekühlt. Die Wände müssen gut wärmeleitend sein, d. h. wenn möglich aus Metall bestehen. Verlangt die Natur der zu untersuchenden Substanz nichtmetallische Wände, z. B. Glas, so ist zu bedenken, daß die Wärmeleitfähigkeit von

<sup>17)</sup> J. W. Hiby u. K. Wirtz, Physik. Ztschr. **41**, 77 [1940].

Glas von der Größenordnung der vieler Flüssigkeiten ist, daß also bei den kleinen Wandabständen ein erheblicher Teil des überhaupt vorhandenen Temperaturgradienten in der Wand liegt und für die Thermodiffusion verloren ist. Auch den Wärmeübergängen an den Grenzschichten ist Aufmerksamkeit zu schenken, speziell dem zwischen kalter Wand und Kühlwasser. Bei einer Laboratoriumsapparatur wird es oft gut sein, wenn man sie leicht auseinander nehmen und reinigen kann. Auf Grund der in Kap. 2 mitgeteilten Überlegungen wurden die Apparate alle 10 cm hoch gemacht.

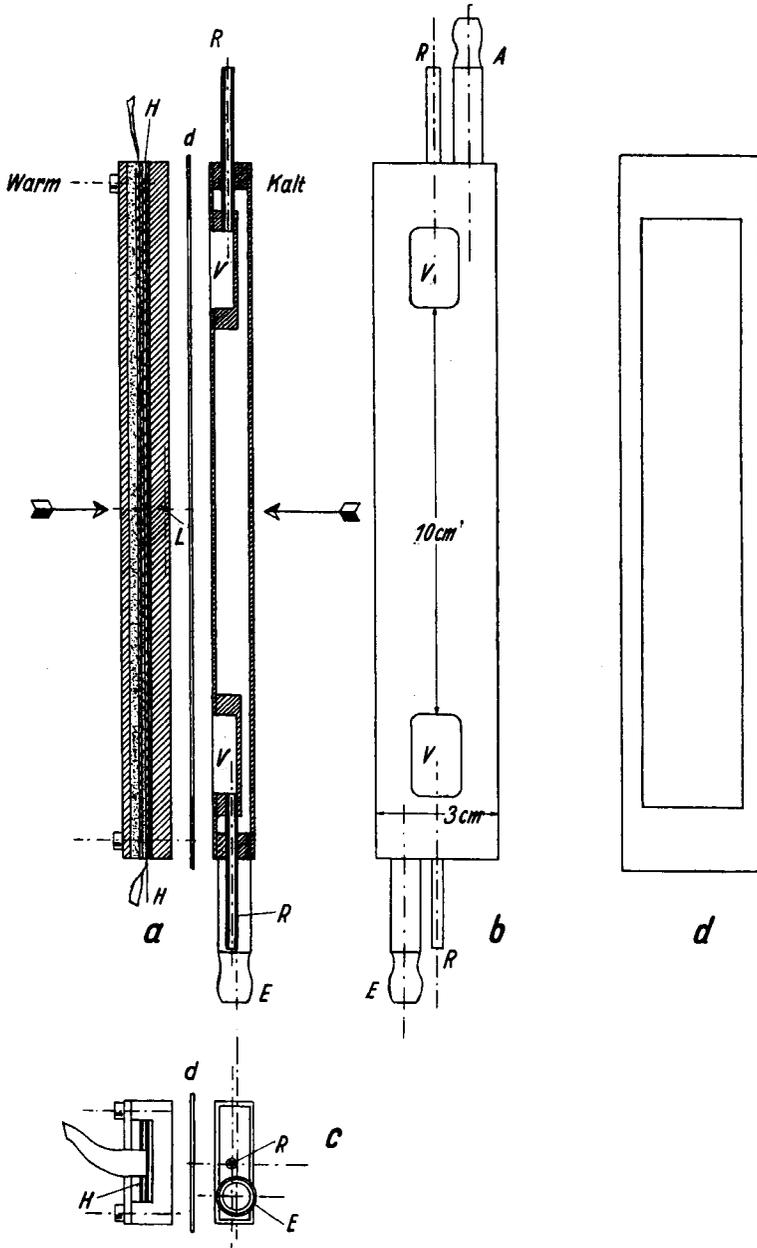
a) Flache Metallapparatur. In der Abbild. 1 ist eine Anordnung skizziert, deren Dimensionen aus der maßstabgerechten Zeichnung hervorgehen. Die kalte Wand besteht aus einem rechteckigen Stück Profilrohr, das von Leitungswasser durchströmt wird. Oben und unten ist auf der arbeitenden Seite die Wand des Profilrohres aufgeschnitten (Abbild. 1a und 1b); auf die Löcher wurde je ein ausgehöhltes Messingklötzchen so aufgelötet, daß sie allseitig von Kühlwasser umflossene Vorratsvolumina  $V$  von je etwa 1 ccm bilden. Von jedem Vorratsvolumen  $V$  führt ein etwa 2 mm starkes Röhrchen  $R$  nach oben bzw. unten ins Freie, das je nach Inhalt der Apparatur entweder durch dünnen Gummischlauch oder durch Zulöten oder durch Schraubverschluß mit Bleidichtung verschlossen werden kann. Abbild. 1b zeigt die Aufsicht der kalten Hälfte.

Die warme Seite wurde in der Regel durch ein etwa 10 mm dickes Stück Messingblech gebildet, in das auf der Rückseite in eine ausgefräste Rinne eine elektrische Heizwicklung (vergl. weiter unten) eingebettet wird. (Schnitt Abbild. 1a und Grundriß Abbild. 1c). Zwischen Heizkörper und arbeitender Oberfläche bleiben etwa 5 mm massives Metall, wodurch eine sehr gleichmäßige Wärmeverteilung erzielt wird. In diese 5 mm wurde von der Seite her, etwa 1 bis 2 mm von der arbeitenden Oberfläche entfernt, ein feines Loch  $L$  gebohrt, in das ein Kupfer-Konstanten-Thermoelement zur Temperaturmessung eingeführt wurde.

Die elektrische Heizung ( $H$ ) der warmen Seite wurde folgendermaßen ausgeführt: In die eingefräste Rinne wurde zunächst ein etwa 1 mm dicker Glimmerstreifen gelegt. Darauf kam der Heizkörper, der aus einem etwas schmaleren Glimmerstreifen bestand, auf den etwa 1.5 m Chrom-Nickeldraht, Querschnitt 0.3 mm, gewickelt wurden; Gesamtwiderstand 24 Ohm. In Abbild. 1a ist der Heizkörper bis zu den Enden der warmen Wand durchgehend gezeichnet; in Wirklichkeit hörte er meist auf halber Höhe der Vorratsvolumina auf. Auf den Heizkörper kam noch ein Asbeststreifen als Deckel und dann wurde die ausgefräste Rinne durch einen aufgeschraubten Metalldeckel verschlossen.

Bei einer Flüssigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Wassers waren etwa 300 Watt Heizleistung nötig, um die warme Wand auf etwa  $80^{\circ}$  zu halten. Die kalte Wand erwärmt sich bei unserer Anordnung dann auf etwa  $10^{\circ}$  über die Temperatur des Kühlwassers. Man könnte diese Erwärmung wahrscheinlich durch Verbesserung des Wärmeüberganges zum Kühlwasser, z. B. durch Anbringen von Kühlrippen, vermindern. In der Regel betrug bei unseren Versuchen die Temperaturdifferenz etwa  $50-60^{\circ}$ .

Die beiden Hälften „warm“ und „kalt“ wurden unter Zwischenlegen eines Gummirahmens  $d$  (vergl. Abbild. 1a und 1c; Aufsicht: 1d) in Richtung der Pfeile durch Klammern aufeinander gepreßt. Die Dicke des Gummis



Abbild. 1. Flache Metall-Trennapparatur. Bedeutung der Buchstaben: a Schnitt durch heiße Seite (links), Gummirahmen d und kalte Seite (rechts). b Kalte Seite Aufsicht. c Grundriß. d Gummirahmen. A Ausfluß, E Einfluß der Kühlung, H Heizung, L Loch zur Einführung eines Thermoelementes, R Einfüllröhrchen für die Vorratsvolumina, V Vorratsvolumen; heiße und kalte Seite werden in Pfeilrichtung aufeinander gepreßt.

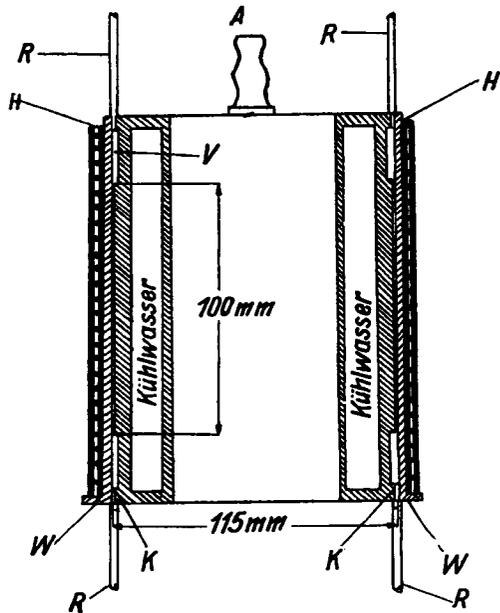
bestimmte den Abstand  $a$  (Kap. 2) der Wände<sup>18)</sup>. Nach Gleichung (4) ergab sich  $a = 0.25$  mm als ein für viele Fälle günstiger Wert des Abstandes. Wir haben ihn bisher bei allen Versuchen benutzt. Vor dem Zusammensetzen der beiden Hälften wurden die arbeitenden Flächen plan geschliffen und poliert. Bei wäßrigen Lösungen bewährte sich zum Schutz gegen Korrosion auf den polierten Flächen eine hauchdünne Kollodiumhaut.

Das arbeitende Volumen beträgt bei dieser Apparatur etwa 0.5 ccm, die Vorratsvolumina zusammen etwas mehr als 2 ccm.  $\frac{V}{A}$  ist also schon ziemlich groß (Kap. 2).

Das zu trennende Flüssigkeitsgemisch wird in die Apparatur am besten durch das untere Einfüllröhrchen R eingesaugt. Dabei läßt man vorteilhaft die Flüssigkeit einigemal hin- und herfließen, damit etwaige Luftblasen aus der Apparatur weggespült werden. Nach dem Versuch pipettiert man das obere Volumen ab und läßt das untere auslaufen.

Die Betriebssicherheit der „flachen Metallapparatur“ ist sehr groß. Es trat nie der geringste Verlust von Flüssigkeit ein, sofern nicht der Gummiraahmen durch die Flüssigkeit angegriffen wurde.

b) Runde Metallapparatur. Diese in Abbild. 2 skizzierte Apparatur vermeidet den Gummiraahmen der flachen Metallapparatur. Es wurde verlangt, daß beide Vorratsvolumina zusammen sich zum Arbeitsvolumen wie 2:1 verhalten, und die Höhe des arbeitenden Volumens wieder 10 cm und der Abstand der arbeitenden Wände 0.25 mm sei. Ein vorgeschriebenes Vorratsvolumen bestimmt dann die übrigen Dimensionen der Trennapparatur. Um stufenweise Trennungen vornehmen zu können, wurden diese „runden“ Apparate in mehreren Größen gebaut (vergl. weiter unten). In Abbild. 2 ist die größte Type skizziert. Die warme Wand (W) wird durch ein außen liegendes Messingrohr gebildet, auf das ein elektrischer Heizkörper H aufgewickelt ist; die kalte Wand (K) durch ein darin liegendes Messingrohr, an dem innen das Kühlwasser vorbeifließt. Dazwischen liegt das arbeitende Volumen, hier etwa 9 ccm. Oben und unten wird durch eine Einfräsung



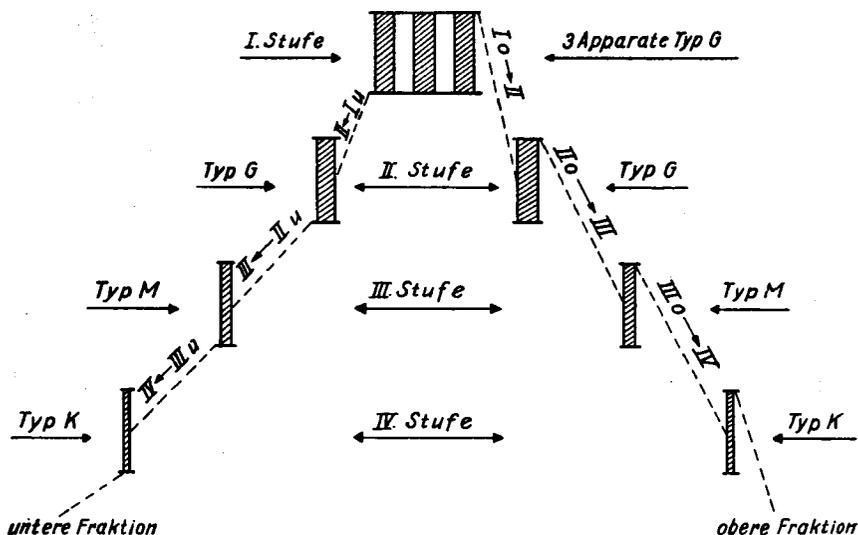
Abbild. 2. Runde Metall-Trennapparatur, Längsschnitt (Großer Typ G). Bedeutung der Buchstaben: A Ausfluß des Kühlwassers (der Einfluß liegt oben auf dem Deckel vorn und ist nicht gezeichnet), H Heizkörper, K kalte Wand, R Einfüllröhrchen für die Vorratsvolumina, V Vorratsvolumen, W warme Seite.

<sup>18)</sup> Der Membran-Gummi wurde von der Firma B. Gollmer, Berlin NW 40, Neues Tor 1a, bezogen.

in die kalte Wand je ein Vorratsvolumen  $V$  gebildet, ebenfalls je 9 ccm. Zu den Vorratsvolumina führen die Rohre  $R$ , die wie bei der flachen Apparatur zur Einfüllung der Substanz dienen. Das Kühlwasser, das durch  $E$  ein- und  $A$  abfließt, füllt nicht das ganze Innere des Trennrohres, sondern nur ein verhältnismäßig enges Volumen (vergl. Abbild. 2), damit es überall gleichmäßig an der Wand  $K$  vorbeiströmt. Dies wird in der skizzierten Apparatur noch dadurch verstärkt, daß sich sowohl Einfluß wie Ausfluß auf dem Deckel des Apparates befinden. Das Kühlwasservolumen wird innen durch zwei senkrechte, radial stehende, Wände, in denen sich am unteren Ende zwei Durchflußlöcher befinden, in zwei Hälften geteilt, in denen das Kühlwasser nach oben bzw. unten strömt. Trotzdem ist bei dieser großen Apparatur die Wandkühlung schlechter als bei kleineren.

Die Heizung  $H$  besteht bei der skizzierten Apparatur aus etwa 20 Windungen Chrom-Nickel-Band (Querschnitt  $0.1 \times 3$  mm) mit einem Gesamtwiderstand von rund 40 Ohm, aufgewickelt auf eine Asbestunterlage von etwa 1 mm Dicke und nach außen ebenfalls durch Asbest isoliert. Zur Temperaturmessung wird außen auf die heiße Wand, unter der Heizwicklung ein Thermoelement aufgelötet.

Die einzelnen zylindrischen Wände wurden auf der Drehbank bearbeitet und unten zusammengelötet. Die heiße Wand dehnt sich im Betrieb durch die Erwärmung ein wenig aus. Deshalb wurde die obere Naht zwischen heißer und kalter Wand nicht gelötet, sondern mit Erfolg zur Dichtung ein von Merk gelieferter „Zinkleim“ benutzt, der warm aufgetragen zu einer elastischen, in organischen Flüssigkeiten unlöslichen Masse erstarrt.



Abbild. 3. Schema einer 4-stufigen Trennung. Die gestrichelten Linien deuten an, wie das stufenweise Umfüllen der getrennten Volumina zu geschehen hat;  $u$  = unten,  $o$  = oben.

Von diesen „runden Metallapparaturen“ wurden noch zwei kleinere Typen konstruiert, die jeweils die Bedingung erfüllten, daß sie durch ein Vorratsvolumen der nächstgrößeren Type ganz gefüllt wurden, und damit eine stufenweise Trennung eines Gemisches ermöglichten. Den eben beschrie-

benen größten Apparat nennen wir G, den mittleren M und den kleinsten K. Dann verhalten sich die Volumina in einzelnen folgendermaßen:

Apparat G: Gesamtv. 27 ccm; Arbeitsv. 9 ccm; Vorratsv. je 9 ccm.

Apparat M: Gesamtv. 9 ccm; Arbeitsv. 3 ccm; Vorratsv. je 3 ccm.

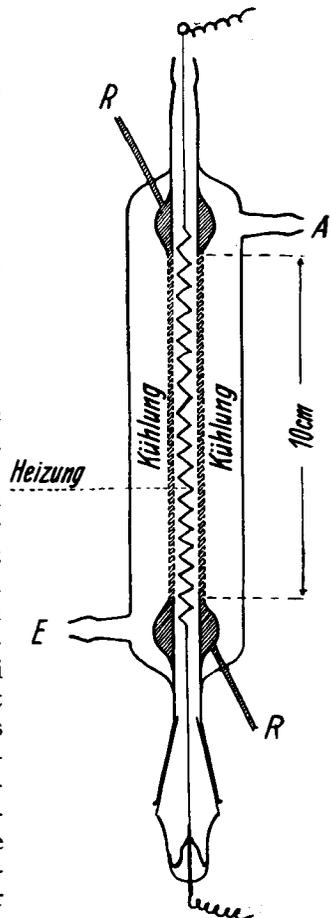
Apparat K: Gesamtv. 3 ccm; Arbeitsv. 1 ccm; Vorratsv. je 1 ccm.

Von der Type G wurden fünf, von den nächsten je zwei Stück gebaut. Mit diesen Apparaten kann eine 4-stufige Trennung durchgeführt werden. (Vergl. die schematische Darstellung Abbild. 3.) Die in den höheren Stufen mögliche Wiederverwendung des oberen Volumens im Trennvorgang der unteren Substanz bzw. umgekehrt, überlegt man von Fall zu Fall leicht. Die Trennwirkung der kleinen Apparate M war wegen der besseren Kühlung stets am größten. Der mittlere Energieverbrauch war bei den drei Typen: G = 1000 Watt, M = 330 Watt, K = 110 Watt für die in Kap. 4 B beschriebene Alkohol-Wassertrennung ( $\Delta T \sim 55^\circ$ ).

Es empfiehlt sich, das Volumen aller Apparate in bezug auf die nächste Stufe etwas überzudimensionieren, da beim Umfüllen Verluste eintreten können.

c) Glasapparatur. Greifen die zu trennenden Substanzen Metall an, so kann man eine Apparatur aus Jenaer Glas (Abbild. 4) benutzen, die sich zusammenhängend vor der Flamme blasen läßt. Der mit Substanz gefüllte Raum ist schraffiert. Oben und unten erweitert er sich zum Vorratsvolumen. Die Wände des engen Arbeitsvolumens sind gestrichelt; sie sind sehr dünn (0.1 bis 0.2 mm). Dies ist nötig, damit nicht der Temperaturgradient infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Glases im wesentlichen in der Wand verläuft. Im innersten Rohr befindet sich eine elektrische Heizung, die bei unseren Versuchen in eine Flüssigkeit eingebettet war. Durch Aufsetzen eines Rückflußkühlers kann man die Heizung als Siedethermostat ausbilden. Die untere Zuführung der Heizvorrichtung ist in einem unten an die Apparatur anzusetzenden Schliß eingeschmolzen. Die ganze Trennapparatur ist von einem Kühlmantel umgeben, durch den das Leitungswasser fließt; er stabilisiert zugleich das Ganze in mechanischer Hinsicht.

Zur Herstellung der sehr dünnen arbeitenden Glasrohre wurde eine große Anzahl Proberohre vor der Flamme ausgezogen. Unter ihnen wurden die herausgesucht, die über 10 cm gerade und fehlerfrei waren, und unter diesen wieder solche, die so ineinander paßten, daß der Wandabstand



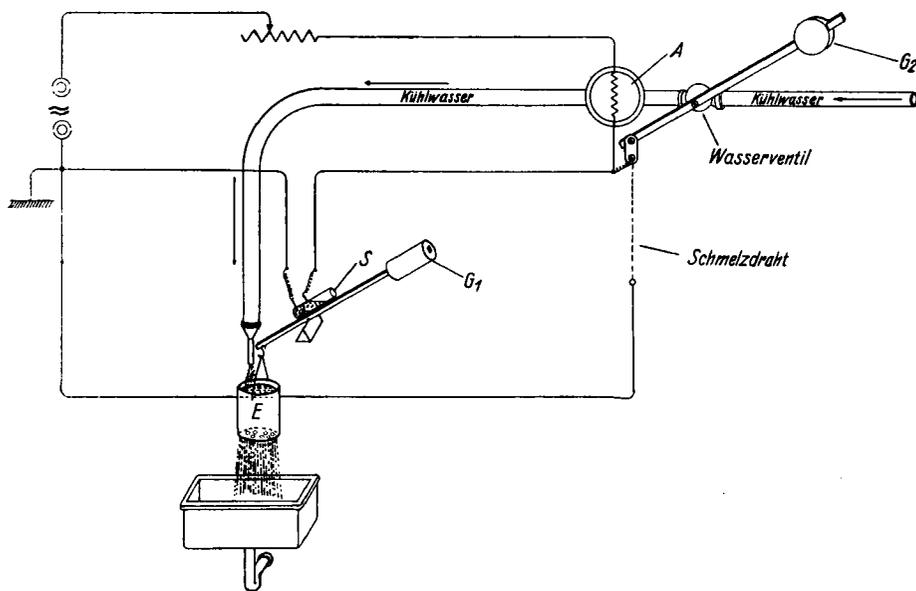
Abbild. 4. Glas-Trennapparat. A, E = Aus- und Einfluß des Kühlwassers, R Einfüllröhrchen für die Vorratsvolumina. Der schraffierte Raum enthält die zu trennende Mischung.

ungefähr 0.2 mm war. Diese wurden mit der Apparatur so zusammen geblasen, daß dieser Abstand über die ganze arbeitende Höhe erhalten blieb<sup>19)</sup>.

Die Trennergebnisse mit diesen Apparaten waren ausnahmslos viel schlechter als mit den Metallapparaten (da die Glaswände trotz geringer Dicke einen zu großen Teil des Temperaturgradienten aufnahmen), so daß wir keine systematischen Versuche ausführten.

d) Sicherungseinrichtung. Unsere Apparate wurden auf dem Dachboden des Instituts aufgebaut. Zum Schutz gegen Überschwemmungen wurde eine einfache Anordnung getroffen (Abbild. 5), die beim Abplatzen eines Schlauches und anderen Störungen in der Kühlwasserzufuhr die elektrische Heizung und die Wasserleitung automatisch abstellt:

Das aus der Apparatur in Pfeilrichtung abströmende Wasser fließt in einen an einem Hebel hängenden Eimer E, der im Boden so viele Löcher hat, daß er durch den Zufluß gefüllt gehalten wird. Bleibt aus irgendeinem Grund der Zufluß aus, so entleert er sich,



Abbild. 5. Sicherungseinrichtung bei Störungen der Kühlwasserzufuhr (vergl. Text).

und der Hebel senkt sich durch das Gewicht  $G_1$  auf die andere Seite. Diese Bewegung schaltet mittels eines Quecksilberkippschalters S die Stromzuführung der Apparatur A aus. Dadurch erhält ein im Nebenschluß liegender Schmelzsicherungsdraht Spannung und brennt durch. Dieser Draht hält einen zweiten Hebelarm, der jetzt durch das Gewicht  $G_2$  betätigt wird und die Wasserzufuhr sperrt (System Löschbrause). Die Apparatur ist dann ganz abgestellt und kann erst nach Ersetzen der Schmelzsicherung wieder in Betrieb genommen werden.

#### 4. Trennung einiger schwer trennbarer Flüssigkeitsgemische.

In der Tafel 1 geben wir eine Übersicht über Konzentrationsverschiebungen in Flüssigkeitsgemischen, bei denen es uns nicht auf quantitative

<sup>19)</sup> Diese Arbeiten wurden alle in ganz hervorragender Weise durch den Glasbläsermeister des Instituts, Hrn. Huber, ausgeführt.

Tafel 1.  
Trennversuche an Mischungen zweier Flüssigkeiten.

Substanzen <sup>20)</sup>		Ausgangs- konzentra- tionen <sup>21)</sup>		Apparat- Typ	Trenn- dauer in Stunden	Temperat- differenz $\Delta T$	Oben ange- reichert	Konzentra- tion der oben angereicherten Substanz <sup>21)</sup>		Differenz aus den Werten der links nebenstehen- den Spalte	Be- mer- kungen
I	II	I	II					oben	unten		
H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	70	30	Fl	48	60	H <sub>2</sub> O	71.1	68.4	2.7	vergl. Lit. <sup>14)</sup>
H <sub>2</sub> O	Methylalkohol	50	50	G	22	35	Alkohol	55	45	10	vergl. Ab- bild. 6 u. Taf. 3
H <sub>2</sub> O	Äthylalkohol	50	50	Fl	24	50	Alkohol	61	33	28	
H <sub>2</sub> O	Buthylalkohol	10	90	G	28	60	Alkohol	95.3	—	10	keine Trennung $\pm 0.5\%$
Methyl- alkohol	Äthylalkohol	50	50	G	20	35	—	—	—	44	
Benzol	Thiophen	50	50	K	26	55	Benzol	72	28	44	} Vergl. 4. } Kap. Ab- schn. e
Benzol	Thiophen	75	25	K	24	55	Benzol	88	50	38	
Benzol	Cyclohexan	50	50	M	22	50	—	—	—	keine Trennung $\pm 0.2\%$	
Cyclo- hexan	Tetrachlor- kohlenstoff	80	20	G	20	45	Cyclo- hexan	100	66	34	
Cyclo- hexan	n-Hexan	80	20	G	20	40	n-Hexan	52	4	48	
Cyclo- hexan	o-Dichlor- benzol	95	5	K	21	50	Cyclo- hexan	99	91	8	
n-Brom- propyl	i-Brom- propyl	50	50	K	23	35	—	—	—	keine Trennung $\pm 1\%$	
Chlor- benzol	Toluol	20	80	K	20	50	Toluol	97.6	60.3	37	Vergl. Ab- bild. 6
n-Hexan	n-Octan	45	55	K	17	50	n-Hexan	77	23	44	Vergl. Tafel 2
n-Hexan	Tetrachlor- kohlenstoff	50	50	K	24	45	n-Hexan	98.2	4.5	94	Vergl. Lit. <sup>14)</sup>

Resultate ankam, sondern nur auf die Feststellung des Effektes und auf Hin-  
weise bezüglich seiner Größenordnung. Auf physikalische Fragen, die man  
z. B. an das Fehlen der Trennung bei einzelnen Gemischen anschließen könnte,  
gehen wir nicht ein. Daß zwei ähnlich gestaltete Moleküle wie Benzol und  
Cyclohexan sich nicht trennen, heißt noch nicht, daß nicht kleine Unterschiede

<sup>20)</sup> Es wurden immer die reinsten im Handel erhältlichen Substanzen verwendet.

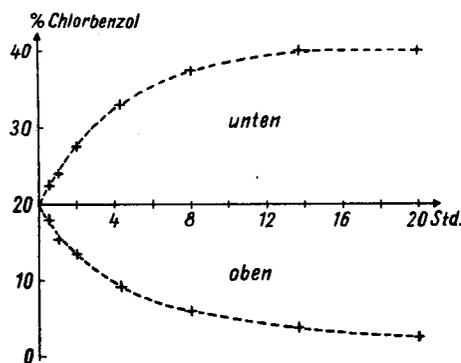
<sup>21)</sup> Bei H<sub>2</sub>O—D<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>O—Äthylalkohol bedeuten die Zahlen Gewichtsprozente,  
sonst Volumenprozente.

in Form und Masse in anderen Fällen doch positive Effekte hervorrufen. Abbild. 6 zeigt die Zeitabhängigkeit einer Trennung am Beispiel Toluol-Chlorbenzol in einer runden Metallapparatur, Typ K, mit  $\frac{V}{A} = 2$  (vergl. Kap. 3).

Um die Wirksamkeit des Verfahrens als Hilfsmittel für den Chemiker zu beleuchten, haben wir drei Fälle ausführlicher untersucht: A. Die Reindarstellung von *n*-Hexan aus einem Petroleumdestillat und aus Mischungen mit reinem *n*-Octan, B. Die Entfernung des Wassers aus 95.6-proz. Äthylalkohol und C. Die Entfernung des Thiophens aus Benzol.

#### A. Herstellung von reinem *n*-Hexan aus Petroleumdestillaten und aus Mischungen mit *n*-Octan.

Käufliches *n*-Hexan (Kahlbaum-Präparat) ist ein Petroleumdestillat vom Brechungsvermögen (B.-V.)  $n_D^{25}$  1.3878. Das B.-V. des reinen synthetischen *n*-Hexans ist  $n_D^{25}$  1.3722<sup>22)</sup>; sein Siedepunkt 69° C. Aus dem B.-V. von *n*-Heptan:  $n_D^{25}$  1.3851, *n*-Octan:  $n_D^{25}$  1.3951, *n*-Nonan:  $n_D^{25}$  1.4032, ... ist zu schließen, daß das Destillat einen sehr hohen Prozentsatz von Heptanen, Octanen und zumindest auch Nonanen enthält. Wir haben versucht, aus diesem hexanhaltigen Gemisch reines *n*-Hexan zu isolieren. Dies gelang in drei Stufen. Das Ausgangsgemisch wurde in Apparat Type G (Kap. 3) gebracht (heiße Wand etwa 60° C,  $\Delta T \sim 35^\circ$ ). Nach 24 Stdn. zeigte der Inhalt des oberen Volumens das B.-V.  $n_D^{25}$  1.3780, war also schon verhältnismäßig nahe an das B.-V. des reinen *n*-Hexans herangerückt. Dieses Produkt wurde wiederum in einen Apparat Typ G unter denselben Bedingungen gefüllt; das obere Volumen zeigte nach 24 Stdn. ein B.-V.  $n_D^{25}$  1.3733. Seine Dichte war  $d_{30}^{30}$  0.658



Abbild. 6. Zeitabhängigkeit einer Trennung. Substanzgemisch: Toluol (80 %) und Chlorbenzol (20 %), Apparatur: Runde Metallapparatur Typ K mit  $\frac{V}{A} = 2$ ;  $\Delta T \sim 50^\circ$ .

(Reines Hexan  $d_{30}^{30}$  0.654). Dieses Produkt der 2. Stufe wurde in einen Apparat der Type K eingefüllt (Temperatur der heißen Wand etwa 65° C;  $\Delta T \sim 40^\circ$ ). Nach 24 Stdn. konnten aus dem oberen Volumen dieser 3. Stufe 1.2 ccm Substanz entnommen werden, deren B.-V. sich nur sehr wenig auf  $n_D^{25}$  1.3725 geändert hatte und sehr nahe an dem Wert für reines *n*-Hexan  $n_D^{25}$  1.3722 herangekommen war. Eine Dichtebestimmung ergab  $d_{30}^{30}$  0.654, d. h. den Wert von reinem *n*-Hexan. Isomere Hexane waren wegen ihrer niedrigen Siedepunkte sicher nicht mehr vorhanden; sie hätten bei den hohen verwendeten Wandtemperaturen verdampfen sollen.

So gewonnenes *n*-Hexan haben wir, um einen quantitativen Einblick in den Reinigungsvorgang zu bekommen, mit reinem synthetischem *n*-Octan

<sup>22)</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen 5. Aufl. Erg.-Bd. IIIa, 332 usw.; vergl. B. J. Mair, Journ. nat. Bur. Standards Res. 9, 457 [1932].

(Kahlbaum) vom B.-V.  $n_D^{20}$  1.3956 (dieses B.-V. ist in hinreichender Übereinstimmung mit dem von Mair [l. c.] angegebenen Wert:  $n_D^{20}$  1.3951) vermischt und einer erneuten Behandlung unterworfen. Zur völligen Reindarstellung des Hexans aus einem Gemisch von annähernd gleichen Volumenprozenten waren ebenfalls drei Stufen nötig. Die Ergebnisse sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Tafel 2.  
Trennung von *n*-Hexan — *n*-Octan;  $\Delta T \sim 40^\circ$ .

Stufe	Ausgangsgemisch Vol.-Proz.		Trennzeit in Stdn.	Trennergebnis in Volumenprozent <sup>23)</sup>			
	Hexan	Octan		oben		unten	
	Hexan	Octan		Hexan	Octan	Hexan	Octan
1	45	55	17	67	33	22.5	77.5
2	67	33	24	87	13	49	51
3	87	13	24	<b>99</b>	—	77	23

Der Verlauf der Trennung entspricht ganz dem der oben geschilderten Abtrennung des Hexans aus dem Petroleumdestillat. In drei Stufen gelangt man von einer 45-proz. Lösung zu reinem Hexan. Zweifellos könnte man bei Apparaten, die dem vorliegenden Fall optimal angepaßt wären (vergl. Kap. 2), die Trennung in zwei Stufen, wenn nicht in einer einzigen durchführen. Für so wenig zähe Substanzen wie leichte Kohlenwasserstoffe dürfte z. B. ein etwas längeres Trennrohr (15—20 cm) vorteilhaft sein. Der Energieverbrauch für die beschriebene Abtrennung des Hexans aus dem Petroleumdestillat beträgt insgesamt etwa 85 kWh; Ausb. = 1 ccm (in unserem Fall; bei Benutzung eines Apparates Typ M in der letzten Stufe würde die Ausbeute 3 ccm betragen haben, ohne daß der Energieverbrauch merklich größer gewesen wäre.)

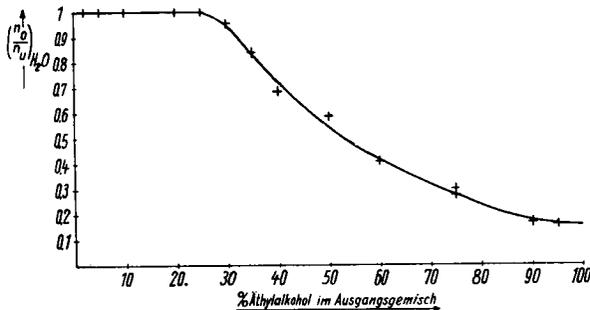
## B. Über die Entfernung des Wassers aus 95.6-proz. Äthylalkohol.

Reiner Äthylalkohol läßt sich bekanntlich nicht durch einfache Destillation gewinnen, da Alkohol und Wasser bei 95.6% Alkoholgehalt ein konstant-siedendes Gemisch bilden. Es schien uns deswegen sehr instruktiv für die Brauchbarkeit des neuen Trennverfahrens zu sein, ausgehend vom konstant-siedenden Gemisch das Wasser aus dem Alkohol zu entfernen.

Hierzu verschafften wir uns zunächst ein rohes Bild von der Trennbarkeit in verschiedenen Konzentrationsbereichen, indem verschiedene Mischungen in demselben Trennrohr (Typ F1;  $\Delta T \sim 50^\circ$ ) unter gleichen Versuchsbedingungen je 24 Stdn. behandelt wurden, und dann das Verhältnis  $\frac{n_o}{n_u}$  von Wasser und von Alkohol gemessen wurde. Das Ergebnis ist für Wasser in Abbild. 7 wiedergegeben. Das eigentliche physikalische Verhalten wird durch eine solche Kurve nur unvollkommen wiedergespiegelt, da Änderungen der Zähigkeit, des Ausdehnungskoeffizienten usw. in Abhängigkeit von der Konzentra-

<sup>23)</sup> Es wurde nur das jeweils obere Volumen in die nächste Stufe eingefüllt, da das Ziel war, reines *n*-Hexan herzustellen. Die stufenweise Einfüllung des unteren Volumens würde zu reinem Octan führen.

tion den Verlauf beeinflussen und die Wirkungen des sich ändernden Soret-Koeffizienten verwischen. Man sieht jedoch, daß bei kleinen Alkoholkonzentrationen die Trennung verschwindet (und zwar innerhalb Bruchteilen von Alkoholprozenten), bei großen Konzentrationen dagegen ansteigt. Aus physikalischen Gründen ist zu erwarten, daß die Trennung konstant wird, wenn die Lösung in bezug auf eine Komponente verdünnt und damit das Verhalten



Abbild. 7. Trennung Äthylalkohol—Wasser, Verhältnis der Konzentrationen des Wassers  $\frac{n_{\text{oben}}}{n_{\text{unten}}}$  nach 24-stdg. Trennung in der „flachen Metallapparatur“ (Abbild. 1),  $\Delta T \sim 50^\circ$ , in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration.

der seltenen Moleküle unabhängig voneinander wird<sup>24</sup>); Abbild. 7 bestätigt dies auch für kleine H<sub>2</sub>O-Konzentrationen. Aus der Abbildung geht hervor, daß der Alkohol im oberen Gefäß angereichert wird. Wegen des großen Effektes erhält man Alkohol von  $\sim 99.8\%$  schon in einer Stufe. Verwendet wurde auch hier ein Apparat der Type G (heiße Wand etwa  $70^\circ$ ;  $\Delta T \sim 55^\circ$ ). Wegen der großen Zähigkeit wird der Gleichgewichtszustand viel langsamer erreicht als bei dem in Abbild. 6 angegebenen Beispiel der Toluol-Chlorbenzol-Mischung. Die Ergebnisse sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Tafel 3.

Entfernung von Wasser aus Äthylalkohol (App. Typ G;  $\Delta T \sim 55^\circ$ ).

Trennzeit in Stdn.	Prozent Wasser		Trennzeit in Stdn.	Prozent Wasser	
	oben	unten		oben	unten
0	4.4	—	49	$0.3 \pm 0.1$	—
4	4	—	70	$0.2 \pm 0.1$	90.5
29	1	—			

Der Versuch wurde mehrmals mit demselben Ergebnis wiederholt. Der Energieaufwand ist auch hier hoch und beträgt etwa 70 kWh (dauernder Verbrauch etwa 1 kW) für die Herstellung von 9 ccm Alkohol von  $\sim 99.8\%$ .

Zum Nachweis der kleinen Wassermengen benutzten wir die Methode von K. R. Dietrich und C. Conrad<sup>25</sup>): Das Gemisch wird mit Magnesiumnitrid zusammen-

<sup>24</sup>) Vergl. H. R. Bruins, Ztschr. physik. Chem. **130**, 601 [1927], wo dies bei sehr verdünnten Manil-Lösungen bestätigt wird.

<sup>25</sup>) Ztschr. angew. Chem. **44**, 532 [1931].

gebracht; H<sub>2</sub>O entwickelt Ammoniak, das in *n*/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgefangen wird; die Säure wird titriert.

Versuche, die letzten 0.2 % Wasser zu entfernen, stießen auf Schwierigkeiten, die nicht mit dem Trennverfahren selbst zusammenhängen. Wurde Alkohol mit 0.2 % H<sub>2</sub>O in einen sorgfältig getrockneten und ausgeheizten Apparat Typ G gebracht, so verarmte während des Versuchs die ganze Lösung an Wasser, das offenbar durch Adsorption oder eine Reaktion mit den großen heißen Messingflächen aus dem Alkohol entfernt wurde. Wir hätten nun die Versuche in der Glasapparatur (Kap. 3) ausführen können. Jedoch waren deren Vorratsvolumina zu klein, um die für unser Nachweisverfahren notwendigen Substanzmengen aufzunehmen. Kleine Mengen erfordern nämlich besondere Maßnahmen, den Wasserdampf der Luft fernzuhalten. Der Neubau geeigneter Glasapparate und die Fortführung dieser Versuche zum Entfernen der letzten 0.2 % H<sub>2</sub>O konnten aus äußeren Gründen leider nicht mehr ausgeführt werden.

### C. Über die Entfernung des Thiophens aus Benzol.

Technisches Rohbenzol enthält stets einen kleinen Prozentsatz (bis zu etwa 0.5%)<sup>26)</sup> Thiophen, von welchem es sich sehr schwer reinigen läßt. Die Siedepunkte sind nahe benachbart: Thiophen 84° C; Benzol 80.4°. Die Trennung wird in der Regel auf chemischem Weg vorgenommen. Wir haben zunächst ebenso wie im Fall des Alkohols bei verschiedenen Konzentrationen festgestellt, ob ein Trenneffekt vorhanden ist. Eine 50-proz. Mischung zeigte nach einem Tag in einem Apparat der Type K ( $\Delta T \sim 55^\circ$ ; vergl. Tafel 1) im oberen Volumen 28% Thiophen und 72% Benzol, während unten das Thiophen entsprechend angereichert war. Bei einer Ausgangskonzentration von 28% Thiophen enthält das obere Volumen nach gleicher Behandlung noch 12% Thiophen, das untere 50%. Analysiert wurde in diesen Konzentrationsbereichen mittels des B.-V.

Nach diesen Vorversuchen wurde die Möglichkeit untersucht, das Thiophen aus einer 1.2%-proz. Lösung in Benzol völlig zu entfernen. Diese Lösung ist so verdünnt, daß wiederum keine starke Abhängigkeit der Trennung von der Konzentration zu erwarten ist; d. h. daß unter sonst gleichen Bedingungen der Trennversuch auch bei fortschreitender Verdünnung der Ausgangsmischung stets dasselbe Verhältnis der Thiophenkonzentration  $\frac{n_{\text{oben}}}{n_{\text{unten}}}$  (vergl. Kap. 2) zeigen sollte. Dies war in der Tat der Fall, und zwar war stets  $\left(\frac{n_{\text{oben}}}{n_{\text{unten}}}\right)_{\text{Thiophen}} \sim 4$ . Da die Analyse mittels des Brechungsindex bei 1% Thiophengehalt zu versagen beginnt, wurden kleinere Konzentrationen colorimetrisch mit Hilfe der Indopheninreaktion bestimmt<sup>27)</sup> (vergl. die Angaben am Schluß des Kapitels).

Wir beschränkten uns diesmal darauf, alle Versuche in einer kleinen Apparatur, Typ K (S. 259) zu machen. Die getrennten Substanzen einer Stufe wurden analysiert und das jeweils thiophenfreieste Produkt aus den Ausgangssubstanzen neu hergestellt und eingefüllt. So geben unsere Versuche lediglich ein Modell einer wirklichen Trennung, zeigen jedoch die praktische Durchführbarkeit. Die Versuche sind in Tafel 4 zusammengestellt.

<sup>26)</sup> Vergl. z. B. Karrer, Lehrbuch d. Organ. Chemie, Leipzig [1936].

<sup>27)</sup> C. Schwalbe, Chem.-Ztg., 29 (II) 895, [1905].

Tafel 4.

Entfernung des Thiophens aus Benzol

(App. Typ K.  $\Delta T \sim 55^\circ$ ; heiße Wand etwa  $70^\circ$ . Versuchsdauer je 24 Stdn.).

Stufe	Ausgangskonzentration des Thiophens in %	Thiophengehalt nach der Trennung	
		oberes Volumen %	unteres Volumen %
1	1.2	$0.3 \pm 1$	1.5
2	0.3	$0.1 \pm 0.05$	0.4
3	0.1	$0.04 \pm 0.01$	0.15
4	0.04	$0.015 \pm 0.005$	0.07

Nach der 4. Stufe enthält also das Benzol nur noch 0.015% Thiophen. Bei 0.01% Thiophengehalt fanden wir etwa die Grenze der Farbreaktion mit Isatinschwefelsäure, die zum Nachweis diente.

Die theoretische Ausbeute einer 4-stufigen Trennung ist klein. Geht man von rund 90 ccm 1.2-proz. Lösung aus, so sollte man aus der 1. Stufe etwa 27 ccm, aus der zweiten etwa 9 ccm, aus der 3. Stufe etwa 3 ccm und aus der 4. Stufe etwa 1 ccm Benzol von den in der Tafel genannten Reinheitsgraden erhalten. (Vergl. Kap. 3b, Abbild. 3.) Der Energieverbrauch für eine solche Trennung würde rund 110 kWh betragen.

Zum colorimetrischen Nachweis des Thiophens. Zur Bestimmung der kleinen Thiophenmengen gingen wir von den Angaben von C. Schwalbe<sup>27)</sup> aus. Zunächst wurde eine 0.05-proz. Lösung von Isatin in konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Die Schwefelsäure war kein reines Präparat; nach Schwalbe soll in reiner Schwefelsäure die Farbreaktion sehr langsam eintreten. Da uns nur sehr kleine Mengen zu untersuchender Lösung zur Verfügung standen, haben wir den Farbttest immer in offenen Porzellanschälchen ausgeführt und nicht im geschlossenen Meßkolben. Wir fanden dabei ebenso wie Schwalbe, daß man noch etwa 0.01 % Thiophen in Benzol nachweisen kann, wenn man — wie es bei allen unseren Tests geschah — zu je 0.5 ccm Isatinschwefelsäure 0.1 ccm zu untersuchende Lösung hinzugibt und das Schälchen schwenkt. Wir haben nach Schwalbes Angaben eine Reihe von Probelösungen hergestellt, u. a. von 0.7, 0.5, 0.3, 0.1, 0.07, 0.05, 0.025, 0.01 % Thiophengehalt, mit denen die zu analysierenden Mischungen im Parallelversuch visuell verglichen wurden. Mit Benzol reinst von Kahlbaum gab unsere Isatinlösung auch nach mehreren Stunden nicht die mindeste Verfärbung. Eine 0.01-proz. Thiophenlösung zeigte schon nach  $\frac{1}{2}$  Min. schwachbraune Färbung, die im Verlauf von 10 Min. hellviolett wurde. Bei Konzentrationserhöhung auf 0.025 % wurde die Färbung satter, um bei noch höheren Konzentrationen von anfänglicher Grünfärbung in tiefes Blau überzugehen. Die Meßgrenzen sind im wesentlichen durch die Unterteilung der Vergleichslösungen bestimmt. Von 0.5 % Thiophengehalt können ohne Schwierigkeit 0.6 und 0.4-proz. Lösungen unterschieden werden, und entsprechend bei 0.05 % solche von 0.06 und 0.04 %. Zwischen 0.025 und 0.01 % ist der Unterschied im Verlauf der Färbung so groß, daß man nötigenfalls zweifellos eine Unterscheidung von um 0.005 % verschiedenen Lösungen erzielen könnte.

## 5. Über Versuche zur Trennung zweier in einem Lösungsmittel gelöster Substanzen.

(Cholestatrienon-dibromid und Cholestenon in Benzol)

(gemeinsam mit L. W. Masch. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie).

Unübersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn zwei gelöste Stoffe voneinander getrennt werden sollen, da die Effekte des Lösungsmittels störend

hinzukommen. Das im folgenden untersuchte Beispiel sollte ursprünglich als Modellversuch für andere Trennungen in Lösung aus dem Gebiet der Sterinchemie dienen, und bot verschiedene Vorteile hinsichtlich Handhabung und Analyse der Versuche. Es handelte sich um Benzol-Lösungen von Cholestatrienon-dibromid<sup>28)</sup> ( $C_{27}H_{38}OBr_2$ ; Mol.-Gew. 540) und Cholestenon ( $C_{27}H_{44}O$ ; Mol.-Gew. 384), deren Konzentration durch ihre optische Drehung gemessen wurde. Beide Substanzen reichern sich in bezug auf das Lösungsmittel Benzol im unteren Vorratsvolumen an; wir wollen dies „sedimentieren“ nennen. Ihre Sedimentationsgeschwindigkeit ist verschieden; dies kann zur Trennung ausgenutzt werden. Die Theorie dieser Trennweise ist kürzlich ausführlich dargestellt worden<sup>17)</sup>. Anfangs haben beide Substanzen überall die Ausgangskonzentration; nach langer Trennzeit sind beide überwiegend im unteren Gefäß angereichert und stehen dort wieder im Ausgangskonzentrationsverhältnis zueinander. Dazwischen liegt ein Zeitpunkt, an dem die schneller sedimentierende (hier schwerere) Substanz unten prozentual am konzentriertesten ist. In speziellen Fällen (nämlich wenn Gleich. 9, Kap. 2, gilt) kann man diese optimale Zeit vorausberechnen<sup>17)</sup>.

Die relative Anreicherung der leichten, langsamer sedimentierenden Substanz in bezug auf die schwere erfolgt im oberen Vorratsvolumen und wächst stetig mit der Trenndauer bis zu einem Gleichgewichtswert. Da die Absolutkonzentration dabei jedoch abnimmt, sind dem Verfahren, besonders bei mehrstufiger Trennung, Grenzen gesteckt<sup>17)</sup>.

Die Ergebnisse solcher Trennversuche in einer Stufe sind in Tafel 5 und Abbild. 8 wiedergegeben; die Abbildung entspricht Spalte 5 der Tafel. Das Trennmaximum (bei 1 Stde.) im unteren Volumen tritt deutlich hervor. Das Konzentrationsverhältnis der beiden gelösten Substanzen wächst nur von 1 auf 1.2. Die Ausbeute ist verhältnismäßig gut (Spalte 2 u. 3, Tafel 5). Im oberen Volumen ist die Trennung besser, aber die Ausbeute schlecht. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen.

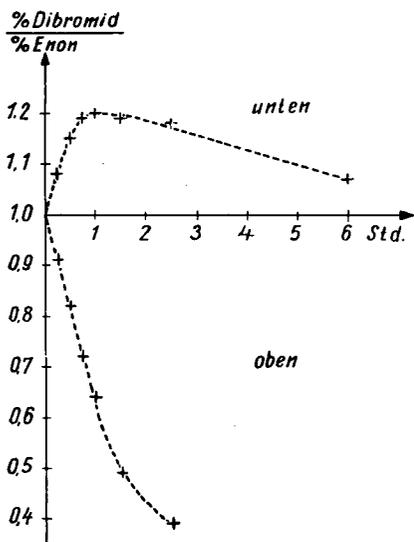
Tafel 5.

Trennung von Cholestatrienon-dibromid und Cholestenon in Benzol-Lösung  
(App. Typ K,  $\Delta T \sim 45^\circ$ ).

1 Versuchsdauer in Stdn.	2 Gesamt- konzentration in mg/ccm		3 Gesamt- konzentration oben unten	4 % Dibromid		5 % Dibromid % Enon	
	oben	unten		oben	unten	oben	unten
0	100	100	1	50	50	1	1
0.25	79	129	0.61	47.6	51.9	0.91	1.08
0.5	57	137	0.42	44.9	53.4	0.82	1.15
0.75	44	162	0.27	41.9	54.3	0.72	1.19
1	29	173	0.17	39.1	54.6	0.64	1.20
1.5	19	194	0.10	33	54.3	0.49	1.19
2.5	17	187	0.09	28.1	54.1	0.39	1.18
6	7	208	0.03	—	51.7	—	1.07

<sup>28)</sup> A. Butenandt, G. Schramm u. H. Kudszus, A. 531, 176 [1937].

Mit dem Ziel, das Dibromid anzureichern, wurde die Substanz des unteren Volumens 6-mal hintereinander im Maximum der Kurve (Abbild. 8) einer Trennung unterworfen. In den ersten 2 Stufen wurden Apparate vom Typ M benutzt, in den nächsten Typ K. Das untere Volumen, dessen Gesamtkonzentration nach der Trennung höher als die Ausgangskonzentration ist, wurde gegebenenfalls mit Benzol so weit verdünnt, daß es zur Füllung der nächsten Stufe dienen konnte. Ausgehend von etwa 20 ccm Lösung (enthaltend 1 g Dibromid + 1 g Cholestenon;



Abbild. 8. Trennung von Cholestatrienon-dibromid und Cholestenon in Benzol-Lösung in „runder Metallapparatur“ (Typ K,  $\Delta T \sim 45^\circ$ ); die Kurven geben das Verhältnis der Konzentrationen Dibromid/Enon im oberen und unteren Vorratsvolumen an. Im unteren wird ein bei 1 Stde. liegendes Maximum durchlaufen. Für die Absolutkonzentrationen vergl. Tafel 5.

1. Stufe: 2 Apparate Typ M parallel) wurden bei einem Versuch in der 6. Stufe unten  $\sim 1$  ccm Lösung enthaltend 80 mg/ccm, davon  $\sim 70\%$  Dibromid und  $\sim 30\%$  Cholestenon als Endergebnis erhalten. Der Versuch wurde mehrfach unter Veränderung der Ausgangskonzentration mit dem entsprechenden Resultat wiederholt. Würde in allen Stufen die optimale Trennung 1.2 (Abbild. 8) erreicht, sollte man in der 6. Stufe

$\frac{\% \text{ Dibromid}}{\% \text{ Enon}} = (1.2)^6 = 3$  erwarten, während wir nur  $70 : 30 = 2.3$  erhielten. Möglicherweise rührt dies von einer Konzentrationsabhängigkeit der Trennung her; wir sind dieser Frage nicht nachgegangen. Es scheint jedenfalls, daß dem Verfahren in diesem Fall kaum praktische Bedeutung für eine völlige Trennung zukommt.

In einem Versuch wurde Tetrachlorkohlenstoff an Stelle von Benzol als Lösungsmittel verwandt. Hier war auch nach tagelangen Versuchen nicht die Spur einer Sedimentation oder Trennung zu bemerken, d. h. Dibromid und Cholestenon haben in  $\text{CCl}_4$  verschwindende Soret-Koeffizienten. Damit könnte zusammenhängen, daß die beiden Stoffe aus  $\text{CCl}_4$  nur mühsam analysenrein gewonnen werden können; die letzten Spuren von  $\text{CCl}_4$  verschwinden erst nach mehrtägig. Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator, während Benzol sich leicht entfernen läßt. Erfahrungsgemäß besitzen auch in wäbr. Lösung starke Hydratbildner ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) oft sehr kleine Soret-Koeffizienten<sup>17</sup>.

## 6. Schluß.

Aus den beiden letzten Kapiteln folgt, daß dem Trennrohrverfahren in Flüssigkeiten sicherlich in vielen Fällen zur Trennung oder Analyse von Mischungen große Bedeutung zukommen kann. Es ist abzuwarten, ob es in der Technik Anwendung finden wird; hier ist zu bedenken, daß die erforderlichen Temperaturen meist so niedrig sind, daß die warme Wand z. B. durch Abdampf geheizt werden könnte. Die Trennung von zwei gelösten Substanzen ist in unserem Beispiel ohne praktischen Wert, doch könnte es Lösungsmittel geben, in denen die eine gelöste Substanz sich oben, die andere unten anreichert.

Dann würden die in Kap. 5 beschriebenen Versuche zu ganz anderen Erfolgen führen. Auf derart günstige Fälle wird man aber nur stoßen, wenn der experimentierende Chemiker sich bei Trenn- und Analysenproblemen gelegentlich daran erinnert, daß die Thermoeffusion ein wirksames Hilfsmittel für ihn sein kann.

Wir möchten die Arbeit nicht schließen, ohne Hrn. Prof. Butenandt (Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie) für zahlreiche Ratschläge und sein Interesse an unseren Versuchen herzlich zu danken. Die Versuche des Kap. 5 wurden auf seinen Vorschlag und in Zusammenarbeit mit seinem Institut ausgeführt. Auch die instruktiven Trennungen von Benzol-Thiophen und Alkohol-Wasser wurden von ihm angeregt. Mit ganz besonderem Dank möchten wir auch hier noch einmal die unermüdete Mitarbeit von Hrn. Dr. L. W. Masch (Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie) an den langwierigen Untersuchungen des Kap. 5 hervorheben. Auch die Verdienste von Hrn. Mechaniker W. Borchardt bei der Konstruktion der Apparate seien dankbar genannt.

#### 44. Hellmut Bredereck, Eva Berger und Johanna Ehrenberg: Zur Synthese von Nucleotiden (Muskeladenylsäure, Cytidylsäure) (Nucleinsäuren, XV. Mitteil.\*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Februar 1940.)

Nachdem die Nucleotide in ihrer Konstitution aufgeklärt waren, haben wir Versuche zu ihrer synthetischen Darstellung unternommen. Dabei kamen zunächst nur Partialsynthesen, ausgehend von den Nucleosiden, in Frage.

Wir haben bereits vor einigen Jahren<sup>1)</sup> versucht, durch direkte Phosphorylierung von Adenosin in Pyridin mit Phosphoroxchlorid zur Muskeladenylsäure (= Adenosin-5-phosphorsäure) (IV) zu kommen. Maßgebend für den damaligen Versuch war, daß man vom 5-Hydroxyl des Adenosins gegenüber den anderen OH-Gruppen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erwarten durfte. Es wurde auch in sehr guter Ausbeute ein Phosphorylierungsprodukt erhalten, das jedoch ein Gemisch verschiedener Phosphorsäureester darstellte, wobei wir in einem Versuch auch Muskeladenylsäure als Acridinsalz nachweisen konnten. Nach der gleichen Methode hat später Jachimowicz<sup>2)</sup> die Synthese der Muskeladenylsäure versucht. Dabei gelang es ihm, in kleinster Menge Adenylsäure zu isolieren.

Wir haben früher erstmals die Darstellung des Trityladenosins beschrieben<sup>3)</sup>. Nachdem die einwandfreie Synthese der Muskeladenylsäure durch direkte Phosphorylierung von Adenosin fehlgeschlagen war, haben wir auf dem Wege Trityladenosin (I) → Diacetyl-trityl-adenosin<sup>4)</sup> (II) → Di-

\*) XIV. Mitteil.: B. 72, 1429 [1939].

<sup>1)</sup> H. Bredereck u. G. Caro, Dtsch. Reichs-Pat. 653258 (4. 12. 1936).

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. 292, 356 [1937].

<sup>3)</sup> H. Bredereck, Ztschr. physiol. Chem. 223, 61 [1934].

<sup>4)</sup> Die nur amorph erhaltene Verbindung enthält gleichzeitig noch Triacetyl-trityl-adenosin, wobei die dritte Acetylgruppe an der NH<sub>2</sub>-Gruppe sitzt. Dafür spricht die Acetylbestimmung: Ber. 14.5 % für die Diacetylverb. 20.3 % für die Triacetylverb. Gef. 16.2 %.