

Über die Feintrennung von Kohlenwasserstoffen durch Destillation bei verschiedener Temperatur und über die Trennung von Olefinen und Paraffinen.

Dr. Herbert Koch,

Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung.

Am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr wurden in den letzten Jahren auf Veranlassung des Institutsdirektors, Geimrat Franz Fischer, eingehende Untersuchungen über Kohlenwasserstoffreaktionen durchgeführt, die die Umformung des Kogasins einerseits in hochklopfeste Vergaserkraftstoffe und andererseits in Schmieröle mit besonders günstigen Zähigkeitseigenschaften zum Ziel hatten. Im Verfolg dieser Arbeiten war es erforderlich, sowohl die Zusammensetzung der für die Versuche verwendeten Kogasinfraktionen wie auch der verschiedenen Umsetzungsprodukte möglichst genau zu erfassen und weiterhin größere Mengen einheitlicher Kohlenwasserstoffe präparativ aus Gemischen abzutrennen.

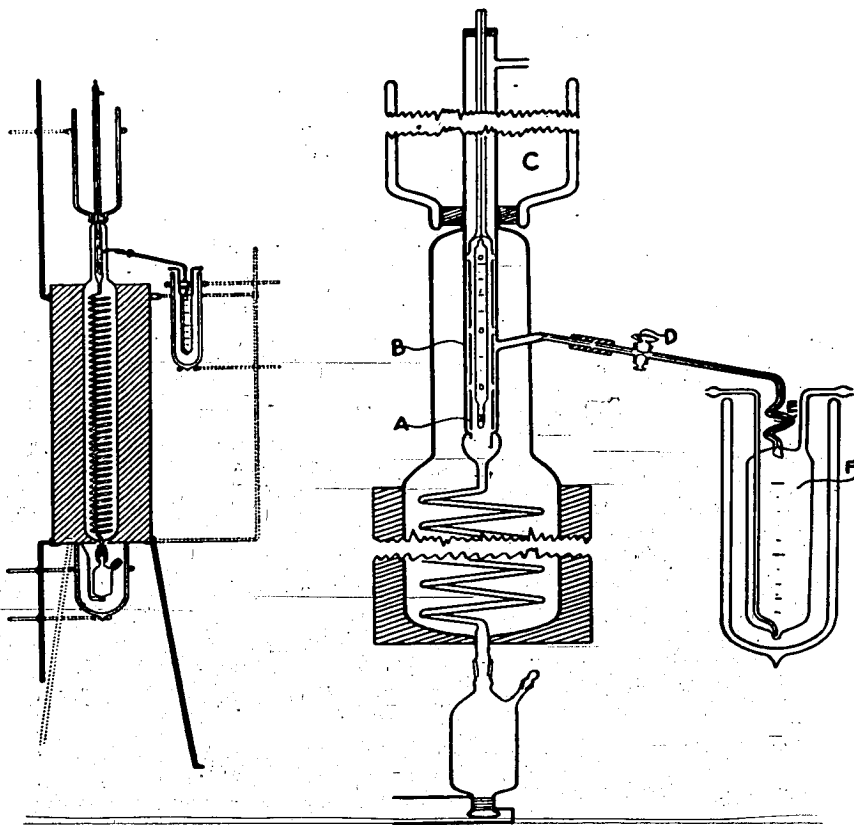
Als Grundlage sowohl der analytischen wie auch der präparativen Trennung benutzten wir die fraktionierte Destillation unter Verwendung wirksamer Austauschsäulen. Ich möchte im folgenden zunächst einiges über die von uns auf diesem Gebiet gewonnenen Erfahrungen berichten, soweit es für diese Arbeitsgemeinschaft Interesse bieten wird. Weiter soll dann von Untersuchungen zur Bestimmung des Olefingehaltes in Kohlenwasserstoffmischungen die Rede sein, und zwar im besonderen von der Brauchbarkeit der verschiedenen Jodzählmethoden. Im Anschluß daran will ich noch auf die von uns eingehend untersuchte Trennung von Paraffinen und Olefinen mit Hilfe der Quecksilberacetat-Methode zu sprechen kommen, deren erfolgreiche Durchführung, wie wir feststellen konnten, nur bei Einhaltung bestimmter Bedingungen möglich ist. Zum Schluß möchte ich Ihnen einen kurzen Überblick über die hauptsächlichsten Kohlenwasserstoffe geben, die wir als Bestandteile des Kogasins, und zwar zunächst der unterhalb 100° siedenden Anteile, isoliert bzw. nachgewiesen haben.

Ich wende mich jetzt dem ersten Teil meines Berichts zu, der sich, wie gesagt, mit der Rektifikation von Kohlenwasserstoffgemischen beschäftigt wird. Die von uns untersuchten Kohlenwasserstoffreaktionen, unter denen besonders Isomerisierungs- und Alkylierungsprozesse hervorzuheben sind, machten auch die fraktionierte Destillation von Flüssiggasen sowohl für analytische wie auch präparative Zwecke notwendig. Von den zahlreichen bisher im Schrifttum beschriebenen Tieftemperaturkolonnen erschien uns keine für die Durchführung unserer Arbeiten befriedigend geeignet. Die bekanntgewordenen Vorrichtungen, so z. B. die von Davis, Podbielniack, McMillan und anderen Autoren verwenden alle das Prinzip der partiellen Kondensation, das im Falle der Tieftemperaturdestillation die Einhaltung gleichmäßiger Destillationsbedingungen über längere Zeiträume erheblich erschwert bzw. nur bei einer komplizierten automatischen Steuerung, wie sie von Podbielniack entwickelt wurde, ermöglicht. Eine Ausnahme bildet die im Laboratorium der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen entwickelte Kolonne, deren Aufsatz nach dem Thermosyphonprinzip arbeitet. Diese in dem Buch von Klemenc »Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen« beschriebene Anordnung erschien jedoch für unsere Zwecke zu kompliziert und gewährleistet vor allem bei geringer Dampfenahme nach unserer Meinung auch nicht mit voller Sicherheit die Ablesung der wahren

Dampftemperaturen. Diese einfache und genaue Temperaturablesung während der Destillation sollte unsere Kolonne ebenso bequem ermöglichen, wie dies bei den oberhalb Raumtemperatur arbeitenden Kolonnen der Fall ist. Zweitens wollten wir das Prinzip der vollständigen Kondensation verwenden, um den Einfluß des Kältebades auf den Destillationsvorgang auszuschalten und die Destillationsbedingungen besser zu beherrschen.

Abbildung 1

Abbildung 2



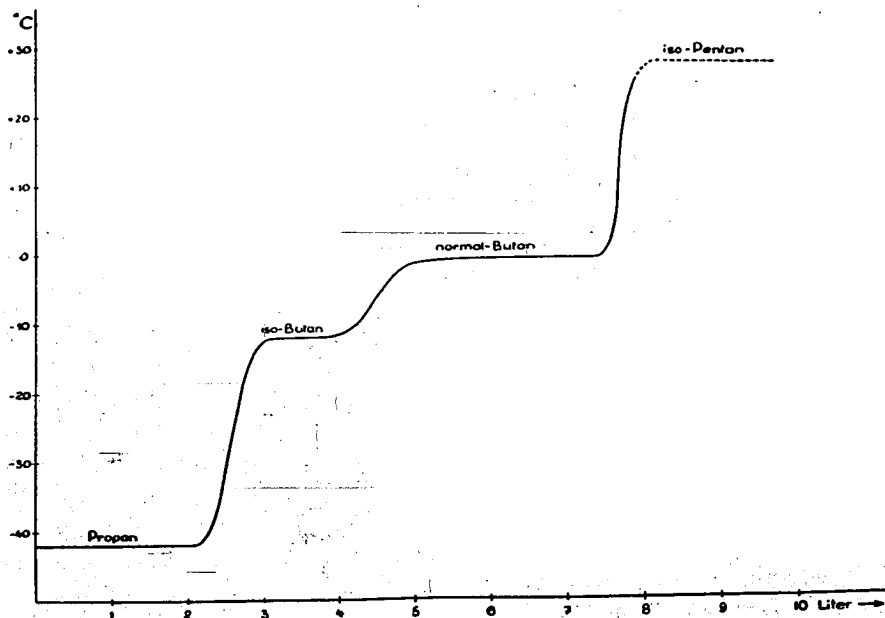
Tieftemperatur-Kolonne

Die von uns entwickelte neue Anordnung ermöglicht die fraktionierte Destillation der Flüssiggase in sehr befriedigender Weise und stellt bezüglich der Überwachung keine wesentlich größeren Anforderungen als eine Fraktionierung oberhalb Raumtemperatur. Die Abbildung 1 zeigt zunächst eine Gesamtansicht der Tieftemperaturkolonne. Als Austauschsäule ist ein von einem Vakuummantel umschlossenes Glasspiralrohr von 5 mm lichter Weite und 6 m gestreckter Röhlänge eingezeichnet. Diese Art der Austauschsäule ist bekanntlich bereits mehrfach verwandt worden, in neuerer Zeit von Davis und Jantzen, und bewährte sich auch bei unseren Arbeiten sehr gut. Die Trennwirkung wurde von uns an dem Gemisch n-Heptan-Methylcyclohexan ermittelt und entspricht etwas mehr als 20 theoretischen Böden. Wenn es sich um die Destillation verhältnis-

mäßig kleiner Gasolmengen handelt, so tritt entsprechend den Vorschlägen von Podbielniack zweckmäßig an die Stelle des Glasspiralrohrs ein enges senkrecht Glasrohr, in das eine Drahtspirale geeigneter Abmessungen eingesetzt wird.

Während also unsere Tieftemperaturkolonne bezüglich der Austauschsäule keine Neuerungen aufweist, haben wir in der Gestaltung des Kolonnenkopfes bezüglich Temperaturmessung und Destillatabnahme eine neue Lösung gesucht. Auf Abbildung 2 sind die Einzelheiten deutlich zu erkennen. Die Dämpfe treten nach Verlassen der Austauschsäule durch eine Tropfkugel in das Thermometer- bzw. Thermoelementschutzrohr A und

Abbildung 3



Destillation einer Testmischung aus Propan, iso-Butan, n-Butan und iso-Pentan

umspülen hier das Thermometer bzw. Thermoelement vollständig. Durch eine Reihe von Öffnungen verlassen die Dämpfe das Schutzrohr und gelangen nach außen in das Hauptrohr B. Die Dämpfe steigen anschließend in den Kondensator C und werden hier vollständig verflüssigt. Der Kondensator steht nach oben mit der Atmosphäre in Verbindung. Das Kondensat fließt im Hauptrohr B abwärts und gelangt durch einen schmalen ringförmigen Spalt in die Tropfkugel und zurück in den Austauscher. Durch diese Anordnung wird verhindert, daß das Thermometer mit dem unterkühlten Kondensat in Berührung kommt, so daß die Ablesung der wahren Destillationstemperatur gewährleistet ist. Die beschriebene Anordnung wird bis dicht unter den Kondensator vom Vakuummantel der Kolonne umschlossen.

Das Destillat wird etwa in der Mitte zwischen Tropfkugel und Kondensator aus dem Hauptrohr B dampfförmig entnommen und über einen Regulierhahn kontinuierlich abgesaugt. Das Abnehmerrohr steigt innerhalb des Vakuummantels an, um dann außerhalb der Durchschmelzung als abwärts geneigte Kapillare zum Regulierhahn fortgeführt zu werden. Um das Produkt in flüssigem Zustand auffangen zu können, ist weiter ein ab-

wärts führendes kapillares Spiralrohr mit angeschmolzener graduiertes Vorlage vorgesehen, in denen das Destillat verflüssigt und tropfenweise aufgefangen wird. Spiralrohr und Vorlage befinden sich in einem Kältebad.

Durch das Eigengewicht des im Spiralrohr kondensierten Destillates wird hinter dem Regulierhahn ein gleichbleibender Unterdruck erzeugt, durch den die Dämpfe aus der Kolonne abgesaugt werden. Bei gasförmiger Destillatabnahme sind graduierte Gasbehälter in der üblichen Anordnung vorgesehen.

Die Brauchbarkeit der beschriebenen Tieftemperaturkolonne wurde an Hand zahlreicher Testmischungen erprobt. Als Beispiel möge die in der Abbildung 3 dargestellte Zerlegung eines Gemisches von Propan, iso-Butan, n-Butan und iso-Pentandienen, bei der die Destillatabnahme sich zwischen 0,5 und 2 Liter Kohlenwasserstoffdampf je Stunde bewegte und das Rückflußverhältnis etwa 1:30 bis 1:50 betrug. Die Darstellung läßt erkennen, daß die Komponenten bei nur einmaligem Durchsatz zum großen Teil in reiner Form abgetrennt werden konnten. Bei Berücksichtigung der mittleren Temperaturen in den Übergangsbereichen werden auch die absoluten Mengen der einzelnen Kohlenwasserstoffe befriedigend genau erfaßt. Selbstverständlich ist die Trennwirkung hier wie bei allen anderen Kolonnen in erster Linie von der verwandten Austauschsäule abhängig. Sie kann dementsprechend gegenüber der von uns gewählten Anordnung mit etwa 20 theoretischen Böden noch erheblich gesteigert werden, wodurch sich jedoch die zur Destillation benötigte Mindestmenge entsprechend erhöht.

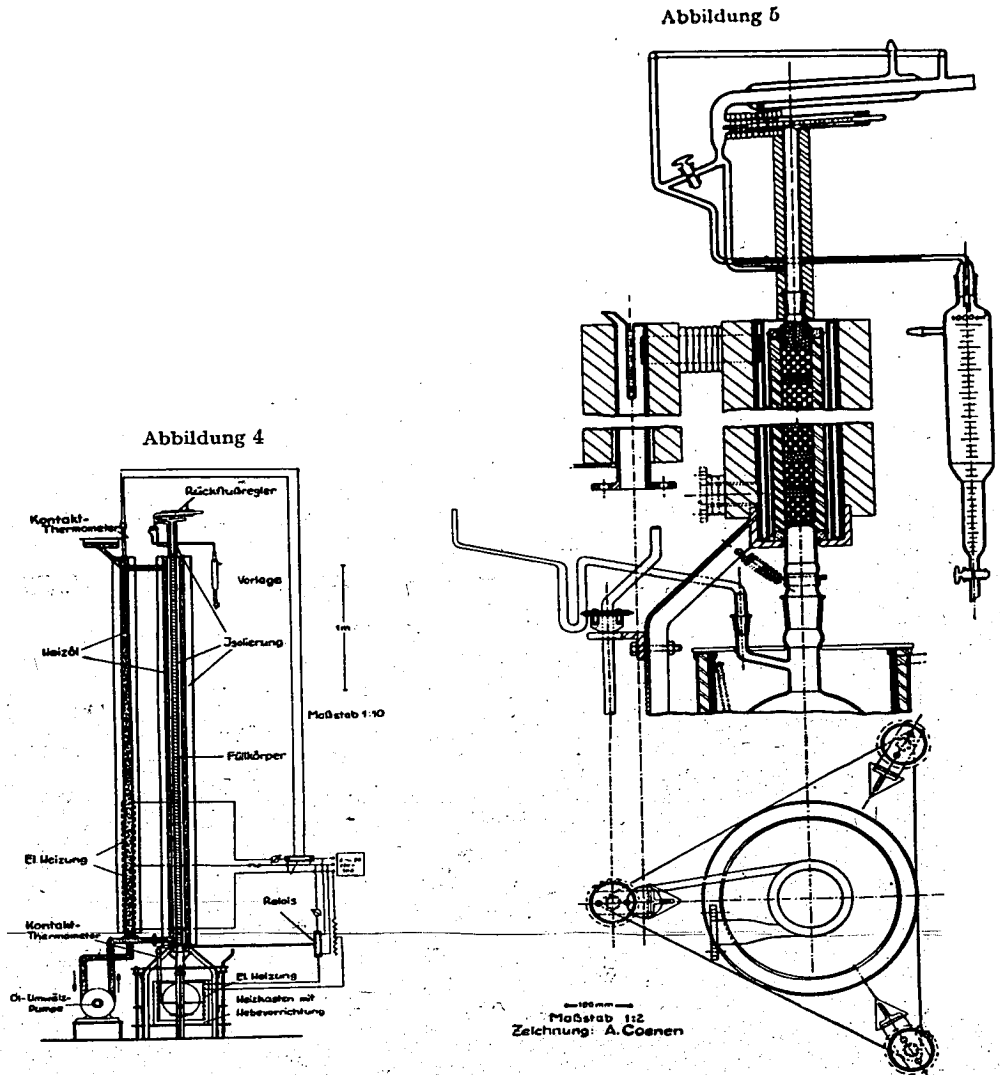
Im Zusammenhang mit den von uns durchgeführten Destillationen mag übrigens erwähnt werden, daß der Siedepunkt des reinen iso-Butans in Übereinstimmung mit dem von Egloff als wahrscheinlich angenommenen Wert bei -12° liegt, also merklich tiefer, als er z. B. von Peters und Lohmar im Verlauf ihrer Untersuchung über die Desorptionsanalyse auf Grund von Dampfdruckmessungen angegeben wurde. Danach ergab sich der Siedepunkt zu $-10,9^{\circ}$.

Bei der Zerlegung von oberhalb Raumtemperatur siedenden Kohlenwasserstoffgemischen haben wir verschiedene Kolonnen verwendet, deren Anordnung und Abmessungen durch die zu verarbeitenden Mengen und die wechselnden Anforderungen an die Trennwirkung bestimmt waren. Für den Durchsatz größerer Mengen wurde eine 3 m hohe Füllkörperkolonne konstruiert, deren Einzelheiten aus den beiden nächsten Abbildungen zu ersehen sind. Als Werkstoff für die eigentliche Kolonne wurde ausschließlich Glas verwandt, um eine durch Metall begünstigte katalytische Umwandlung des Destillationsgutes auszuschalten.

Besonderes Gewicht haben wir auf eine möglichst adiabatische Arbeitsweise gelegt. Zu diesem Zweck wurde das gläserne Destillationsrohr zunächst mit einer Kieselschicht umgeben. Nach außen schließt sich dann ein Mantelrohr an, das von im Kreislauf umgepumptem Heizöl durchflossen wird. Das Mantelrohr wiederum ist durch eine Glaswatteschale wirkungsvoll gegen Abstrahlung nach außen geschützt. Mit Hilfe eines durch Kontaktthermometer gesteuerten Heizstromes ist man in der Lage, die Öltemperatur beliebig genau der Temperatur der am Kopf der Kolonne austretenden Dämpfe anzupassen.

Rückflußregelung und Destillatabnahme erfolgten mit Hilfe eines in seinen wesentlichen Teilen von Bruun entwickelten Kolonnenaufsatzes. Die Berechnung des Rückflußverhältnisses erfolgt auf Grund der Stauhöhen, die sich vor dem Durchfluß durch zwei waagerechte Kapillaren einstellen. Nach unseren Erfahrungen nimmt man bei Anwendung hoher Rückflußverhältnisse für Destillat und Rückfluß zweckmäßigerweise verschieden lange bzw. ungleich weite Kapillaren, um in beiden Ästen ablesbare Stauhöhen zu erhalten. Der von Bruun zur Einstellung der Destillatabnahme vorgeschlagene Metallkonus wurde von uns durch einen Regulierhahn ersetzt. Bei der Fraktionierung des Kogasins betrug der Durchsatz an dieser Kolonne unter günstigen Arbeitsbedingungen und bei einem Rückflußverhältnis von 1:30 im Durchschnitt 2,5 Liter Destillat in 24 Stunden. Die Kolonne kann auch über Nacht ohne besondere Aufsicht in Betrieb gehalten werden.

Bei der Feindestillation kleinster Kohlenwasserstoffmengen von wenigen Kubikzentimetern leistete uns eine Mikrokolonne sehr gute Dienste, deren Prinzip den Angaben der Amerikaner Lesesne und Lochte entnommen wurde. Die von uns als brauchbar er-



3 m Füllkörper-Kolonne mit Ölumlaufheizung

probte Form der Kolonne weist jedoch gegenüber der ursprünglichen Gestalt einige wesentliche Abänderungen auf. Bei nur 30 cm wirksamer Höhe der Kolonne wird nach dem Vorschlag der amerikanischen Autoren ein verstärkter Austausch zwischen Kondensat und aufsteigendem Dampf dadurch erzielt, daß in einem 4 mm weiten Glasrohr

ein 3 mm breites Metallband mit etwa 1000 Umdrehungen je Minute rotiert. Die ursprüngliche Form (Abbildung 6) ermöglichte weder eine kontinuierliche Destillatabnahme noch die für die Überwachung des Destillationsvorganges wichtige Temperaturmessung. Die von uns entwickelte Ausführung der Mikrokolonne zeigt Abbildung 7. Zwecks Erhöhung der Trennschärfe ist an Stelle der von den Amerikanern benutzten Sammelrinne eine schwache, schräg von oben auf den Kapillaransatz zulaufende Aufwulstung getreten. Ein vom Vakuummantel mitumschlossener Thermometerstutzen

Abbildung 6



Mikro-Fraktionier-
Kolonne
n. Lesesne u. Lichte

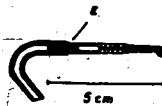
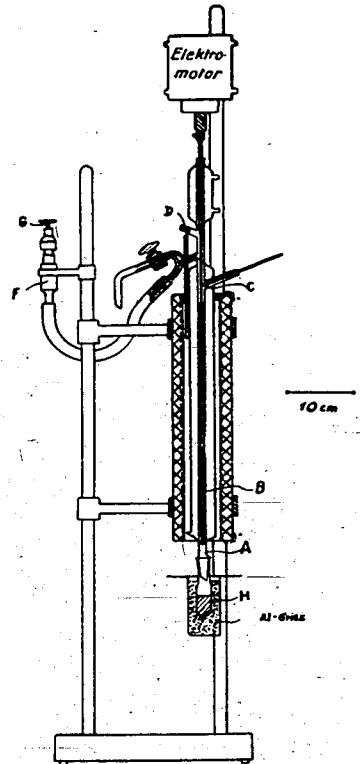


Abbildung 7



Neue Form der Mikro-Kolonne

gewährleistet in Verbindung mit einem geeigneten Thermometer die genaue Temperaturablesung. Die Destillatabnahme wird mit einem Regulierhahn eingestellt und erfolgt durch ein Kapillarrohr, das bis zur Erreichung der günstigsten Entmischung mit Quecksilber gefüllt ist. Mittels einer besonderen Vorrichtung ist die Entnahme kleinster Destillatproben unmittelbar aus dem Dampfraum möglich. Die Trennwirkung der Kolonne entspricht, wie wir in Übereinstimmung mit den Angaben der amerikanischen Autoren fanden, 15 theoretischen Böden. Diese Trennwirkung ist an die Einhaltung einer optimalen Dampfgeschwindigkeit gebunden, die etwa 1 Tropfen Rückfluß je Sekunde entspricht.

Untersuchungen über die Jodzahlmethode.

Es erwies sich nicht als durchführbar, das gesamte Kogasin zur Feinfraktionierung mit dem Ziel der Abtrennung einzelner Kohlenwasserstoffindividuen einzusetzen, da die Siedepunkte der Monoolefine und Paraffine häufig sehr nahe aneinanderrücken bzw. in mehreren Fällen völlig übereinstimmen. Wir haben daher vor der fraktionierten Destillation die Abtrennung der beiden Kohlenwasserstoffklassen voneinander vorgenommen. Bevor ich einiges über unsere dabei gemachten Feststellungen mitteile, möchte ich kurz auf eine eingehende Untersuchung hinweisen, die wir über die analytische Erfassung der Olefine mit Hilfe der verschiedenen Jodzahlmethode durchgeführt haben.

Die Literatur über die Bestimmung des Olefingehaltes von Kohlenwasserstoffgemischen und im besonderen über die Eignung der Jodzahl für diesen Zweck ist bekanntlich sehr umfangreich. Beim genauen Studium dieser sich häufig widersprechenden Arbeiten ergibt sich, daß die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden offenbar entscheidend von der Natur des untersuchten Kohlenwasserstoffmaterials abhängt. In jüngster Zeit ist diese Frage einer erneuten Bearbeitung und Diskussion unterzogen worden, so von Große-Oetringhaus im Breslauer Kohlenforschungsinstitut und von Richter bei der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt. Auch durch diese Arbeiten ist jedoch keine befriedigende Klärung erreicht worden, d. h. es kann aus ihnen nicht entnommen werden, welche der vielen Jodzahlmethode bei der Anwendung auf beliebig zusammengesetzte Kohlenwasserstoffgemische stets zuverlässige Werte liefert.

Angesichts dieser Sachlage kamen wir zu dem Ergebnis, daß eine Entscheidung in dieser allgemein gültigen Form auch nicht getroffen werden kann, ohne daß zunächst einmal alle wichtigen Kohlenwasserstofftypen mit olefinischer Doppelbindung in reiner Form und in Mischung auf ihr Verhalten gegenüber den verschiedenen Reaktionslösungen untersucht würden. Wir haben daher im Rahmen unserer Arbeiten eine größere Anzahl einheitlicher Olefine hergestellt und nach verschiedenen Jodzahlmethode geprüft.

Abbildung 8

Typ	Olefin-Kohlenwasserstoff.				
	A			B	
	I C=C-R	II R-C=C-R	III C=C-C-R R	IV R-C=C-R R	V R-C=C-R R R
Beispiel	Hexen-1	Penlen-2	3,4-Methylpenten-1	Diisobuten	3,4-Dimethylhexen-3
Jodzahlmethode	Die Abweichung vom theoret. Wert betrug in %				
n. Wijs JCl in Eisessig 1 Std.	+0,2	±0,0	+0,1	+13,5	+25,3
n. Kaufmann Br ₂ NaBr in Methanol 2 Std.	+0,3	-0,7	-0,8	+43,7	+110,0
n. Kaufmann u. Große-Oetringhaus Jodrhodan in CCl ₄ 18 Std.	-0,2	-0,6	-5,7	+2,7	+0,3
Olefin-Kohlenwasserstoff-Typ und Brauchbarkeit einiger Jodzahlmethode.					

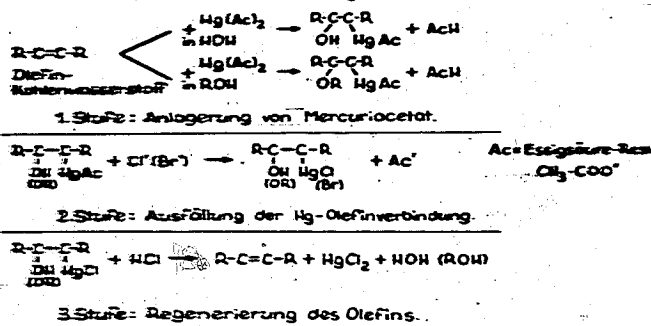
Ich möchte mich hier darauf beschränken, nur das Wichtigste an Hand obiger Tafel kurz zu behandeln. Die Tafel enthält zunächst die Kennzeichnung der drei besonders eingehend untersuchten Jodzahlmethode, also der von Wijs, die Chlorjod in Eisessig, der von Kaufmann, die eine methanolische Brom-Natriumbromidlösung verwendet, und schließlich die Jodrhodanmethode, die von Kaufmann und Große-Oetringhaus entwickelt wurde. Weiter sind fünf verschiedene Olefintypen aufgeführt, von denen die

den ersten der Gruppe A übereinstimmend keine Verzweigung an der Doppelbindung aufweisen, während Typ IV und V dort einfach bzw. zweifach verzweigt sind. Mit dieser Unterscheidung der Typen I bis III gegenüber IV und V ist die Erklärung dafür gegeben, warum scheinbar der Typen I bis III gegenüber IV und V ist die Erklärung dafür gegeben, warum die meist üblichen Jodzahlmethode in manchen Fällen eine einwandfreie Erfassung der monomolekularen Doppelbindung bei Kohlenwasserstoffen gestatten, in anderen wiederum nicht. Die Abweichungen vom theoretischen Jodzahlwert sind für alle drei Methoden bei Gruppe A praktisch bedeutungslos, d. h. es findet keinerlei Substitution statt. Dagegen sind bei Gruppe B die Wijsse und die Kaufmannsche Methode unbrauchbar wegen einer weitgehenden Substitution, für deren Ausmaß keine allgemein gültigen Regeln aufgestellt werden können. Ebenso versagen, wie wir feststellten, auch die anderen Methoden, z. B. die von Hannus und Francis. Lediglich die Jodrhodanmethode gestattet auch in diesen wie in allen anderen von uns untersuchten Fällen die zuverlässige Erfassung der olefinischen Doppelbindung. Sie ist daher trotz ihrer ziemlich subtilen Durchführung und erforderlichen langen Einwirkungsdauer als ein wertvolles Hilfsmittel in der Kohlenwasserstoffanalyse anzusehen.

Abtrennung der Monoolefine mit Hilfe der Quecksilberacetatmethode.

Für die Abtrennung der Monoolefine aus Kohlenwasserstoffgemischen verdient die Quecksilberacetatmethode besondere Beachtung, da sie, wie wir auf Grund der Schriftumsangaben und nach unseren eigenen Erfahrungen schließen, die einzige chemische Methode ist, die eine Abtrennung unter Gewinnung der 100% reinen und unveränderten Komponenten ermöglicht. Das Quecksilberacetat ist bereits von Tausz in die Kohlenwasserstoff-Analyse eingeführt worden, jedoch mußten wir schon im Jahr 1928 feststellen, daß die Methode in der von diesem Autor empfohlenen Durchführungsweise nicht zum gewünschten Ergebnis führt.

Abbildung 9



Abtrennung der Olefine mit Hilfe der
Mercurioacetatmethode.

Wie in obiger Tafel kurz formuliert ist, lagern die Olefine in wäßriger bzw. methanolischer Lösung das Quecksilbersalz an die Doppelbindung an, wobei gleichzeitig die Bestandteile des Wassers oder Alkohols mitwirken und ein Acetatrest in Form von freier Essigsäure abgespalten wird. Durch Zugabe von Chlor- und Bromionen werden die leichtlöslichen Acetatverbindungen in die schwerlöslichen Halogenderivate übergeführt. Diese werden abgetrennt und liefern beim Zersetzen mit wäßriger Salzsäure das ursprüngliche Olefin zurück.

Wir hatten früher gezeigt, daß nur dann reine Olefine erhalten werden, wenn man vor der Zersetzung die in der Quecksilberverbindung löslichen Paraffine, z. B. durch vorsichtige Vakuumdestillation, völlig entfernt. Neuerdings stellten wir fest, daß die Queck-

silberverbindungen ihrerseits in den überschüssigen Paraffinen merklich löslich sind; auch diese müssen also im Vakuum abdestilliert werden, wenn eine einwandfreie Trennung erzielt werden soll.

Für die Beurteilung des Wertes der Methode ist es wesentlich zu wissen, ob sich vielleicht der eine oder andere Olefintyp der Reaktion mit Quecksilberacetat entzieht oder in anderer Weise damit reagiert. Auch in dieser Hinsicht bedürfen die Angaben von Tausz einer Berichtigung. Tausz nennt nämlich eine ganze Reihe von Olefinen, die weder in wäßriger noch in methanolischer Lösung mit Quecksilberacetat reagieren sollen, so z. B. das Tetramethyläthylen, das Di-iso-Buten u. a. m. Demgegenüber stellten wir fest, daß die beiden genannten Olefine ohne jede Schwierigkeit die Quecksilberverbindungen liefern, die Chloride zeichneten sich sogar durch besonders gute Kristallisierbarkeit aus. Es ist demnach wahrscheinlich, daß auch die übrigen von Tausz genannten Ausnahmen nicht aufrecht erhalten werden können. Bezüglich der im Kogasin vorkommenden Monoolefine können wir jedenfalls mit Bestimmtheit sagen, daß in den von uns bisher untersuchten Siedebereichen alle Olefine ausnahmslos als Quecksilberverbindungen abgetrennt werden können.

Bisher isolierte Kogasinkohlenwasserstoffe.

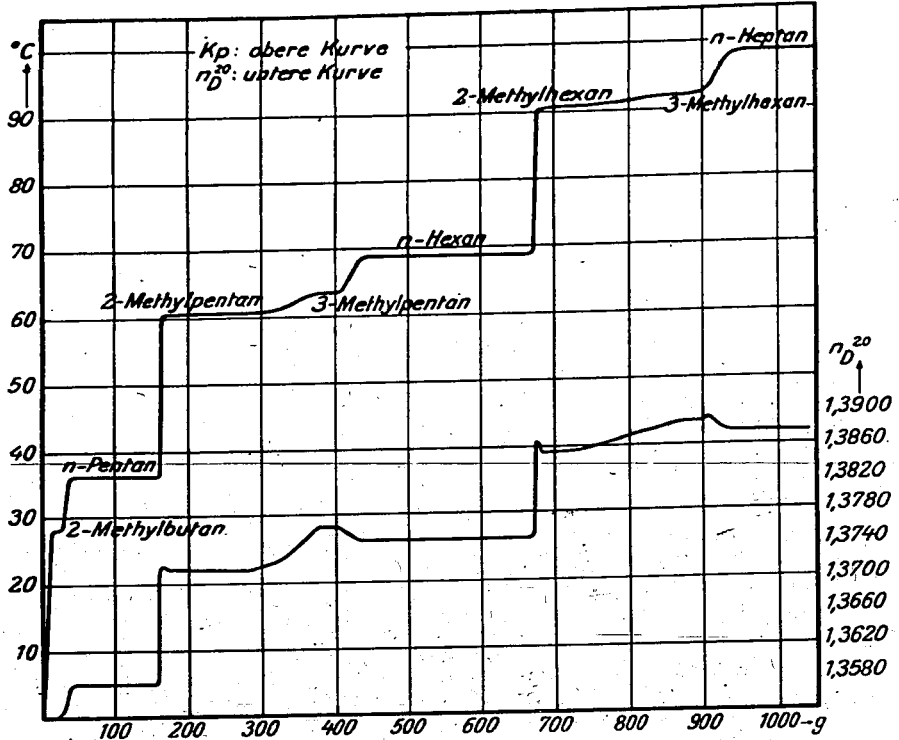
Was nun die von uns bisher aus dem Kogasin abgetrennten Kohlenwasserstoffindividuen betrifft, so möchte ich zum Schluß meines Berichtes die Ergebnisse einer mit Herrn Hilberath durchgeführten Arbeit an Hand der Abbildungen 10 und 11 auszugsweise wiedergeben. Die Bilder zeigen die im Bereich der C_5 -, C_6 - und C_7 -Kohlenwasserstoffe des untersuchten Kogasins ausschließlich oder so gut wie ausschließlich vorhandenen Individuen. Das Mengenverhältnis der einzelnen Kohlenwasserstoffe wird dagegen, wie ausdrücklich betont sei, durch die Darstellung nicht dem Originalkogasin entsprechend erfaßt.

Die obere Kurve der Abbildung 10 gibt den Sieverlauf der Paraffine wieder, wie er in insgesamt 58 Einzelfraktionierungen herausgearbeitet wurde, von denen jede einzelne sich meist über mehrere Tage erstreckte. Wie man erkennen kann, wurden in reiner Form außer den Normal-Paraffinen nur die einfach methylierten Isomeren abgetrennt, d. h. die mehrfach verzweigten Isoparaffine sind, wenn überhaupt, in völlig untergeordneten Mengen vertreten. Einige Unregelmäßigkeiten im Verlauf der unteren Kurve, die den Brechungsindex wiedergibt, deuten auf solche kleinsten Beimengungen hin.

Das nächste Schaubild zeigt die Verhältnisse bei den Olefinen als Ergebnis von 134 Einzelfraktionierungen. Mengenmäßig herrschen die unverzweigten Isomeren mit der Doppelbindung in α - und β -Stellung vor, dagegen wurden Hexen-3 und Hepten-3 nicht gefunden; sie sind jedenfalls in vergleichbaren Mengen nicht vorhanden. In Analogie zu dem Ergebnis bei den Paraffinen sind von den verzweigten Isomeren wieder nur die einfach methylierten Vertreter aufgefunden worden. Bemerkenswert ist, daß unter diesen die Isomeren mit einer Verzweigung an der Doppelbindung nicht vertreten sind, ein Befund, der gewisse Schlußfolgerungen bezüglich des Reaktionsmechanismus bei der Synthese nahelegt. Ein näheres Eingehen hierauf wie überhaupt auf die Einzelheiten der Feintrennung der Kogasinkohlenwasserstoffe würde über den Rahmen dieses Berichtes hinausgehen.

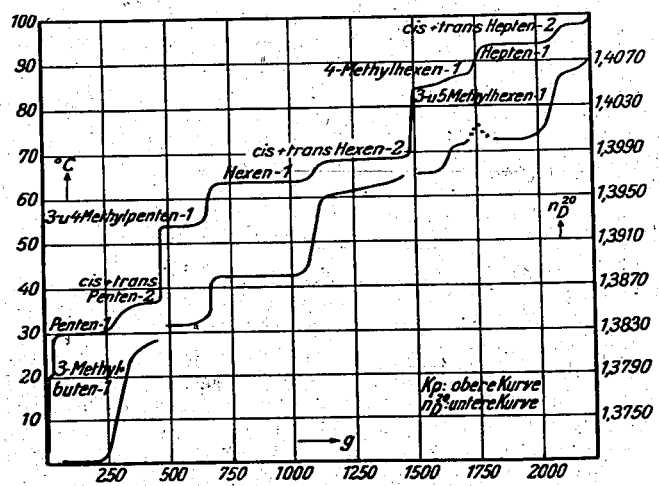
Am Ende meiner Ausführungen möchte ich zusammenfassend feststellen, daß wir im Verlauf der im Mühlheimer Institut durchgeführten bzw. noch im Gang befindlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffchemie in steigendem Maße auf die Notwendigkeit einer Vervollkommnung der analytischen Methodik hingewiesen wurden. Auf der Suche nach brauchbaren Vorschlägen mußten wir feststellen, daß in Deutschland bis in die jüngste Zeit vor allem auf dem Gebiet der Laboratoriums-Fraktioniereinrichtungen zahlreiche angeblich verbesserte Formen beschrieben wurden, die eine Kenntnis der elementären Grundlagen der Methodik vermissen lassen. Demgegenüber hoffen wir, mit unseren auf dem Kogasingebiet gewonnenen Ergebnissen einen positiven Beitrag zur Analytik der Kohlenwasserstoffe geliefert zu haben.

Abbildung 10



Aus dem Kogasin isolierte Paraffine

Abbildung 11



Aus dem Kogasin isolierte Monoolefine