

T	% E	$\log K_{K \rightarrow E}$	ΔH kcal	ΔG kcal	$T \Delta S$ kcal	ΔS cal/Grad
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
273,2	95,0	1,2780	-1,777	-1,597	-0,180	-0,66
293,2	93,7	1,1734	-2,062	-1,574	-0,488	-1,66
313,2	92,1	1,0685	-2,847	-1,531	-0,816	-2,61
333,2	90,2	0,9643	-2,631	-1,469	-1,162	-3,49
353,2	87,9	0,8613	-2,916	-1,392	-1,524	-4,31
373,2	85,2	0,7599	-3,201	-1,297	-1,904	-5,10
393,2	82,0	0,6604	-3,486	-1,188	-2,298	-5,84
413,2	78,45	0,5627	-3,770	-1,063	-2,707	-6,55

Tab. 2. Thermodynamische Daten für die $K \rightarrow E$ -Umwandlung von Acetylaceton im Gaszustand für T -Intervalle von je 20° .

Aus Tab. 1 und Abb. 3 ist folgendes zu ersehen:

1. Acetylaceton hat im gesamten T -Bereich einen höheren Enolgehalt als Acetessigester.

2. Der Enolgehalt nimmt bei Acetylaceton mit steigender Temperatur weniger ab als bei Acetessigester.

3. Daß bei Acetylaceton die Enolisierungstendenz größer ist als bei Acetessigester, liegt an folgendem:

- $|T\Delta S|$ ist bei Acetylaceton stets $< |\Delta H|$, und
- die $(T\Delta S, T)$ und $(\Delta H, T)$ Geraden divergieren nur wenig. Bei Acetessigester dagegen überschneiden

sich die $(T\Delta S, T)$ - und $(\Delta H, T)$ -Geraden. Für alle Temperaturen $T > 293^\circ$ ist, im Gegensatz zu Acetylaceton $|T\Delta S| > |\Delta H|$, so daß die Entropieabnahme bei der $K \rightarrow E$ -Umwandlung sich bei Acetessigester ungünstiger auf ΔG auswirkt als bei Acetylaceton⁷.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten und dem Würzburger Universitätsbund für die Bewilligung von Mitteln zur Durchführung der Untersuchungen.

⁷ Eine ausführliche, prinzipielle Betrachtung zur Theorie und Thermodynamik der K - E -Umwandlung auch bei substituierten Acetessigestern erfolgt in einer besonderen Arbeit: G. Briegleb u. W. Stockmeier, Z. angew. Chem. **64** [1952].

Ein neues Verfahren bei der Trennung von gelösten Stoffen durch Thermodiffusion in der Flüssigkeit

Von H. KORSCHING

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. **7b**, 187–191 [1952]; eingegangen am 10. Dezember 1951)

Herrn Professor Werner Heisenberg zum 50. Geburtstag

Es wird eine Methode angegeben, die die Trennung zweier gelöster Stoffe in gleiche Anteile mit etwa gleicher Trennung erlaubt. Eine dazu geeignete Apparatur wird angegeben und ihre Wirkungsweise bei dem Gemisch Phenanthren—9-Brom-phenanthren in Benzol beschrieben.

Wird man vor die Aufgabe gestellt, zwei Stoffe zu trennen, so wird in vielen Fällen die Thermodiffusion, kombiniert mit Siphonströmung, geeignet sein. Ist das Stoffgemisch flüssig, so läßt es sich leicht auf diese Weise in zwei Anteile zerlegen, bei denen eine teilweise oder auch vollständige Trennung erfolgt ist. Mitunter genügen kleine Unterschiede des

Volumens der zu trennenden Moleküle, um zu einem praktisch verwertbaren Ergebnis zu kommen. So trennt sich beispielsweise das Isomerenpaar Dioxan—Glykolacetal so gut, daß mehrmalige Wiederholung des Prozesses eine vollständige Trennung erreichen ließe. Ist aber das zu trennende Stoffgemisch fest und hat einen hohen Schmelzpunkt, oder zersetzt es sich

beim Schmelzen, so muß man in Lösung arbeiten. Dabei treten nun Komplikationen auf, die die Anwendungsmöglichkeit der Thermodiffusion stark beeinträchtigen. Da meistens eine verdünnte Lösung vorliegt, wird es vorzugsweise nur zu einer Thermodiffusion zwischen Lösungsmittelmolekülen und den Molekülen der gelösten Stoffe kommen, während die Wechselwirkung der verschiedenen gelösten Stoffe untereinander von untergeordneter Bedeutung sein wird. Die Lösungsmittelmoleküle werden im allgemeinen klein gegen die der gelösten Stoffe sein; daher wird die Thermodiffusion eine starke Trennung zwischen Lösungsmittel und gelösten Stoffen verursachen.

In Abb. 1 ist die Entmischung zweier Stoffe im Temperaturgradienten schematisch dargestellt. Beide gelösten Stoffe werden sich an der kalten Seite der Apparatur anreichern, wenn auch etwas verschieden stark. Dieser Elementareffekt wird nun durch die Thermosiphonwirkung gemäß dem Clusius-Dickelischen Prinzip akkumuliert. Vermöge der geringen Dichte der Lösung an der heißen Wand und der größeren Dichte an der kalten Wand wird an der ersteren die Lösung aufsteigen und an der letzteren absinken. Da die Apparatur abgeschlossen ist, werden gleichgroße Flüssigkeitsvolumina sich nach oben wie nach unten bewegen. Gemäß der Abb. 1 werden dabei beide Stoffe, wenn auch verschieden stark, an das untere Ende der Apparatur befördert. Ist nun die Trennung der beiden gelösten Stoffe gegen das Lösungsmittel groß, so werden sich im Endeffekt beide gelösten Stoffe am unteren Ende der Apparatur befinden und somit nach anfänglicher Trennung wieder ungetrennt vorliegen. Im Gegensatz dazu werden am oberen Ende der Apparatur dauernd beide gelösten Stoffe forttransportiert, und zwar der eine etwas schneller als der andere. Dadurch wird das Verhältnis der beiden gelösten Stoffe mehr und mehr in ein und derselben Richtung verschoben, d. h. die Trennung nimmt monoton zu. Der Nachteil ist aber, daß zum Schluß fast kein gelöster Stoff am oberen Ende der Apparatur mehr vorhanden ist. Was man nun aber wünschen würde, besonders im Hinblick auf eine wiederholte Anwendung des Trennprozesses, ist eine Aufteilung der Stoffe in etwa gleichgroße Mengen, die eine ungefähr gleichgroße Trennung erfahren haben. Dieses läßt sich nun mit der neuen Methode¹ realisieren. Betrachten wir die in Abb. 2 dargestellte Strömungsverteilung, worin das gewöhnliche Verfahren durch die gestrichelte Kurve dargestellt ist, so sieht man, daß die Trennebene der beiden

Stromrichtungen in der Mitte zwischen heißer und kalter Wand liegt, wie dies auch in Abb. 1 angedeutet ist. Gelingt es nun, die Trennebene der Stromrichtungen zur kalten Wand hin zu verschieben, so wird, wie man aus Abb. 1 sieht, weniger vom gelösten Stoff nach unten transportiert und entsprechend mehr nach oben. Bei geeigneter Lage der Trennebene wird es möglich sein, gleiche Mengen Stoffgemisch nach oben

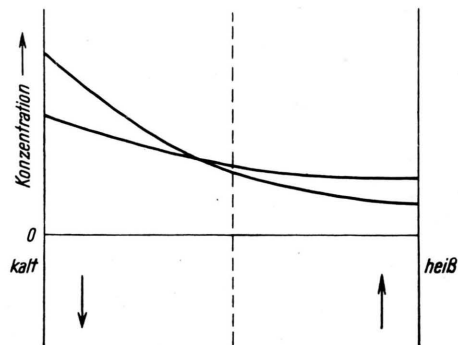


Abb. 1. Konzentrationsverteilung zweier gelöster Stoffe im Temperaturgefälle des Trennspaltes.

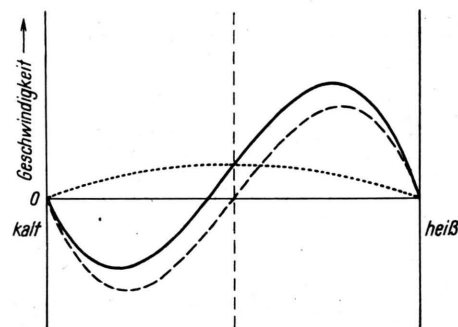


Abb. 2. Strömungsverteilung im Trennspace.

wie nach unten zu befördern. Dieses Ziel wird erreicht, indem man der Thermosiphonströmung einen einheitlich gerichteten Strom (gepunktete Kurve) überlagert. Es entsteht dadurch die durch die ausgezogene Kurve dargestellte Strömungsverteilung.

Zur praktischen Durchführung von Trennungen wurde eine Apparatur konstruiert, die folgende Bedingungen verwirklichte:

Sie sollte leicht zerlegbar sein.

Die Vorratsvolumina sollten so groß sein, daß mehrere Gramm Substanz verarbeitet werden können.

Die Dichtungen sollten aus Metall sein, um das Arbeiten mit beliebigen organischen Lösungsmitteln zu gestatten.

¹ H. Korsching, Naturwiss. 32, 220 [1944].

In Abb. 3 ist ein Längsschnitt durch die Apparatur wiedergegeben. Der untere Teil, die eigentliche Trennvorrichtung, besteht aus zwei konzentrischen Metallzylindern. Der innere ist aus Kupfer und auf seiner Außenfläche vergoldet, er wird durch eine Heizung H aus Chromnickelband auf hoher Temperatur gehalten. In zwei lange Bohrungen kann man ein Thermoelement Th

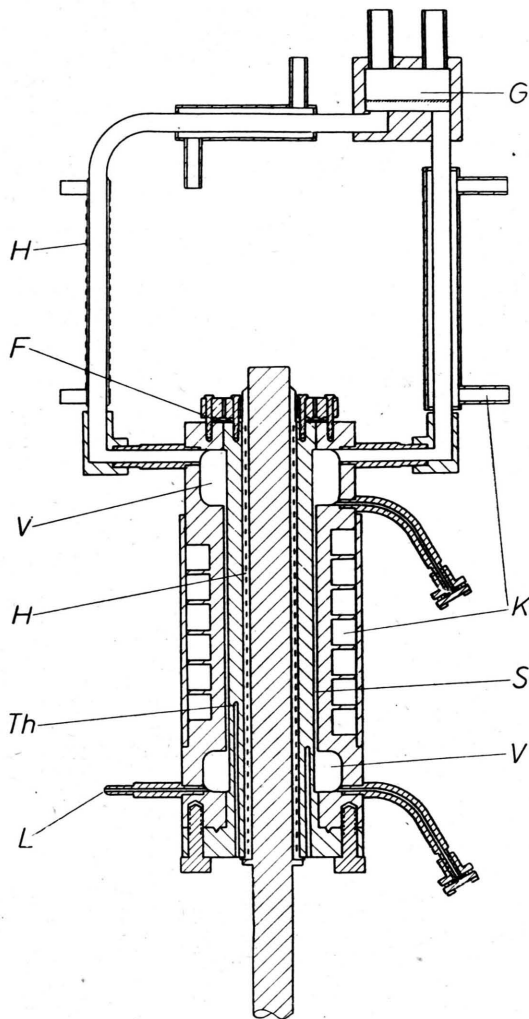


Abb. 3. Längsschnitt durch die Apparatur.

eingeführen und die jeweilige Temperatur messen. Der äußere Zylinder ist aus Messing und wird durch Kühlwasser, das die spirale Nut K durchfließt, auf tiefer Temperatur gehalten. Ringförmige Aussparungen dieses Zylinders bilden die Vorratsgefäße V. Die beiden Vorratsgefäße können durch zwei gekrümmte Stutzen, die im Betrieb mit Bleidichtungen verschlossen sind, entleert werden. Zwischen beiden Zylindern ist ein Spalt S von der Breite 0,25 mm und der Länge 8 cm, in dem die Thermodiffusion stattfindet. Am unteren Ende werden beide Zylinder durch Schrauben zusammengedrückt. Eine

ringförmige dreikantige Nut und ein entsprechender Keil mit dazwischenliegender Silberfolie bilden die Dichtung. Am oberen Ende der Zylinder muß die Dichtung eine gewisse Beweglichkeit erlauben, da beim Anlegen der Heizungsspannung der innere Zylinder sich um einen kleinen Betrag ausdehnt. Die ringförmige Kupferfolie F wird durch einen inneren Ring auf den Kupferzylinder und durch einen davon getrennten äußeren Ring auf den äußeren Messingzylinder angedrückt und ergibt so eine etwas bewegliche Abdichtung. — Zur Erzeugung des Zusatzstromes (gepunktete Kurve der Abb. 2) wird nun bei L Lösungsmittel hineingedrückt, das am oberen Ende der

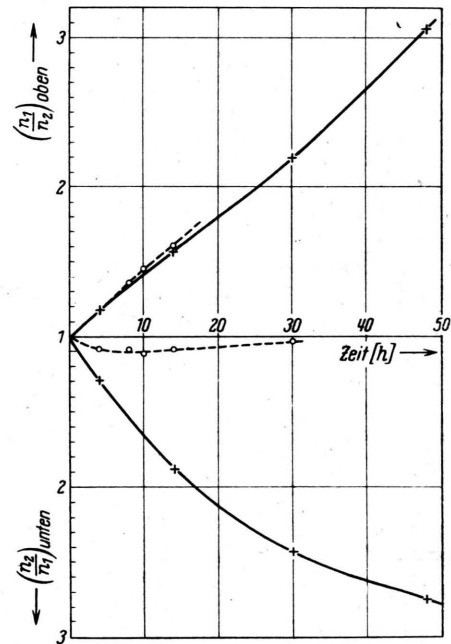


Abb. 4. Trennung des Gemisches Phenanthren—9-Bromphenanthren in Abhängigkeit von der Zeit (gemessene Werte).

Apparatur wieder verdunstet wird. Um die Verdunstung bei Zimmertemperatur vornehmen zu können, ist an das obere Vorratsvolumen V ein Thermosiphonkreis angeschlossen, der die im oberen Vorratsvolumen befindliche Lösung durch das Gefäß G strömen läßt, in dem durch einen schwachen Luftstrom die Verdunstung des Lösungsmittels stattfindet. Der erforderliche Lösungsmittelstrom war bei den hier durchgeführten Messungen etwa 2,5 cm³/h. Seine Größe wurde durch ein in der Höhe verstellbares, mit reinem Lösungsmittel gefülltes Gefäß in Verbindung mit einer Kapillaren reguliert.

Die Wirkungsweise der Apparatur wurde nun an der Trennung des Stoffpaares Phenanthren—9-Bromphenanthren erprobt. Das Phenanthren war ein reines Produkt der Firma Merck, das Bromphenanthren wurde nach den bewährten Angaben von Hayduck² hergestellt.

² M. Hayduck, Liebigs Ann. Chem. **167**, 180 [1873].

Als Lösungsmittel diente Benzol. Die Konzentration von Phenanthren und Bromphenanthren war je 1,25%.

Die Analyse der anfallenden Proben geschah durch Dichtebestimmung. Die nach einer bestimmten Arbeitszeit der Apparatur entnommenen Gemische wurden durch Eindunsten und kurzzeitiges Erhitzen auf 70° vom Benzol befreit und in soviel Tetralin gelöst, daß die gelösten Stoffe 14 Gew.-% betragen. Diese Lösung wurde in ein kleines Quarzpyknometer gefüllt und ihr spezifisches Gewicht bestimmt. An Hand einer Eichkurve konnte dann das Verhältnis Phenanthren—Bromphenanthren erhalten werden.

Es wurde die Zeitabhängigkeit der Trennung der beiden gelösten Stoffe untersucht. Die Trennungen wurden alle mit der Temperaturdifferenz $\tau = 48^\circ$ durchgeführt. Die Temperatur der heißen Wand be-

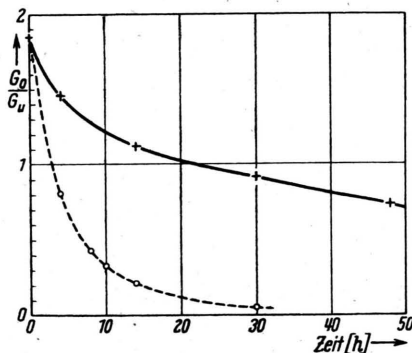


Abb. 5. Verhältnis gesamte gelöste Substanz im oberen Vorratsvolumen zu gesamte gelöste Substanz im unteren Vorratsvolumen in Abhängigkeit von der Zeit.

trug dabei 64°. In Abb. 4 sind die Meßergebnisse für das gewöhnliche Verfahren³ (gestrichelte Kurve) und für das neue Verfahren mit Zusatzstrom (ausgezogene Kurve) aufgetragen. Für das obere Vorratsvolumen ist das Verhältnis: % Phenanthren/ % Bromphenanthren, für das untere Vorratsvolumen % Bromphenanthren/ % Phenanthren als Ordinate aufgetragen. Für das obere Volumen ist die Trennung ohne Strom etwas größer als mit Zusatzstrom. Im unteren Volumen ist die Trennung ohne Strom klein, durchläuft ein flaches Maximum und geht dann gegen Null. Mit Zusatzstrom dagegen nimmt die Trennung stark und monoton zu.

In Abb. 5 ist das Verhältnis gesamte gelöste Substanz oben zu gesamte gelöste Substanz unten G_o/G_u als Funktion der Zeit aufgetragen. Die ausgezogene Kurve gilt wieder für das Zusatzstromverfahren. Wie man sieht, ändert sich G_o/G_u nur wenig, während ohne Zusatzstrom G_o/G_u rasch gegen Null

³ Vgl. auch H. Korsching u. K. Wirtz, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 268 [1940].

geht. Die Änderung bei dem neuen Verfahren hängt natürlich von der Größe des Zusatzstromes ab. Durch eine Vergrößerung des Zusatzstromes könnte man auch erreichen, daß G_o/G_u gegen Eins geht. Bei wesentlich größerem Zusatzstrom kann G_o/G_u auch größer als der Anfangswert werden. Wie man aus den beiden letzten Abbildungen ersieht, ist also das Ziel, im oberen und unteren Vorratsvolumen etwa gleichgroße Mengen mit vergleichbarer Trennung zu erhalten, erreicht. Die Endtrennung ist im vorliegenden Falle wegen der Größe der Vorratsgefäße im Verhältnis zum arbeitenden Spaltvolumen noch nicht ganz verwirklicht. Eine Verkleinerung der Vorratsvolumina würde die erforderliche Trennzeit entsprechend herabsetzen.

Die Theorie des gewöhnlichen Trennverfahrens für Flüssigkeiten ist von verschiedener Seite aufgestellt worden⁴. De Groot hat die Zeitabhängigkeit der Konzentration eines gelösten Stoffes im oberen und unteren Vorratsvolumen berechnet, wobei er beide Volumina gleichgroß ansetzt. Führt man seine Rechnung für ungleiche Vorratsgefäße durch, so erhält man für oben

$$\frac{n_o}{C} = \frac{V+U}{U} \frac{1}{e^{2\alpha} + V/U} + \frac{e^{2\alpha} - 1}{e^{2\alpha} + V/U} e^{-\gamma \frac{e^{2\alpha} + V/U}{e^{2\alpha} - 1}} \quad (1)$$

und für unten

$$\frac{n_u}{C} = \frac{V+U}{U} \frac{e^{2\alpha}}{e^{2\alpha} + V/U} - \frac{V}{U} \frac{e^{2\alpha} - 1}{e^{2\alpha} + V/U} e^{-\gamma \frac{e^{2\alpha} + V/U}{e^{2\alpha} - 1}} \quad (2)$$

$$\text{worin } \alpha = 252 \frac{D' h}{\beta g \varrho / \eta a^4}$$

$$\text{und } \gamma = \frac{1}{720} \frac{\beta g \varrho D'}{\eta D} \tau^2 \frac{b a^3}{V} t \text{ ist.}$$

Darin ist h die Trennlänge der Apparatur, im vorliegenden Falle 8 cm, $a = 0,025$ cm ist der Abstand zwischen heißer und kalter Wand, b ist die Breite des Trennspalts, V ist das obere, U das untere Vorratsvolumen. τ ist die Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Wand, D' ist der thermische, D der gewöhnliche Diffusionskoeffizient, β der Ausdehnungskoeffizient, g die Erdbeschleunigung, ϱ die

⁴ P. Debye, Ann. Physik 36, 284 [1939]; S. R. de Groot, Physica 9, 801 [1942].

Dichte und η die Zähigkeit. t ist die Zeit und C die Anfangskonzentration.

Da nun die beiden Stoffe in sehr verdünnter Lösung vorliegen, kann man ihre Trennung als unabhängig voneinander annehmen. Aus den oben angegebenen Formeln läßt sich dann das Verhältnis der beiden Stoffe im oberen und unteren Volumen als Funktion der Zeit errechnen.

Für den Fall der Trennung mit Zusatzstrom ergibt eine Näherungsrechnung für die Größen α und γ kompliziertere Ausdrücke, die aber in derselben Weise in die Formeln (1) und (2) eingehen. Sind nun die thermischen Diffusionskonstanten die einzigen Unbekannten, so kann man sie so bestimmen, daß man die theoretisch errechnete Kurve genau durch zwei gemessene Punkte gehen läßt. Dieses Vorgehen ergibt eine Bestimmung der beiden thermischen Diffusionskoeffizienten.

In Abb. 6 sind zwei theoretische Kurven wiedergegeben. Die gestrichelte Kurve gilt für das gewöhnliche Verfahren, die ausgezogene für das Zusatzstromverfahren. Beide sind mit denselben Konstanten berechnet. Für β , ρ , η wurden die Werte von Benzol genommen. Für den Diffusionskoeffizienten wurde $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ gesetzt. Die thermischen Diffusionskonstanten wurden so bestimmt, daß die Kurvenäste für den Fall des Zusatzstromes durch die beiden gemessenen Punkte bei 48 h gehen. Der übrige Verlauf auch der gestrichelten Kurve ergibt sich dann zwangsläufig aus den Formeln (1) und (2). So bekommt man für Phenanthren $D' = 8,22 \cdot 10^{-8}$

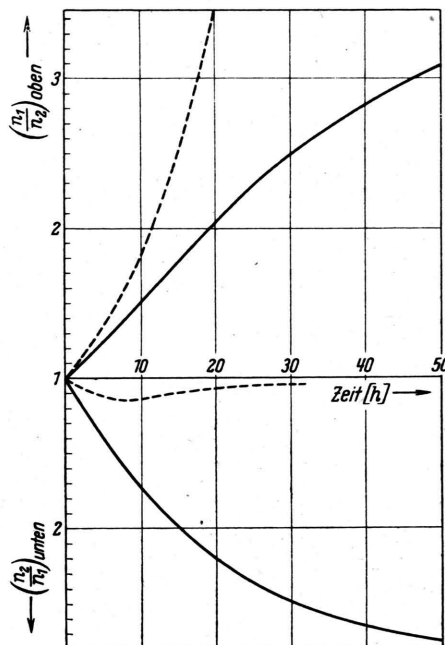


Abb. 6. Trennen zweier gelöster Stoffe in Abhängigkeit von der Zeit (theoretische Werte).

und für 9-Bromphenanthren $D' = 12,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.

Vergleicht man die gemessenen Kurven der Abb. 4 mit den theoretischen der Abb. 6, so ergibt sich also eine befriedigende Übereinstimmung.

Für den präzisen Bau der Apparatur danke ich Herrn Mechanikermeister H a a s e.

NOTIZEN

Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (I)

Über Reaktionen des Siliciumtetrafluorids (bzw. des Natriumsilicofluorids)

Von Martin Schmeißer und Herbert Jenkner
Institut für anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. 7b, 191—192 [1952]; eingeg. am 25. Februar 1952)

Da bekanntlich die Fluoride in ihrem chemischen Verhalten oft merklich von den Chloriden, Bromiden und Jodiden abweichen, erschien es lohnend, die Fluoride anorganischer Säuren, die — wohl auch wegen der Problematik des Gefäßmaterials — z. Tl. weniger gründlich erforscht sind, näher zu untersuchen und mit den Säurechloriden, -bromiden und -jodiden zu vergleichen.

Zuerst wurde versucht festzustellen, wieweit das Siliciumtetrafluorid, dessen Reaktionsvermögen sich nach den bisherigen Kenntnissen im wesentlichen in der leichten

Hydrolysierbarkeit erschöpft, andere Reaktionen einzugehen vermag¹. Diese Frage hatte auch insofern praktisches Interesse, als SiF_4 bzw. das daraus hergestellte Na_2SiF_6 als bisher unzureichend verwertbares Nebenprodukt bei der Superphosphatfabrikation anfällt.

Zum Nutzbarmachen des SiF_4 waren zwei prinzipielle Wege gangbar: einmal die Umwandlung in SiCl_4 (bzw. SiBr_4 oder SiJ_4), da diese Halogenide die dem SiF_4 mangelnde Reaktionsbereitschaft besitzen (A), zum anderen die direkte Umsetzung zu Produkten, die bis jetzt nur vom SiCl_4 (SiBr_4 , SiJ_4) her zugänglich waren (B).

¹ Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß — vor allem in der Patentliteratur — häufig von Umsetzungen der „Siliciumhalogenide“ die Rede ist, die zwar, wie die Nachprüfung ergibt, für SiCl_4 , SiBr_4 und SiJ_4 Gültigkeit haben, jedoch mit SiF_4 nicht durchführbar sind.