

Analyse von Gasgemischen durch die Desorptions-Wärmeleitfähigkeits-Methode (2)¹⁾

Von R. EDSE und Prof. Dr. P. HARTECK

Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg

Für viele Fragen der Kohlenwasserstoffchemie ist eine genaue Analysenmethode wichtig, die es gestattet, geringe Gasmengen in kurzer Zeit zu zerlegen und zu bestimmen. Die üblichen Methoden sind entweder umständlich oder erfordern größere Substanzmengen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse von Gemischen leichter Kohlenwasserstoffe und Isotope. Das Analysenverfahren ist die Desorptions-Wärmeleitfähigkeits-Methode. In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde schon erwähnt, daß man durch Verwendung von Silicagel anstatt Adsorptionskohle im Falle der Trennung von Propan-Propylen eine erstaunlich hohe Trennschärfe erzielt, die mit keiner Adsorptionskohle auch nur annähernd erreicht werden kann.

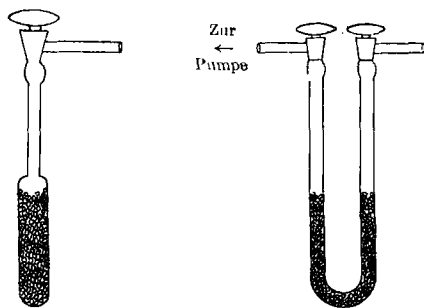


Abb. 1.

Abb. 2.

Es lag nahe, oberflächenaktive Stoffe (Silicagele) systematisch zu untersuchen, mit der Hoffnung auf noch höhere Trennschärfen, die es uns ermöglichen sollten, Isotope zu trennen bzw. deren Verhältnis zu verschieben. Für die gute Trennwirkung von Silicagel ist eine Reihe von Ursachen verantwortlich zu machen. Zunächst ist die Wärmeleitfähigkeit der Silicagelkörner in sich bedeutend größer als die der Adsorptionskohle. Das hat einen schnelleren Wärmeausgleich und daher auch eine schnellere Gleichgewichtseinstellung bei der Adsorption bzw. Desorption zur Folge. Ferner ist die Beschaffenheit der Oberfläche eines Silicagels wesentlich regelmäßiger als die der Kohle, die die Gasmoleküle an manchen Zentren so stark festhält, daß sie ihre Plätze nicht wechseln und erst bei starker Temperaturerhöhung abgepumpt werden können.

Es ist klar, daß nur dann hohe Trennschärfen erreicht werden können, wenn die verschiedenen Gasmoleküle an der Oberfläche des Adsorbens Platzwechsel vornehmen können. Dies hat dann zur Folge, daß die stärker bindenden Zentren gerade die Moleküle festhalten, welche ihrerseits höhere Anziehungskräfte ausüben.

Zur Anwendung gelangten folgende Silicagele und Adsorptionskohlen, welche in der Arbeit wie folgt abgekürzt bezeichnet werden:

- Silicagel Nr. 1 Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte A
- Silicagel Nr. 2 Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte E engporig
- Silicagel Nr. 3 Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte E weitporig
- Silicagel Nr. 4 I. G. Farbenindustrie A.-G., Sorte A
- Silicagel Nr. 5 I. G. Farbenindustrie A.-G., Sorte B
- Silicagel Nr. 6 Chem. Fabrik Coswig, Anhalt, Sorte 1/3 engporig
- Silicagel Nr. 7 Silicagel aus der chemischen Sammlung des Instituts, Hersteller ist unbekannt
- Nr. 8 Adsorptionskohle, Supersorbon IV Lurgi.

Trennversuche mit Kohlenwasserstoffgemischen.

Zunächst wurden Versuche mit einem Propan-Äthan-Gemisch ausgeführt. Das Gasgemisch wurde bei möglichst tiefer Temperatur (flüssige Luft) adsorbiert und bei steigender Temperatur mit der Desorption begonnen, sobald der Gasdruck über dem Silicagel auf 0,01–0,1 mm angestiegen war. Bei

höheren Drucken unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Trennschärfe ab. Bei diesem Gemisch ist die Trennwirkung des Silicagels dem einer guten Adsorptionskohle nicht merklich überlegen.

Es hatte sich im Verlauf der Untersuchungen herausgestellt, daß die Form der Gefäße, in denen sich das Silicagel befindet, einen großen Einfluß auf die Trennschärfe ausübt. Bei den Gefäßen der Form (Abb. 1) streichen die Gase, welche leichter desorbieren und aus den unteren Schichten kommen, an den noch adsorbierten Molekülen der schwerer desorbierbaren Komponente vorbei, da diese sich in den oberen Schichten bei der Adsorption von Haus aus angereichert hatten. Dabei werden die schwerer desorbierbaren Moleküle bei Platzwechsel leicht mitgenommen. Dies bewirkt verminderte Trennschärfe. Um diesen Einfluß möglichst auszuschalten, wurden die zu trennenden Gasgemische in dem untersten Teil des Adsorptionsgefäßes mit flüssiger Luft kondensiert und hiernach das Kältebad über das ganze Gefäß geschoben. Noch besser verläuft die Trennung, wenn (Abb. 2) U-Rohr-Gefäße verwendet werden. Ein Vergleich der Kurve 11 mit 12 zeigt die Überlegenheit des U-Rohres.

Die Kurven 6–18 (S. 213) zeigen die Trennwirkungen der verschiedenen Silicagele und der Adsorptionskohle für eine Reihe von binären Kohlenwasserstoffgemischen. Aus den Meßergebnissen der desorbierten Gasproben, welche mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode gewonnen wurden, wurde die Zusammensetzung der abgepumpten Gasmengen treppenförmig in die Diagramme eingetragen. Die Kurven für die Trennwirkung wurden so gezogen, daß über und unter den Treppenstufen von der Kurve gleiche Flächen abgetrennt werden. Die Treppenkurve ist auch in den meisten Abbildungen eingezeichnet.

Man sieht bei allen Kurven, daß der Separationsfaktor²⁾ durchgehend fällt. Nur in Nr. 5 bei H₂–D₂, wo das Silicagel mit zuviel Wasserstoff beladen wurde, ist ein kleinerer, aber über das ganze Desorptionsintervall recht konstanter Separationsfaktor vorhanden. Damit steht im Zusammenhang, daß die ersten abgepumpten Gasproben praktisch die eine reine Komponente sind, während die letzten 10% i. allg. ein 95%-Gemisch darstellen. Würde jedoch von Haus aus das Restgemisch für eine neuerliche Ad- und Desorption verwendet, so würde ein mindestens ebenso großer Separationsfaktor wie zu Beginn des Versuches gefunden werden. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich jedoch dadurch erklären, daß bei der Adsorption eine Reihe von leichter desorbierbaren Molekülen so fest gebunden wird, daß sie erst am Schluß mit den schwerer desorbierbaren desorbiert werden. Benutzt man an Stelle eines Kölbchens ein U-Rohr, so wird die leichter desorbierbare Komponente fast ganz rein in den ersten desorbierten Gasmengen gewonnen. Gegen Ende der Desorption macht sich der soeben erwähnte Effekt störend bemerkbar. Sehr schön erkennt man das Verhalten durch Vergleich der Kurven 12 und 13 mit 6–11. Man sieht, daß es sehr ungünstig ist, wenn man zuerst die leichter desorbierbare Komponente adsorbiert, da dann alle stark und zum Teil irreversibel bindenden Stellen noch frei sind und diese Komponente bis zum Schluß der Desorption festhalten. Es sei darauf hingewiesen, daß solche Silicagele, die besonders fest adsorbieren oder auch besonders große Mengen adsorbieren, in ihrer Trennwirkung bisweilen hinter anderen zurückstehen. Die Trennschärfe ist eine ganz spezielle Eigenschaft, die von der Bindungsfestigkeit weitestgehend unabhängig ist. Vielleicht ist sie dann besonders günstig, wenn der Platzwechsel für die Moleküle leicht vonstatten geht und auch die Bindungskräfte, die das Silicagel ausübt, möglichst homogen sind.

Nachdem wir nun gefunden hatten, daß das Silicagel (Sorte A von Herrmann) gute Trenneigenschaften besitzt, versuchten wir, das Verhältnis der Neon-Isotope zu verschieben, da, abgesehen von den Wasserstoff-Isotopen, die Bedingungen hier am günstigsten zu liegen schienen.

²⁾ Unter Separationsfaktor versteht man den Bruch der Verhältnisse der desorbierten und adsorbierten Gaskomponente. $S = \frac{a/b}{a'/b'}$, wobei a und b die beiden Komponenten in der desorbierten Gasphase und a' b' die in der adsorbierten bedeuten sollen.

¹⁾ I. Mitt. diese Ztschr. 52, 32 [1939].

Trennversuche mit Neon.

Neon wird von Silicagel erst bei so tiefen Temperaturen adsorbiert, daß das Temperaturgebiet, welches durch Abpumpen von flüssigem Stickstoff erreicht werden kann, nicht ausreicht. Die im folgenden beschriebenen Versuche mußten daher in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt werden, wo flüssiger Wasserstoff zur Verfügung steht³⁾.

Die Versuche wurden in einer doppelten Absicht unternommen. Erstens war zu erwarten, daß man auf diesem Wege extrem reines Neon herstellen könnte, da Helium bestimmt viel schlechter adsorbiert wird als Neon und Wasserstoff erfahrungsgemäß bedeutend stärker (wiewohl der Siedepunkt von Wasserstoff bei 20,4° abs. und der von Neon bei 27,27° abs. liegt); zweitens konnte man hoffen, daß sich vielleicht das Verhältnis der Isotope von Neon würde verschieben lassen. Das Neon besitzt die Zusammensetzung: ²⁰Ne 90,0% ²²Ne 9,73%⁴⁾. Die tiefe Desorptionstemperatur und der große Unterschied der Masse, wie auch die Häufigkeitsverteilung der Neon-Isotope spricht für das Gelingen. Für die Versuche wurde

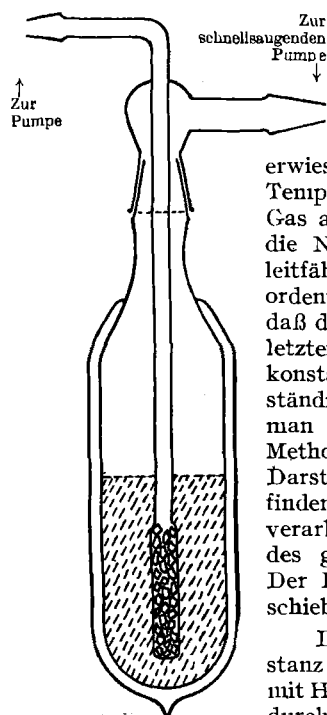


Abb. 3.

reines Neon der Firma „Linde“ verwendet. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wurde das Neon adsorbiert. Dabei blieb ein kleiner Teil des Gases übrig, der abgepumpt wurde und sich als reines Helium erwies. Hiernach wurde auch bei langsamer Temperatursteigerung vom Adsorbens kein Gas abgegeben, bis plötzlich bei etwa 30° abs. die Neondesorption einsetzte. Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen ließen sich außerordentlich genau durchführen. Es zeigte sich, daß die Wärmeleitfähigkeiten der ersten und letzten Neonfraktion auf weniger als 0,002% konstant waren. Das Ergebnis ist vollständig eindeutig. Durch Desorption kann man beliebig reines Neon herstellen. Diese Methode dürfte vielleicht in der Praxis zur Darstellung von reinem Neon Anwendung finden, da sich mit ihr größere Gasmengen verarbeiten lassen und der Reinheitsgrad des gewonnenen Neons beliebig groß ist. Der Befund schließt ohne weiteres eine Verschiebung der Neon-Isotope bis zu 0,1% aus.

Die Genauigkeit im Nachweis der Konstanz des Isotopenverhältnisses beim Neon mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit dürfte kaum durch eine andere Methode übertroffen werden können.

Trennversuche mit H₂-D₂-Gemischen.

Aus den Arbeiten von Taylor u. Bleakney⁵⁾ sowie K. Peters u. Lohmar⁶⁾ ist bekannt, daß sich mit Hilfe von Desorption das schwere Wasserstoffisotop im Wasserstoff anreichern läßt. Wir untersuchten das Trennvermögen von Silicagel (und auch von Aktivkohle) für schweren und leichten Wasserstoff in doppelter Absicht. Erstens vom Standpunkt der Isotopen-trennung aus, und zweitens, um mit einem Gasgemisch zu arbeiten, das keine spezifischen Unterschiede besitzt, da sich dann feinere Unterschiede in der Trennkraft des Silicagels nicht verwischen können.

Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, benutzten wir nicht aus 50% igem D₂O-H₂O-Gemisch entwickelten Wasserstoff, sondern vermischten etwa zu gleichen Teilen normalen Wasserstoff mit 100% schwerem Wasserstoff. Es ist klar, daß der Separationsfaktor für ein H₂-HD- bzw. HD-D₂-Gemisch kleiner ist als der für ein H₂-D₂-Gemisch. Bei einem Gemisch von drei Komponenten wäre es schwer, den Separationsfaktor für die einzelnen Paare anzugeben. Es hat sich gezeigt, daß H₂ und D₂ bei etwa 50–55° abs. in hinreichendem Maße von Silicagel adsorbiert werden. Diese

Temperatur läßt sich leicht durch Abpumpen von flüssiger Luft erreichen. Hierzu diente eine im Innern evakuierbare Dewarflasche mit Normalschliff, in der sich, von flüssiger Luft umgeben, das zu kühlende Gefäß mit Silicagel befand (s. Abb. 3). Der Unterschied in den Wärmeleitfähigkeiten von H₂ und D₂ beträgt etwa 40%. Trotzdem ließ sich die Gasanalyse nur mit geringerer Genauigkeit durchführen als bei zwei Gasen, deren Wärmeleitfähigkeiten viel näher aneinander liegen, da die Para-Ortho-Umwandlung sowohl des leichten als auch des schweren Wasserstoffs als unerwünschter Nebeneffekt mit in Rechnung gesetzt werden muß. Es zeigte sich, daß die Trennwirkung von Silicagel größer ist als die von Aktivkohle, und daß ferner in der Trennwirkung der Silicagele nicht unbedeutliche Unterschiede vorhanden sind. (Vgl. Kurve 1–6). Nach dem mäßigen vorliegenden Versuchsmaterial scheint es, als ob die schwächer adsorbierenden Silicagele, bei denen dann die Desorption um einige Grade tiefer vorgenommen werden muß, einen größeren Separationsfaktor haben. Mit das wirksamste Silicagel für diesen Zweck war ein ausländisches Silicagel unbekannter Herkunft, Nr. 7, das noch in unserer Sammlung vorhanden und als erstes untersucht worden war. Genau so gut ist das Silicagel der Sorte A von der Fa. Herrmann, Köln-Bayenthal. Beide hatten einen Separationsfaktor von 30. Da die abgepumpten Gasproben durchgehend analysiert wurden, so konnte auch festgestellt werden, ob der Separationsfaktor gleich bleibt, zu- oder abnimmt. Das Experiment zeigte, daß der Separationsfaktor im Laufe einer Desorption sinkt. In diesem besonderen Falle fällt er von anfänglich 30 auf etwa 10–12. Das ist aber weiter nicht verwunderlich, da bei hohen Separationsfaktoren in den letzten Anteilen der desorbierten Gasmenge praktisch keine Reste der leichter desorbierbaren Komponenten vorhanden sein dürfen, während doch sicherlich eine Reihe Stellen eines Adsorbens die leichte Komponente gleich so stark bindet, daß sie erst ganz am Schluß abgegeben wird. Daß der Separationsfaktor zu Beginn am größten ist, zeigt ferner, daß die Oberfläche nicht zu stark beladen war, denn sonst würde der Separationsfaktor zunächst zunehmen.

Es ist ferner von Interesse, ob der große Separationsfaktor von H₂-D₂ statisch oder kinetisch ist. Da der Druck des Wasserstoffs über dem Silicagel während einer Desorption einige tausendstel Millimeter beträgt, mußten wir, um einen statischen Versuch durchzuführen, ein Volumen von 15 l benutzen, um genügend viel Gas für eine Wärmeleitfähigkeitsanalyse zu besitzen. In diesem Fall mußte mit einem Druck über dem Silicagel von etwa 0,1 mm gearbeitet werden. Die Einstelldauer betrug ungefähr das 10fache der Zeit, die für die Desorption der gleichen Gasmenge erforderlich gewesen wäre. Der Separationsfaktor war jedoch genau so groß. Hiermit ist gezeigt, daß der statisch sich einstellende Separationsfaktor ebenso groß ist wie beim Abpumpen.

Bei der Adsorption und Desorption gibt es eine Reihe von Feinheiten, die wir noch nicht vollständig übersehen. So ist es z. B. nicht gleichgültig, ob man bei der Temperatur adsorbiert, bei der man dann desorbiert, oder ob man etwa 10° tiefer adsorbiert. Letztere Arbeitsweise ist merklich wirksamer, wahrscheinlich tritt dann eine Kolonnenwirkung ein.

Trennversuche mit anderen Isotopengemischen..

Die große Trennschärfe, die Silicagel für Gasgemische bei der Desorption besitzt, ließ es im Bereich des Möglichen erscheinen, durch Desorption unter geeigneten Versuchsbedingungen auch die isotopische Zusammensetzung anderer Gase als die des H₂-D₂ merkbar zu verschieben. Fragt man sich, was die Ursache für das verschiedene Verhalten für schweren und leichten Wasserstoff sein könnte, so steht beim Wasserstoff eine Reihe von Gesichtspunkten zur Diskussion. Infolge äußerer Umstände können wir nicht auf die theoretischen Gesichtspunkte genauer eingehen, sondern möchten nur in Kürze die wichtigsten Momente anführen:

1. Die durch die Adsorptionskräfte gebundenen Teilchen besitzen sämtlich als Ganzes Nullpunktschwingungen. Die leichten Isotope werden dann cet. par. größere Nullpunktschwingungen besitzen, so daß sie leichter desorbiert werden.

³⁾ Für die Erlaubnis, die Versuche in der P. T. R. ausführen zu dürfen, möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Präsi-enten, Staatsrat Esau, und für die tätige Hilfe im Kälte-laboratorium Herrn Regierungsrat Dr. Steiner sowie den Herren Wacker und Schulte unseren Dank aussprechen.

⁴⁾ S. Tabelle von O. Hahn, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, A 8 [1938].

⁵⁾ Physic. Rev. 43, 496 [1932].

⁶⁾ S. diese Ztschr. 50, 40 [1937], sowie Beilage zur Ztschr. des VDOh Nr. 25 [1937].

2. Die zwei- und mehratomigen Moleküle besitzen die den inneren Freiheitsgraden zukommenden Nullpunktschwingungen, was eine verschiedene Dehnung des Moleküls bei den Isotopen bewirkt. Da die *van der Waalsschen* Adsorptionskräfte mit einer hohen Potenz des Molekülradius eingehen, so muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die stärker gedehnten Moleküle schwächer adsorbiert werden. Auch dieses bewirkt eine leichtere Desorbierbarkeit der Moleküle der leichten Isotopen.

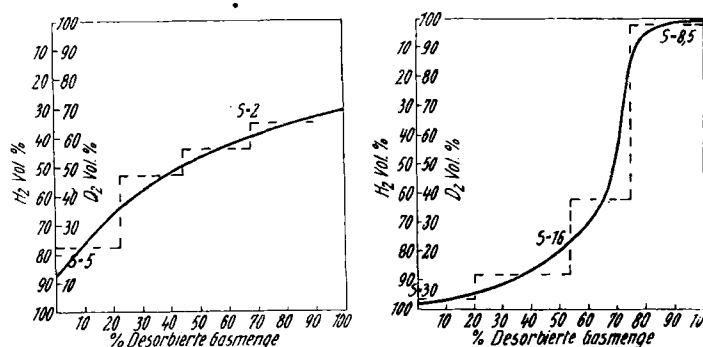
3. Bei den Wasserstoffisotopen im besonderen kann die Behinderung der Rotation einen nicht zu vernachlässigenden Effekt hervorrufen.

4. Diese Unterschiede im Festhalten bzw. in den Nullpunktschwingungen können eine verschieden schnelle Platzwechselgeschwindigkeit an der Oberfläche des Silicagels bewirken. Das hat zur Folge, daß die leichten Teilchen schneller von innen heraus diffundieren, und daß gerade die schweren Teilchen von jenen Stellen des Adsorbers festgehalten werden, die stärkere *van der Waalssche* Kräfte besitzen.

Aus den aufgezählten Gesichtspunkten ist es ohne weiteres klar, daß der Effekt beim Wasserstoff am größten sein muß, da bei ihm die Nullpunktschwingung, sowohl der Atome gegeneinander, als auch der Moleküle gegen das Adsorbens die größte Rolle spielt. Außer den Versuchen mit H_2 — D_2 wurden Versuche zur Trennung von Isotopen mit folgenden Stoffen durchgeführt: 1. Neon, 2. Methan, 3. CH_4 — CH_3D , 4. Chlorwasserstoff. Es sei vorweggenommen, daß bei keinem Isotopengemisch, abgesehen von H_2 — D_2 , ein Effekt erzielt werden konnte.

Wir untersuchten zuerst Chlorwasserstoff, an die Versuche von K. Peters anknüpfend. Die Versuchsbedingungen sind hier verhältnismäßig ungünstig. Aber wenn sich die Isotopenzusammensetzung von Chlorwasserstoff durch Desorption verschieben ließ, dann wäre man sicher, daß die Methode allgemein anwendbar ist. Etwa 6 Versuche wurden mit Aktivkohle ausgeführt. Bei etwa -30° wurde desorbiert. Die Atomgewichte wurden auf chemischem Wege durch Fällung von eingewogenem und dann gelöstem, reinstem Ag mit den verschiedenen HCl auf $\pm 0,02$ Einheiten genau bestimmt. Die negativen Ergebnisse beim Chlorwasserstoff konnten eine Folge des Dipolcharakters, der relativ hohen Desorptionstemperatur und der hohen Gesamtmasse der Moleküle sein.

Wir wählten nun als nächsten Stoff das Methan, da dieses verhältnismäßig schwach vom Adsorbens gebunden wird. Der Kohlenstoff besteht zu 99,3% aus Molekülen mit dem Atomgewicht 12 und 0,7% mit dem Atomgewicht 13. Ein einfacher Nachweis für eine mögliche Verschiebung ist auch in diesem Fall die Wärmeleitfähigkeitsmethode. Aus Messungen von anderen Isotopenverschiebungen und Gasgemischen konnten wir errechnen, daß eine Anreicherung des schweren Kohlenstoffs von 70/100 auf 80/100 schon hätte nachgewiesen werden können. Das Methan wurde durch Fraktionieren gereinigt. Die Analyse ergab, daß der Gehalt an Verunreinigungen kleiner als 10^{-6} war. Wir desorbierten dieses reine Methan von Silicagel bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs in 3 Stufen von 20 l auf 20 cm³. Die effektive Desorptionszeit betrug 3 Wochen. Auf je 1 g Silicagel waren 3—5 cm³ Gas adsorbiert. (Später stellte sich allerdings heraus, daß wir mit dem Silicagel von Schering-Kahlbaum nicht das Silicagel mit der höchsten Trennschärfe verwendet hatten.) Der Trenneffekt war eindeutig null. Ungünstig bei diesen Versuchen ist die Tatsache, daß das seltene Isotop nur zu 0,7% vorhanden ist. Um die Meßgenauigkeit zu steigern, benutzten wir als Testkörper Mono-Deuteromethan⁷⁾. Wir nahmen an, daß CH_3D sich ähnlich verhalten würde wie CH_4 . Die Trennversuche wurden mit 50%igen Gemischen von CH_3D — CH_4 am besttrennenden Silicagel ausgeführt. Die Messungen bei diesen Desorptionsversuchen zeigten, daß die Desorptionsgeschwindigkeiten der beiden Verbindungen nur um weniger als ein Promille verschieden sein können, während sie doch beim leichten und schweren Wasserstoff um mehr als den Faktor 30 auseinanderliegen. Diese Versuche ließen nun erkennen, daß die Aussichten, durch Desorption Isotope zu trennen, offenbar nicht günstig sind. Zur Wärmeleitfähigkeit



Kurve 1.

1. 50% H_2 —50% D_2 -Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Aktivkohle
3. Adsorptionstemperatur 65° K
4. Aktivkohle Nr. 8
5. U-Rohr

Kurve 2.

1. 58% H_2 —42% D_2 -Mischung
2. 2 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Adsorptionstemperatur 52° K
4. Silicagel Nr. 7
5. U-Rohr

von CH_4 und CH_3D sei an dieser Stelle ein kleiner interessanter Effekt erwähnt. Man würde zunächst erwarten, daß die schwereren CH_3D -Moleküle eine kleinere Wärmeleitfähigkeit besitzen. Heizt man jedoch den Meßdraht der Zelle von Zimmertemperatur auf 300° , so haben CH_4 und CH_3D praktisch dieselbe Wärmeleitfähigkeit. Das kommt daher, daß bei den Deutero-Methan-Molekülen die inneren Schwingungen infolge der größeren Masse des Deuteriums leichter angeregt werden. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäß mußte daher in ein Bad von flüssigem Sauerstoff getaucht werden, wobei der Meßdraht etwa auf 200° abs. aufgeheizt wurde. Dann wurde der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit der beiden Methane, entsprechend den Massenunterschieden, am besten ausgenutzt. Bei tiefen Temperaturen gilt für die Wärmeleitfähigkeit der beiden Methane die Beziehung $w_1 : w_2 = 1/\sqrt{\mu_1} : 1/\sqrt{\mu_2}$. Wegen der etwas komplizierten Verhältnisse bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung an CH_4 bzw. CH_3D verbrannten wir zur Kontrolle normales und desorbiertes Methan zu Kohlensäure und verglichen deren Wärmeleitfähigkeiten, die sich sehr gut messen ließen. Aber auch hier ergab sich nicht der geringste Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit.

Wie schon oben dargelegt wurde, verliefen auch die Versuche mit Neon, die anschließend ausgeführt wurden, gleichfalls eindeutig negativ. Abgesehen vom Wasserstoff haben sich also bei keinem einzigen Trennversuch, trotz scheinbar günstig liegender Umstände, Isotopenverhältnisse verschieben lassen.

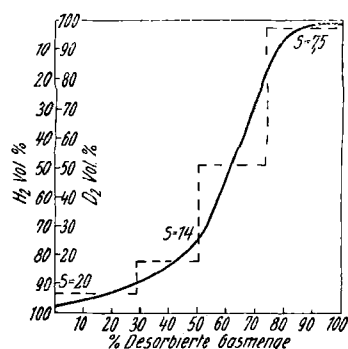
Wir halten jedoch das Verfahren nicht für aussichtslos und haben folgendes Arbeitsprogramm vor, das wir, falls es die äußeren Umstände erlauben, weiter verfolgen wollen; wir beabsichtigen bei sehr wasserstoffreichen Verbindungen sämtlichen leichten Wasserstoff durch Deuterium zu ersetzen und nun systematisch ein Adsorbens zu suchen, das die D-Verbindung von der H-Verbindung trennt. Dann soll die Zahl der substituierten D-Atome bis zu Massenunterschieden von ein oder zwei Einheiten verringert werden. Man kann hoffen, daß Adsorbentien, welche diese Verbindungen noch trennen, auch andere Isotope zu trennen vermögen.

Schluß.

Bei den Kohlenwasserstoffen sind bis jetzt Trennversuche nur bis zum Propan durchgeführt worden. Da mit steigender Kettenlänge die Intervalle der Siedepunkte geringer, die Massen größer werden und die Siedetemperaturen zunehmen, werden auch die Separationsfaktoren kleiner werden. Wie jedoch gezeigt wurde, sind die Trennwirkungen bei einigen Silicagelen z. B. für Äthan-Propan so groß, daß Trennwirkungen, welche um eine Zehnerpotenz geringer sind, noch für viele Zwecke ausreichen. Unser nächstes Arbeitsprogramm besteht also darin, die Erfahrungen, die durch die systematischen Arbeiten bei den leichtesten Kohlenwasserstoffen gewonnen worden sind, auf die nächst schwereren Kohlenwasserstoffe etwa bis zum Oktan anzuwenden.

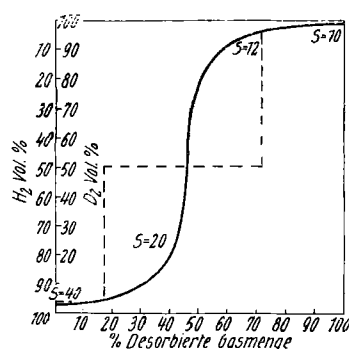
Herrn Dipl.-Chem. Albert Suhr sind wir für viele Hilfen bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

⁷⁾ Dieses wurde uns liebenswürdigweise von Prof. Clausius, München, geschenkt.



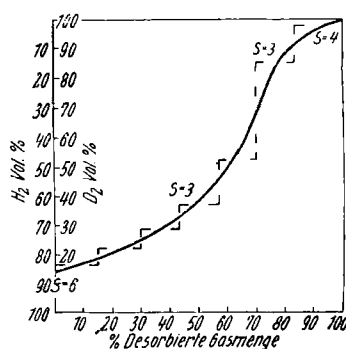
Kurve 3.

1. 52% H_2 —48% D_2 -Mischung
2. 2 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Adsorptionstemperatur 55° K
4. Silicagel Nr. 7
5. U-Rohr



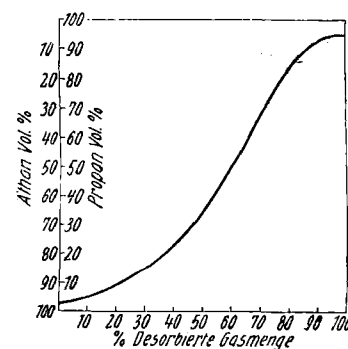
Kurve 4.

1. 50% H_2 —50% D_2 -Mischung
2. 1 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Adsorptionstemperatur 49° K
4. Silicagel Nr. 7
5. Kolbchen



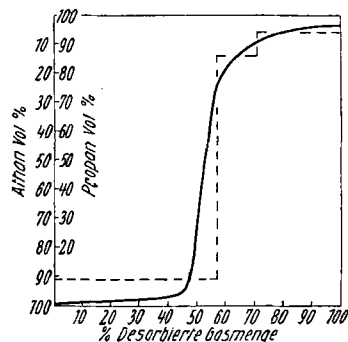
Kurve 5.

1. 50% H_2 —50% D_2 -Mischung
2. 4,5 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Adsorptionstemperatur 53° K
4. Silicagel Nr. 7
5. U-Rohr



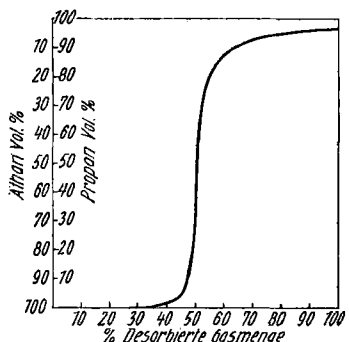
Kurve 6.

1. 50% Äthan—50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —116° bis +10°
4. Zeitdauer der Desorption: 12 h
5. Silicagel Nr. 2
6. Kolbchen



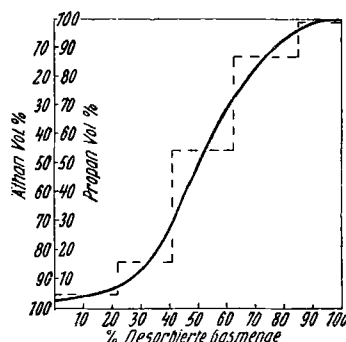
Kurve 7.

1. 50% Äthan—50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —109° bis +20°
4. Zeitdauer der Desorption: 10 h
5. Silicagel Nr. 1
6. Kolbchen



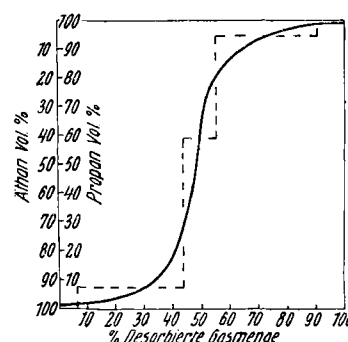
Kurve 8.

1. 50% Äthan—50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —126° bis +20°
4. Zeitdauer der Desorption: 24 h
5. Silicagel Nr. 5
6. U-Rohr



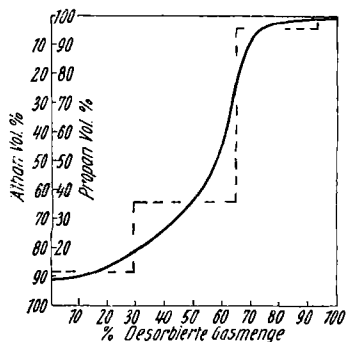
Kurve 9.

1. 50% Äthan—50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —110° bis +18°
4. Zeitdauer der Desorption: 13 h
5. Silicagel Nr. 4
6. Kolbchen



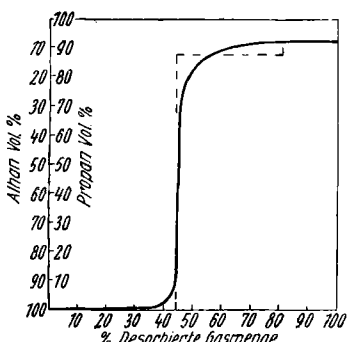
Kurve 10.

1. 50% Äthan—50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —120° bis +20°
4. Zeitdauer der Desorption: 9 h
5. Silicagel Nr. 6
6. Kolbchen



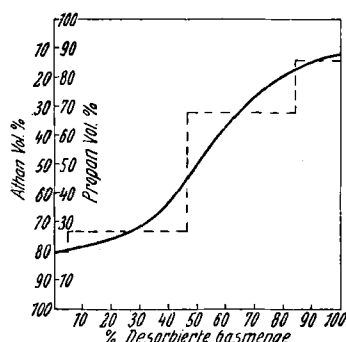
Kurve 11.

1. 50% Äthan—50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —125° bis +20°
4. Zeitdauer der Desorption: 6 h
5. Silicagel Nr. 5
6. Kolbchen



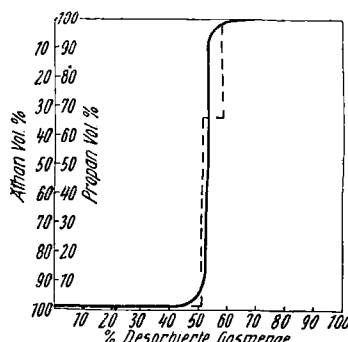
Kurve 12.

1. Zuerst 50% Propan adsorbiert, dann 50% Äthan adsorbiert
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —120° bis +20°
4. Zeitdauer der Desorption: 24 h
5. Silicagel Nr. 5
6. U-Rohr



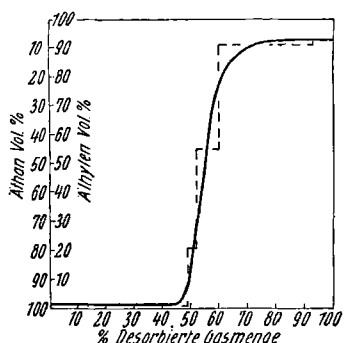
Kurve 13.

1. Zuerst 50% Äthan adsorbiert, dann 50% Propan adsorbiert
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —115° bis +60°
4. Zeitdauer der Desorption: 24 h
5. Silicagel Nr. 5
6. Kolbchen



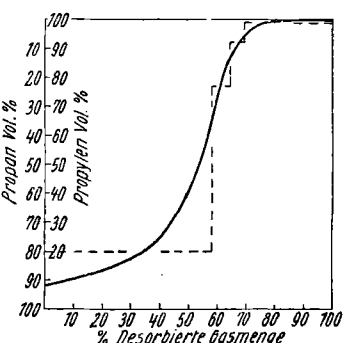
Kurve 14.

1. 50% Äthan—50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Kohle
3. Desorptionstemp. —65° bis +100°
4. Zeitdauer der Desorption: 24 h
5. Aktivkohle Nr. 8
6. U-Rohr



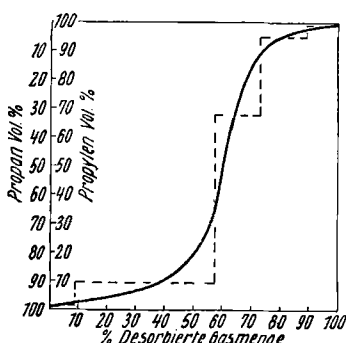
Kurve 15.

1. 50% Äthan—50% Äthylen-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —115° bis +18°
4. Zeitdauer der Desorption: 5 h
5. Silicagel Nr. 1
6. Kolbchen



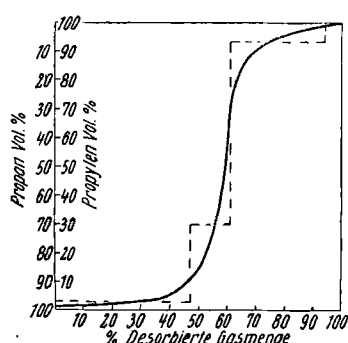
Kurve 16.

1. 50% Propan—50% Propylen-Mischung
2. 4 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —75° bis +40°
4. Zeitdauer der Desorption: 7 h
5. Silicagel Nr. 1
6. Kolbchen



Kurve 17.

1. 50% Propan—50% Propylen-Mischung
2. 3,5 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —95° bis +20°
4. Zeitdauer der Desorption: 16 h
5. Silicagel Nr. 2
6. Kolbchen



Kurve 18.

1. 50% Propan—50% Propylen-Mischung
2. 3,5 cm³ Gasbeladung auf 1 g Silicagel
3. Desorptionstemp. —93° bis +50°
4. Zeitdauer der Desorption: 20 h
5. Silicagel Nr. 3
6. Kolbchen