

## Aussprache.

(Vormittags)

Baur kennzeichnet die grundlegende Bedeutung der Synthese reiner Paraffine und Olefine für die weitere Forschung auf dem Gebiet der aliphatischen Chemie. Der Feintrennung kommt eine besondere Wichtigkeit zu, da wir reine Individuen als Ausgangsmaterial benötigen. Wir müssen also danach streben, die bestehenden analytischen Methoden zu präparativen und, wenn möglich, zu technischen auszubilden.

Zunächst wurden technische Einzelheiten von Fraktionierverfahren besprochen.

Schultze erläutert die Anordnung der von ihm verwendeten Podbielniack-Kolonnen. Zur sicheren Einbringung der Metallspiralen ist ein zentraler Draht angebracht, auf den die Spiralen aufgezogen werden, wodurch die Stabilität des Einsatzes erhöht wird. Die Anordnung deckt sich ungefähr mit den Vorschlägen von McMillan und hat die Fraktionierung erheblich gesteigert. Er beschreibt im einzelnen die im Vakuummantel angebrachten Kühlkörper, die vollkommen vom Vakuum umgeben sind und die eine verbesserte Kühlung bewirken.

Groll weist darauf hin, daß es wichtig ist, die Höhe des Vakuums dauernd zu beobachten und ein hohes Vakuum einzuhalten. Wenn man mit einer Kolonne arbeitet, die im Verhältnis zu den Mengen, die anfallen, etwas zu groß ist, können leicht Schwankungen im Vakuum auftreten, die sich unangenehm bemerkbar machen. Durch vergrößerten Rückfluß kann man diese Schwankungen aber ausgleichen.

Jost erklärt, daß man bei richtiger Ausgestaltung der Böden erheblich an der Höhe der Fraktionieraufsätze sparen kann, wobei Anzahl und Form der Böden auch für den Durchsatz der Fraktionierkolonnen maßgebend sind. Gegenüber Glockenböden scheinen aber die rotierenden Körper wenig Vorteil zu bringen.

Groll bemerkt hierzu, daß bei den ersten Drehkörpern eine Verbesserung der Fraktionierung durch zu niedrige Rotationsgeschwindigkeit praktisch verhindert wurde. Er erinnert daran, daß die Amerikaner ausgezeichnete Resultate mit der Centrifugal Superfractionating erhalten haben.

Thiessen fragt an, welche Trennschärfe man bei normalen Kohlenwasserstoffen, z. B.  $C_6$  und  $C_7$ , erhalten kann.

Ebert gibt an, daß bis zu normalen Kohlenwasserstoffen vom  $C_6$ - und  $C_7$ -Typus die Destillationstrennung durch die niedriger siedenden Isokohlenwasserstoffe nicht gestört wird, da sich deren Siedepunkt noch nicht in das Gebiet des um ein Kohlenstoffatom ärmeren normalen Kohlenwasserstoffs erstrecken. Von  $C_8$  an allerdings ist eine Trennung schwieriger, da die  $C_8$ -Isokohlenwasserstoffe bereits in das Siedebereich der  $C_8$ -Kohlenwasserstoffe hineinragen.

Peters beantwortet die Anfrage von Thiessen dahingehend, daß man in der Reihe der normalen Paraffine Reinheiten bis zu 99,9% erreicht, wenn man bei der Fraktionierung ungefähr 2% unsichere Zwischenfraktionen wegfällen läßt.

Eucken weist zu dem Vortrag von Ebert darauf hin, daß Jantzen mit dem einfachen Rektifikationsprinzip keinen besonderen Erfolg in der Praxis erzielt hat. Dagegen konnte er durch Anwendung von zwei Flüssigkeiten im Gegenstrom sehr hohe Trennungsgrade

erreichen. Er regt an, Destillation und selektive Lösungsmittelraffination zu kombinieren, wodurch wahrscheinlich bessere Resultate erhalten werden können. Die Industrie müßte nur angeben, welches Gemisch zu trennen für sie von besonderem Interesse ist.

Ebert teilt mit, daß das Gegenstromprinzip für jedes System von zwei Flüssigkeiten neu geklärt werden muß, da die individuellen Eigenschaften der Flüssigkeiten, wie Keimbildung, Phase der Gasbildung usw., berücksichtigt werden müssen. An und für sich ist es durchaus möglich, für ein Gemisch zweier bestimmter Flüssigkeiten gut arbeitende Apparaturen zu schaffen. Diese sind aber dann nur für dieses Gemisch verwendbar. Auch die von Peters angefragte Trennung von Paraffinen und Naphthenen muß als unbedingt möglich angesehen werden. Er verweist auf die Arbeiten von Jantzen, der eine weitgehende Anreicherung oder sogar vollständige Trennung erzielt hat.

Müller-Cunradi teilt mit, daß man mit Acetonitril als Lösungsmittel sehr gute Trennungen in Benzinfraktionen mit hoher und niedriger Oktanzahl bekommen kann. Das Verfahren ist nur darum bisher technisch nicht ausgewertet worden, weil man durch Verbleiung mühelos die gewünschte Oktanzahl erhält.

Schultze empfiehlt, zur Darstellung reiner Paraffine neben der Destillation auch die fraktionierte Krystallisation heranzuziehen.

Koch tritt bei der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen für ein Fortlassen der Schwefelsäure ein. Selbst mit verdünnter Schwefelsäure tritt sicher eine Reaktion ein. Demgegenüber sind Quecksilbernitrat oder Quecksilberacetat für die Olefintrennung vorzuziehen.

Peters weist auf die Schwierigkeiten der analytischen Trennung von Butan und Isobutan hin, besonders in Gegenwart von Butylen. In solchen Fällen muß man zwei Proben nehmen, die eine vollständig aufhydrieren und aus der anderen die Olefine herausnehmen. Nach diesem Prinzip erhält man sehr exakte Bestimmungen.

Stern beantwortet eine Anfrage von Schultze, ob bei Bromwasserstoffanlagerung in Gegenwart von Luft oder Vakuum an Olefine störende Zwischenprodukte, wie z. B. Oxyprodukte, gebildet werden, dahingehend, daß bei der Bestimmung im Vakuum keine diesbezüglichen Analysenfehler auftreten können.

Ebert erklärt ergänzend zu seinem Vortrag, daß die hohe Temperatur bei der Molekulargewichtsbestimmung nicht stört, denn während der kurzen Dauer der Bestimmung findet keine Zersetzung statt. Durch die hohe Temperatur wird aber die Sicherheit der Ergebnisse verbessert, da in diesem Temperaturbereich die Gasgesetze genau gelten.

---

(Nachmittags) —

---

Wicke erinnert daran, daß für die technisch-konstruktive Durchführung von Adsorptionsverfahren das genaue Studium von Wärmeaustauschfragen sehr wichtig ist.

Harteck hat die Erfahrung gemacht, daß bei der Absorption eines nur in geringer Menge vorhandenen Bestandteils eines Gemisches an Silicagel häufig irreversible Bindung eintritt. Dies kann vermieden werden, indem man Silicagel mit Wasser vorbeladet, d. h. die fest bindenden Zentren von Haus aus belegt.

Peters schildert die Unterschiede in der Absorptionsfähigkeit von Aktivkohle je nach der Absorptionstemperatur. Kühlt man die Kohle mit flüssiger Luft und absorbiert danach, so erhält man eine schlechte Absorptionswirkung. Läßt man dagegen das Gas bei Zimmertemperatur einwirken und kühlt langsam herunter, so ist die Absorptionswirkung eine wesentlich bessere. Die Bedingungen der Absorptionsverfahren müssen so gewählt werden, daß die Absorption durch das ganze Absorptionsgebiet immer gleichwertig ist.

Es folgt eine Debatte zwischen Koch und Peters über den Widerspruch in den Siedepunkten verschiedener Desorbate, die beide Autoren erhalten haben. Peters gibt zu, daß möglicherweise eine falsche Temperaturmessung vorgelegen haben könnte, weist aber darauf hin, daß seine Werte später durch die Physikalisch-technische Reichsanstalt bestätigt wurden (vgl. Hüchel und Ackermann).

Müller-Cunradi weist darauf hin, daß bei der Dehydratisierung von reinem Isobutylalkohol sowohl n-Butylen wie Isobutylen entstehen. Als Zwischenglied bei dieser Umlagerung der Kohlenstoffkette ist wahrscheinlich ein Dreiring anzunehmen. Er schildert dann die Ausführung von Klopfmessungen im Klopfmotor. Wenn man bisher einen neuen Brennstoff oder eine Benzinfraktion mit hoher Oktanzahl ermittelt hatte, war man selten in der Lage anzugeben, welche Verbindungen die hohe Oktanzahl verursachten. Es konnten z. B. vorliegen bestimmte Aromate, Olefine oder auch Stoffe mit besonders günstiger Siedekurve. Da diese Verbindungen immer im Gemisch mit dem zu untersuchenden Brennstoff vorkommen, so ist die genaue Feststellung der Ursache der Oktanzahlverbesserung schwierig. Hier könnte vielleicht das Ramanspektrum weiterhelfen durch die Angabe, wie weit eine festgestellte Oktanzahländerung durch die Zusammensetzung des Brennstoffes oder einen neuen Mischungsbestandteil bedingt ist. Bisher besteht noch keine Möglichkeit, die Oktanzahl oder die Oktanzahlträger analytisch zu bestimmen. Wir sind immer noch auf die Bestimmung im Klopfmotor angewiesen, wobei wir uns bewußt sind, daß die Klopf Eigenschaften im Motor in der Praxis andere sind als im Testmotor.

Ebenso wie die Konstitution der Kohlenwasserstoffe in Beziehung steht zu den Klopf-eigenschaften, so läuft hiermit in gewissem Maße das Rußen parallel. Kohlenwasserstoffe mit gerader Kette rußen nicht, verzweigte sehr stark. Man kann infolgedessen mit einer Rußlampe ganz grob die Oktanzahl bestimmen.

Er berichtet anschließend über die Entdeckung eines artfremden Stoffes im Betriebe, der in sehr geringer Menge vorhanden war und durch das Ramanspektrum identifiziert werden konnte.

Baur dankt zum Schluß allen Teilnehmern für die Mitarbeit an der Arbeitsgemeinschaft und bittet die Industrie um Überlassung reiner Ausgangsmaterialien für die Wissenschaftler. Der Vorschlag findet Zustimmung.