

Trennung schwefelhaltiger und schwefelfreier organischer Verbindungen mit Hilfe von Quecksilbersalzen

Von

M. Pailer*, E. Simonitsch und W. Oesterreicher

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Oktober 1964)

Durch Ausschütteln mit verschiedenen Quecksilbersalzlösungen und nachfolgende Regenerierung konnten bestimmte organische Schwefelverbindungen, wie sie in stark schwefelhaltigen Schieferölen vorkommen, voneinander und von schwefelfreien Substanzen getrennt werden.

Certain sulfur compounds whose occurrence is characteristic of shale oils of high sulfur content were separated from each other and from sulfur-free substances by extraction with solutions of different mercury salts.

Für die Untersuchung stark schwefelhaltiger Schieferöle, mit dem Ziele, bestimmte Gruppen organischer Schwefelverbindungen abzutrennen und ihre Zusammensetzung aufzuklären, war es nötig, ein geeignetes Trennverfahren auszuarbeiten. Dafür besonders geeignet erschien uns die Verwendung bestimmter Quecksilbersalze, deren Verhalten gegenüber Schwefelverbindungen, aber auch anderen Substanzen, wie sie in den Ölen zu erwarten waren, mit Hilfe einer großen Anzahl von Modellsubstanzen geprüft werden sollte. Mit ähnlichen Trennproblemen haben sich in letzterer Zeit vor allem *Birch* und *McAllan*¹ sowie *Emmot*² beschäftigt, in deren Arbeiten sich auch Hinweise auf weitere, ähnliche Untersuchungen befinden, die wir hier nicht zitieren.

Die ersten beiden Autoren untersuchten die Abtrennung von Schwefelverbindungen aus Petroläther-Lösungen mit wässrigem Quecksilberacetat. Als Testsubstanzen verwendeten sie vier relativ niedermolekulare und zwei höhermolekulare Dialkylsulfide, fünf cyclische Thioäther, Thiophen und drei

* Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *S. F. Birch* und *D. T. McAllan*, *J. Instit. Petroleum* **37**, 443 (1953).

² *R. Emmott*, *ibid.* **39**, 659 (1955).

Homologe sowie Thionaphthen und Dihydrothionaphthen. Es wurden 13—20 g der Testsubstanz in der 3fachen Menge Petroläther gelöst und bei Zimmertemp. 5 Min. mit einem Überschuß einer wässrigen Hg-Acetatlösung geschüttelt. Die Schwefelverbindung ging dabei in die wässrige Phase. Die Thioäther wurden dann mit NaCl als HgCl_2 -Komplex gefällt, abgetrennt und durch Kochen mit 10proz. HCl regeneriert. Die Thiophene direkt aus der Ausschüttelung durch Kochen mit verd. HCl zu regenerieren, war den Autoren nicht möglich. Auf die Wirksamkeit der Abtrennung wurde aus der wiedergewonnenen Substanzmenge geschlossen. Um Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Schwefelverbindungen festzustellen, wurden je zwei verschiedene Verbindungen in Petrolätherlösung mit der Hg-Salzlösung fraktioniert ausgeschüttelt, die einzelnen Fraktionen für sich regeneriert und ihre Zusammensetzung aus dem Brechungsindex bestimmt.

Mittels Quecksilberacetat ließen sich die niederen Thioäther, alle cyclischen Sulfide, Thiophen und zwei Homologe mit guten Ausbeuten abtrennen. Dihydrothionaphthen reagierte langsam und unvollständig. Thionaphthen, 2,5-Dimethylthiophen und die höheren Thioäther waren nicht abzutrennen, die letzteren auch nicht bei Verwendung von Alkohol als Lösungsvermittler. Die cyclischen Thioäther reagierten am raschesten und ließen sich gut von den Dialkylsulfiden trennen. Eine Trennung der cyclischen Sulfide voneinander war nicht in allen Fällen und eine Trennung der Dialkylsulfide in einzelne Verbindungen überhaupt nicht möglich. Äthyl-n-propylsulfid ließ sich gut von Thiophen trennen.

Hg-Acetat erwies sich also nach diesen Angaben als wirksames Reagens zur Abtrennung verschiedener organischer Schwefelverbindungen. Bereits früher wurde HgCl_2 , von dem schon lange bekannt ist, daß es mit Thioäthern Komplexe bildet, zur Abtrennung von Schwefelverbindungen aus Erdölfractionen verwendet. Die HgCl_2 -Thioätherkomplexe sind in Wasser schwer löslich. Im Gegensatz dazu sind die Hg-Acetat-Thioätherkomplexe wasserlöslich und nur die Thiophene geben Fällungen.

Zwei Jahre nach dem Erscheinen der Arbeit von *Birch* und *McAllan* berichtete *Emmot* über ähnliche Untersuchungen, wobei er mehr als diese Autoren auch die praktische Anwendung seiner Methode für die Analyse von Erdölfractionen berücksichtigte. *Emmot* prüfte das Verhalten verschiedener Hg-Salze in bezug auf ihre Verwendbarkeit zur Trennung von Thioäthern und Thiophenen nur an einigen synthetischen Verbindungen dieser Gruppen.

Als wesentliche Verbesserung dieser analytischen Methode wird die Anwendung von basischem Hg-Sulfat zur Abtrennung von Thiophenen angesehen. Dieses Reagens ist sehr wirksam und reagiert nicht mit aromatischen Sulfiden. Außerdem sind die entsprechenden Fällungen in aromatischen Ölen unlöslich, während z. B. HgCl_2 -Addukte löslich sind.

Besonders erfolgversprechend erschien *Emmot* auch die Verwendung von Hg-Acetat, das in ähnlicher Weise wie von *Birch* und *McAllan* angewendet wurde. Übereinstimmend mit diesen Autoren stellte *Emmot* fest, daß die Thioäther—Hg-Acetatkomplexe wasserlöslich sind und sich daraus gewisse Vorteile bei der Abtrennung ergeben. Bei höher molekularen Thioäthern konnte *Emmot* gegenüber *Birch* einen Fortschritt erzielen, indem er bei der Ausschüttelung mit Hg-Acetatlösung Essigsäure als Lösungsvermittler zusetzte. Unter diesen Bedingungen wurde von ihm ein höherer Thioäther aus Petroläther extrahiert. Entgegen den Beobachtungen von *Borgström* und *McIntire*³ scheint nach *Emmot* das Mercuronitrat-monohydrat zur Bestimmung

³ *P. Borgström* und *J. C. McIntire*, Ind. Engng. Chem. **23**, 321 (1931).

höher molekularer Thioäther in Ölen geeignet zu sein. Die Kontrolle des Ausschüttel-effektes erfolgte durch Schwefelbestimmung in der organischen Phase vor und nach der Ausschüttelung. Auf Grund seiner Modellversuche gibt *Emmot*, soweit es sich um Verbindungen der Thioäther- und Thiophenreihe handelt, folgendes analytisches Verfahren zur Abtrennung dieser Verbindungen aus Petrolätherlösungen an:

Offenkettige und cyclische Thioäther lassen sich mit festem Mercuronitrat-monohydrat, Thiophene mit wässriger Hg-Sulfatlösung und aromatische Sulfide schließlich mit Mercurinitrat-monohydrat abtrennen.

Als einziges Beispiel für die Anwendung der Ausschüttelung von Thioäthern mit Quecksilberverbindungen beschreibt *Emmot* in seiner Arbeit ausführlich die Behandlung des SO₂-Extraktes einer Fraktion eines Kuweit-Öles mit Quecksilberacetat-Lösung. Die Brauchbarkeit der Methode testete er durch einen Modellversuch, wobei er Dibutylsulfid, gelöst in Kerosin, mit Hg-Acetatlösung ausschüttelte. Bei der nachfolgenden Regenerierung konnte der Thioäther zu 80—85% zurückgewonnen werden. Die Wiedergewinnung des Thioäthers aus der Quecksilbersalzlösung erfolgte durch Zusatz von Na₂S und Abtrennen des entstandenen HgS, das praktisch die gesamte Menge des Alkylsulfides enthielt. Der Sulfidniederschlag wurde dann mit Wasserdampf behandelt, um das Alkylsulfid überzutreiben. In gleicher Weise ging der Autor bei der Extraktion der Schwefelverbindungen aus dem Extrakt des Kuweit-Öles vor. Das so erhaltene Gemisch an Thioäthern wurde fraktioniert destilliert und die einzelnen Fraktionen über ihre HgCl₂-Addukte gereinigt. Nach der Behandlung mit Hg-Acetat enthielt das ausgeschüttelte Öl immer noch einen gewissen Prozentsatz an Restschwefel, der von Verbindungen stammte, die sich mit Hg-Acetat nicht ausschütteln ließen. Um auch diese Verbindungen zu erfassen, behandelte *Emmot* das Öl mit wasserfreiem AlCl₃ und zersetzte die Addukte mit Eis. Der Autor war sich dessen bewußt, daß sich mit diesem Reagens auch S-freie Aromaten umsetzen.

Da wir uns, wie schon erwähnt, mit der Untersuchung stark schwefelhaltiger Schieferöle beschäftigen, haben wir die vorher skizzierten Arbeiten einer Kritik unterzogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren aus folgenden Gründen für unsere Schieferölauftrennungen nicht ausreichend:

1. Es wurden nicht alle Substanzklassen, deren Vorkommen in solchen Ölen anzunehmen ist und die unter bestimmten Bedingungen mit Quecksilberverbindungen reagieren, in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

2. Die Anzahl der eingesetzten Verbindungen pro untersuchter Substanzklasse war zu gering, um Schlüsse auf die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode, besonders bei komplexeren Gemischen, zu ziehen.

3. *Birch* und *McAllan* kontrollierten die Wirksamkeit ihrer Ausschüttelungen durch Refraktionsmessungen, *Emmot* dagegen durch Schwefelbestimmung. Beide Methoden lassen bei Gemischen von Schwefelverbindungen kaum noch exakte Aussagen über ihre Trennbarkeit zu. Es war dies auch der Grund, warum *Birch* und *McAllan* höchstens zwei Schwefelverbindungen gleichzeitig testeten, während *Emmot* überhaupt nur jeweils eine Verbindung für seine Modellversuche verwendete.

4. Die Bedingungen der Regenerierung erschienen uns zu wenig schonend. In den meisten Fällen ließen sich die Substanzen nicht quantitativ zurückgewinnen.

5. Wasserfreies AlCl_3 , wie es *Emmot* für die Abtrennung jener S-Verbindungen vorschlägt, die mit Hg-Salzen nicht reagieren, ist bekanntlich sehr aggressiv, so daß bei seiner Verwendung, besonders bei komplexeren Gemischen, mit unkontrollierbaren Nebenreaktionen gerechnet werden muß.

Aus den erwähnten Gründen haben wir daher weitere Substanzklassen eingesetzt, die Anzahl der untersuchten Verbindungen vergrößert, zweckmäßiger analysiert und die Regenerierungsbedingungen sinnvoll abändert.

Die Anwendung der Gaschromatographie zur Analyse machte es uns möglich, Ausschüttelversuche auf breiter Basis mit Gemischen aus vielen Testsubstanzen und in besonders rationeller Weise durchzuführen. Nur durch Anwendung dieser Analysenmethode gelang es, ein sehr umfangreiches Arbeitsprogramm bei geringem Stoffbedarf, kurzer Analysendauer und vielfältiger Aussagemöglichkeit zu bewältigen.

Die laufende gaschromatographische Kontrolle der einzelnen Versuche gestattete es auch, sowohl den Ausschütteleffekt in Abhängigkeit von der Schütteldauer festzustellen als auch insbesondere bei der Verwendung komplexerer Testgemische Hinweise auf Trennmöglichkeiten zu erhalten. Durch quantitative Auswertung der Gaschromatogramme ließen sich alle Umsetzungen genau verfolgen.

Ausgehend von den zitierten Arbeiten wurden von uns zunächst eine Reihe von orientierenden Versuchen durchgeführt, wobei wir im allgemeinen zu denselben Ergebnissen kamen. Zusätzlich zu den von den Autoren untersuchten Thioäthern und Thiophenen haben wir in systematischen Ausschüttelversuchen auch Thionaphthene, Benzolkohlenwasserstoffe und Verbindungen mit aliphatischen Doppelbindungen geprüft. Außer den Ausschüttelreagentien in der von den Autoren angegebenen Zusammensetzung haben wir dabei folgende Hg-Salzlösungen eingesetzt: HgCl_2 in Eisessig gelöst; konzentrierte, wässrige Lösung von Na_2HgCl_4 ; Hg-Acetat in Eisessig; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in Eisessig—Wasser, gesätt. Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser, konz. Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in Eisessig; wässrige $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung.

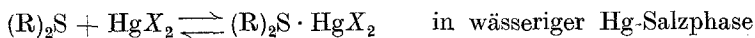
Im Gegensatz zu den wenig schonenden Regenerierungsbedingungen der zitierten Autoren haben wir die Verbindungen aus der Hg-Salzlösung durch Zusatz verschiedener Reagentien bei Zimmertemperatur in Freiheit gesetzt und in Heptan aufgenommen.

Auf Grund der von uns durchgeführten Ausschüttelungen organischer Verbindungen aus einer Petroläther-Phase mit Hilfe der oben angegebenen Hg-Verbindungen gelangen wir hinsichtlich der effektiven Ausschüttel-

wirkung einer gegebenen Hg-Salzlösung zu folgenden allgemeinen Feststellungen:

Geschwindigkeit und Umfang der Ausschüttelung organischer Verbindungen aus einer PÄ-Phase hängt von der Konzentration der Lösung an Hg(II)-Salz und ihrem Lösungsvermögen für organische Verbindungen ab. Außerdem ist die Konzentration organischer Verbindungen in der Hg(II)-Salzlösung primär durch die Lage des Verteilungsgleichgewichtes bestimmt. Sie kann durch Verwendung geeigneter Lösungsvermittler erhöht werden.

Für die unter Komplexbildung erfolgende Ausschüttelung von Thioäthern mit Hg(II)-Salzlösungen lassen sich zum Beispiel die eben erwähnten Verhältnisse wie folgt formulieren:



$$K = \frac{[(R)_2S \cdot HgX_2]_w}{[(R)_2S]_w [HgX_2]_w} \quad [(R)_2S]_w = k [(R)_2S]_p$$

$$[(R)_2S \cdot HgX_2]_w = K \cdot [(R)_2S]_w [HgX_2]_w = k \cdot K [(R)_2S]_p [HgX_2]_w$$

K Komplexbildungskonstante

k Verteilungskonstante

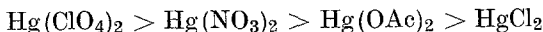
w wässrige Hg-Salz-Phase

p organische Phase (Petrolätherlösung)

Schließlich hängt die Selektivität eines Hg-Salzes gegenüber einer bestimmten Klasse organischer Verbindungen in erster Linie von der Art des korrespondierenden Anions ab.

Obwohl mit Hg(NO₃)₂-Lösungen bei den Ausschüttelungen weitgehend zufriedenstellende Ergebnisse erhalten wurden, bestanden doch gewisse Bedenken, daß bei Anwendung dieses Reagens Oxydationen eintreten und empfindlichere Substanzen zersetzt werden könnten. Als unbedenkliches und dabei noch wirksameres Reagens bot sich uns Quecksilberperchlorat an, von dem besonders hoch konzentrierte, wässrige Lösungen hergestellt werden können.

Hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit unserer Hg-Salzlösungen bei den Ausschüttelungen ergab sich folgende Reihung:



Hohe Reaktionsfähigkeit bedeutet hier wie in anderen Fällen geringe Selektivität. So reagieren Hg(ClO₄)₂ und Hg(NO₃)₂ sowohl mit aliphatischen und aromatischen Thioäthern als auch mit Thiophenen, Thionaphthenen und Verbindungen mit aliphatischen Doppelbindungen. Darüber hinaus machte sich die hohe Aktivität des Hg(ClO₄)₂ in einer bereits nicht mehr zu vernachlässigenden Reaktion mit S-freien Aromaten bemerkbar.

Besonders rasch reagieren dabei mit Methylgruppen *m*-substituierte Benzolderivate. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit kinetischen Messungen, die *Brown* und *McGary*⁴ bei der Mercurierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durchführten.

HgCl₂ reagierte bei unseren Ausschüttelungen nur mehr mit aliphatischen und cyclischen Thioäthern. Um mit Lösungen höherer Konzentration arbeiten zu können, wurde das HgCl₂ nicht als solches verwendet, sondern in Form des in Wasser bedeutend besser löslichen Komplexsalzes Na₂(HgCl₄). Diese Lösung zeigt gegenüber den S-Verbindungen die gleiche Selektivität wie die HgCl₂-Lösung, nur erfolgt die Ausschüttelung schneller.

Von mittlerer Reaktionsfähigkeit war Hg-Acetat. Mit diesem Reagens lassen sich sowohl aliphatische als auch aliphatisch-aromatische Thioäther aus PÄ-Phasen vollständig ausschütteln, längerkettige aber nur bei Zusatz von Eisessig als Lösungsvermittler. Thiophene sowie Thionaphthene zeigen je nach Stellung und Zahl der Alkylsubstituenten im Thiophenring individuelle Unterschiede im reaktiven Verhalten gegenüber diesem Hg-Salz.

Die mit verschiedenen Hg(II)-Salzen ausschüttelbaren S-Verbindungen und S-freien Verbindungen konnten mit konz. HCl aus den Hg(II)-Salzausschüttelungen vollständig regeneriert werden.

Eine gewisse Ausnahme bildeten ungesättigte Verbindungen insoweit, als sie nach Ausschüttelung mit Hg(ClO₄)₂ und Zusatz von HCl nur unvollständig oder überhaupt nicht regenerierbar waren.

Mit NaOH ließen sich speziell Thioäther nahezu vollständig aus Hg(II)-Salzausschüttelungen regenerieren. Eine Ausnahme bildet Diallylsulfid, das als Thioäther mit aliphatischer C=C-Bindung unter diesen Bedingungen nur sehr unvollständig regenerierbar war. Unvollständig ließen sich mit diesem Reagens auch Thiophene und Benzol-KW aus Hg-Salzausschüttelungen zurückgewinnen, während Thionaphthene und Verbindungen mit aliphatischer C=C-Bindung von NaOH generell nicht regeneriert wurden.

Mit Na₂S lassen sich vor allem wieder Thioäther aus Gemischen mit Thiophenen, ungesättigten Verbindungen und Benzol-KW in sehr guter Ausbeute aus Hg(II)-Salzausschüttelungen in Freiheit setzen. Die eben genannten Verbindungen werden mit Na₂S nur unvollständig oder nicht regeneriert.

Mit KJ lassen sich Thioäther aus verschiedenen Hg(II)-Salzausschüttelungen quantitativ oder nahezu quantitativ regenerieren. Nahezu vollständig setzt dieses Reagens auch Thiophene und Benzol-KW aus Hg(ClO₄)₂-Ausschüttelungen in Freiheit. Ungesättigte Verbindungen

⁴ *H. C. Brown* und *C. W. McGary*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2306, 2310 (1955).

werden unter diesen Bedingungen nur unvollständig oder nicht regeneriert.

Mit KCN werden für Thioäther optimale Regenerierungsergebnisse erzielt. Thiophene und ebenso Benzol-KW werden mit KCN aus Hg(II)-Salzausschüttelungen generell nur unvollständig regeneriert. Bei Regenerierung ungesättigter Verbindungen mittels KCN treten große Unterschiede in den erzielbaren Ausbeuten auf (0—100%).

Tabelle 1. Zusammensetzung und Konzentrationen der bei Ausschüttelversuchen verwendeten Testlösungen

(Als Lösungsmittel für die synthetischen Verbindungen diente ausschließlich Petroläther.)

Bezeichnung der Lösung	In der Testlösung vorhandene Verbindungen	Konzentration der einzelnen Verbindungen
I	(n-Dodekan) Thiophen 3-Methylthiophen Diäthylsulfid Di-n-butylsulfid Diallylsulfid	10 mg/ml
II	(n-Dodekan) n-Octen-(1) Isobutylbenzol Allylbenzol Isopropenylbenzol Inden 2-n-Amylthiophen Tetramethylthiophen 2,5-Dimethylthiophen Phenylmethylsulfid	100 mg/ml
III	(n-Dodekan) n-Tetradecen-(1) Pentamethylbenzol Diphenylmethan Dibenzyl 2-n-Octylthiophen 2,3,5-Trimethylthiophen Di-n-heptylsulfid Benzyl-n-hexylsulfid 5,8-Dithiadodecan Phenyl-n-butylsulfid	50 mg/ml

Neben den eben erwähnten Testlösungen, die uns bezüglich ihrer Zusammensetzung als besonders instruktiv erscheinen, wurden bei orientierenden Vorversuchen noch eine große Anzahl weiterer Gemische synthetischer Verbindungen eingesetzt.

Konzentrationen der bei Ausschüttelversuchen
verwendeten Hg(II)-Salzlösungen

1. HgCl₂-Lösung

Es war dies eine bei Raumtemp. gesätt. wässrige Lösung (6,6 Gew.% HgCl₂).

2. Lösung des Komplexsalzes Na₂(HgCl₄)

Die verwendete wässrige Lösung enthielt 57,4 Gew.% Komplexsalz. Sie wurde durch Auflösen berechneter Mengen an HgCl₂ (29,27 g) und NaCl (6,31 g) in dest. Wasser (26,42 g) hergestellt.

3. Hg(II)-Acetatlösungen

a) Gesättigte Lösung von Hg(II)-Acetat in Eisessig

Die Lösung enthielt zusätzlich gerade so viel an Wasser, daß nach Zugabe von Petroläther ein flüssiges, zweiphasiges Gemisch entstand.

b) Wässrige Hg(II)-Acetatlösung

Diese Lösung wurde hergestellt, indem 80 g gelbes HgO in 210 g Eisessig gelöst und anschließend mit 130 ml dest. Wasser verdünnt wurde. Die Lösung enthält 27,4 Gew.% Hg(OAc)₂.

4. Hg(II)-Nitratlösungen

a) Gesättigte, wässrige Hg(II)-Nitratlösung über festem Hg(NO₃)₂ als Bodenkörper.

Da diese Lösung nur zu orientierenden Vorversuchen verwendet wurde, wurde ihre Hg-Salzkonzentration nicht bestimmt.

b) Hg(II)-Nitrat, gelöst in verd. Essigsäure.

Diese Lösung wurde erhalten, indem 80 g gelbes HgO mit der ber. Menge konz. HNO₃ umgesetzt und zuletzt mit einem Gemisch von 150 ml Eisessig und 130 ml dest. Wasser verdünnt wurde. Diese Lösung enthält 27,3 Gew.% Hg(NO₃)₂.

c) Lösung von Hg(II)-Nitrat in Eisessig.

Hg(II)-Nitrat neigt offensichtlich zur Bildung übersättigter Lösungen. Es waren daher spezielle Versuche erforderlich, um jene Bedingungen zu ermitteln, die es gestatteten, konzentrationsbeständige Lösungen dieser Art herzustellen. Dieser Forderung entsprach eine Hg(NO₃)₂-Lösung, welche folgende Zusammensetzung hatte:

	Gew. %
Hg(NO ₃) ₂	30
HNO ₃	6
Eisessig	54
H ₂ O	10

Eingewogen wurde gelbes HgO, 65proz. HNO₃, Eisessig und dest. Wasser.

5. Hg(II)-Perchloratlösung.

Die bei systematischen Ausschüttelversuchen verwendete wäbr. Hg(ClO₄)₂-Lösung war 67,7 Gew.%. Zu ihrer Herstellung wurden 64,5 g gelbes HgO in der berechneten Menge 70proz. HClO₄ (85,5 g) gelöst und anschließend mit 29,9 g dest. Wasser verdünnt.

Neben dieser Lösung wurden aber auch Lösungen niederer Konzentration und solche bis zu 80 Gew.% an Hg-Salz verwendet.

Bei systematischen Ausschüttelversuchen komplexer Testgemische wurden jeweils 0,2 ml an Testlösung eingesetzt. Die Menge an verwendeter Hg(II)-

Salzlösung war von deren Konzentration und von der Zusammensetzung der auszuschüttelnden Testlösung abhängig.

Für eine Reihe von synthetischen Verbindungen wurde, wie noch beschrieben wird, der zur vollständigen Ausschüttelung erforderliche Bedarf an Hg-Salz gesondert ermittelt und die dabei erhaltenen Ergebnisse den systematischen Ausschüttelversuchen zugrundegelegt.

Die Kontrolle der Ausschüttel- und Regenerierungsversuche wurde mit einem Gaschromatographen der Fa. Griffin und George (Type Mark II), Alperston, England, der von uns entsprechend umgebaut worden war, durchgeführt. Die Wärmeleitfähigkeitszelle dieses Gerätes, die aus einem Metallblock mit eingelötetem Platindraht bestand, zeigte oft Ausfallerscheinungen, die wir auf die Korrosionswirkung unserer Schwefelverbindungen zurückführen. Wir konstruierten daher eine Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle, die nur aus Glas und Platin besteht und die wir demnächst an anderer Stelle genauer beschreiben werden. Auch der Probeneinlaß (Säulenkopf) wurde der Säulendimensionierung angepaßt und mit einem geheizten Aluminiumblock thermostatiert. Die Einführung und Dosierung der Proben erfolgte nicht mit einer Injektionsspritze, sondern mit Hilfe graduierter und geeichter Kapillarpipetten. Als Säule verwendeten wir ein Glasrohr von 90 cm Länge und 2 mm innerem Durchmesser. Die Füllung war Sterchamol (0,2—0,4 mm), mit 20 Gew. % Siliconfett SE 200 imprägniert. Trägergas war N₂, Strömungsgeschwindigkeit 0,1—0,2 l pro Stunde. Die Säulentemperaturen lagen zwischen 150 und 200° C.

Abgesehen von der chemischen Problemstellung wurden zur Herstellung der Testlösungen die einzelnen Substanzen nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

Ihre Retentionszeiten mußten soweit verschieden sein, daß unter den gegebenen gaschromatographischen Bedingungen die Zacken aller Komponenten im Gaschromatogramm vollständig getrennt, aber dicht nebeneinander erscheinen und die letzte Komponente noch innerhalb von 30 Min. angezeigt wird. Die Konzentration der Komponenten in der Testlösung war nach unten begrenzt durch die Empfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeitszelle. Die Lösung mußte mindestens 10 mg pro ml und Komponente enthalten.

Für die Schüttelversuche wurden die bei den einzelnen Versuchen näher beschriebenen Quecksilbersalzlösungen (einige ml) in Reagensgläsern (10 ml Inhalt, mit Normalschliff) eingewogen oder pipettiert und eine bestimmte Menge (0,2—1 ml) der Testlösung zugesetzt. Das Röhrchen wurde eine bestimmte Zeit geschüttelt, von der Petrolätherphase mit einer Mikropipette eine Probe entnommen und diese direkt in den Gaschromatographen eingebracht. Es ließ sich unter Verwendung des gleichen Röhrchens eine Reihe von Reaktionen durchführen, ohne daß die geringen, jeweils zur Gaschromatographie entnommenen Volumina die Zusammensetzung der organischen Phase wesentlich beeinflussten. So wurden in dem gleichen Röhrchen Zeitreaktionen studiert, wobei nach verschiedener Schütteldauer zentrifugiert und Mikrolitermengen für die Gaschromatographie entnommen wurden. Auch die Regenerierungsversuche wurden im gleichen Röhrchen durchgeführt, indem nach dem Ausschütteln das Regenerierungsreagens zugesetzt, die Probe geschüttelt, zentrifugiert und die Zusammensetzung der organischen Phase durch Einbringen einer Probe in den Gaschromatographen analysiert wurde. In einigen Fällen wurden auch aliquote Anteile der beiden Phasen in neue Röhrchen pipettiert und eine andere Versuchsreihe fortgesetzt.

Die quantitative gaschromatographische Analyse der Lösungen erfolgte nach der Methode des inneren Standards: Den Testlösungen wurde vom Anfang an eine Bezugssubstanz zugesetzt, die im Verlauf aller Reaktionen unverändert in der organischen Phase verblieb. Durch Vergleich der Zackenhöhe (bzw. in einigen Fällen der Zackenfläche) von Test- und Bezugssubstanz konnte die jeweilige Konzentrationsänderung der Testsubstanzen in der organischen Phase bequem quantitativ verfolgt werden.

Beispiel einer Ausschüttelung eines Gemisches von zehn Testsubstanzen

Verwendet wurde das Testgemisch Nr. III*, das neben der Bezugssubstanz (n-Dodecan) folgende 10 Verbindungen enthielt: Di-n-heptylsulfid, Benzyl-n-hexylsulfid, 5,8-Dithiadodecan, Phenyl-n-butylsulfid, 2-n-Octylthiophen, 2,3,5-Trimethylthiophen, Pentamethylbenzol, Diphenylmethan, Dibenzyl, n-Tetradecen-(1).

Ausschüttelung:

In die Schlifeprouvette wurden 2 ml Hg-Acetatlösung und dann 0,2 ml der Testlösung exakt einpipettiert. Anschließend wurde bei Raumtemp. 5 Min. intensiv auf der Schüttelmaschine geschüttelt und danach scharf zentrifugiert. Die Hg-Salzphase und die organische Phase hatten sich sauber getrennt, es war weder Verfärbung noch Niederschlagsbildung zu beobachten. Von der organischen Phase wurden nun 4 μ l mittels Mikropipette entnommen und zur gaschromatographischen Analyse in den Probeneinlaß des Gaschromatographen eingebracht. Dabei wurde das Chromatogramm G 2 (Abb. 1) erhalten. Vergleicht man dieses mit dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Chromatogramm (G 1) der Testlösung, so gelangt man zu folgenden Aussagen:

Vollständig ausschüttelbar war 5,8-Dithiadodecan, während Benzyl-n-hexylsulfid etwa um die Hälfte und Di-n-heptylsulfid etwa um ein Drittel ihrer Anfangskonzentration abgenommen haben. Die Konzentration aller anderen Komponenten des Gemisches hat sich gegenüber jener der Testlösung nicht geändert.

Dasselbe Reaktionsgemisch wurde anschließend weitere 2 Stdn. geschüttelt und nach darauffolgendem scharfen Zentrifugieren wieder 4 μ l der organischen Phase gaschromatographisch analysiert, wobei das Chromatogramm G 3 erhalten wurde. Aus dem Vergleich von G 3 mit G 2 ist zu ersehen, daß die Verhältnisse für 5,8-Dithiadodecan, Benzyl-n-hexylsulfid und Di-n-heptylsulfid dieselben geblieben sind wie vorher. Zusätzlich hat nun aber auch die Konzentration des 2,3,5-Trimethylthiophens etwa um zwei Drittel und die des 2-n-Octylthiophens um die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes abgenommen. Nach wie vor nicht ausschüttelbar blieben die schwefelfreien organischen Verbindungen.

Bei einem neuen Ansatz wurde zur Kontrolle der Wirksamkeit der Essigsäure als Lösungsvermittler ein Gemisch von 2 ml Hg(II)-Acetatlösung und 2 ml Eisessig sowie 0,2 ml Testlösung zunächst wieder 5 Min. geschüttelt. Nach erfolgtem Zentrifugieren trat auch in diesem Fall wieder eine klare Trennung in Hg-Salzlösung und organische Phase ein. Letztere lieferte bei gaschromatographischer Analyse das Chromatogramm G 4 (Abb. 2). Vergleicht man G 4 mit G 1, so gelangt man zu folgenden Aussagen: Vollständig ausschüttelbar waren unter diesen Bedingungen Phenyl-n-butylsulfid, n-Tetradecen-(1),

* Siehe Tab. 1.

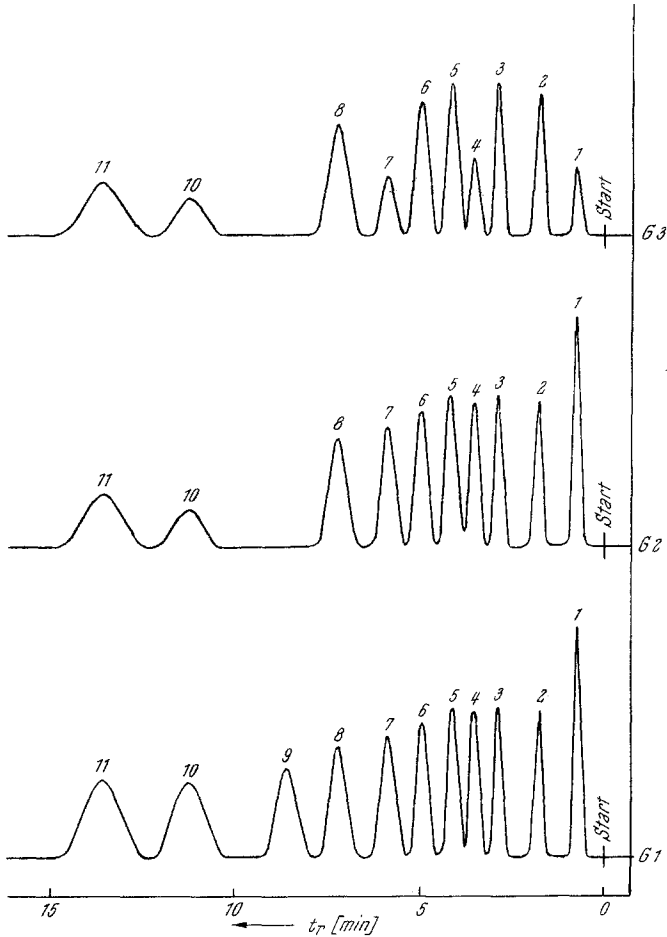


Abb. 1. Säule: Länge 90 cm, Innendurchmesser 2 mm
 Füllung: Siliconfett SE 200 (20 Gew.% auf Sterchamol)

Trägergas: N₂
 Strömungsgeschwindigkeit: 0,2 l/Stde.
 Säulentemperatur: 180°C
 Detektorstrom: 100 mA
 Probenmengen: 4 µl

- (1) 2,3,5-Trimethylthiophen
- (2) n-Dodecan (interner Standard)
- (3) Pentamethylbenzol
- (4) Phenyl-n-butylsulfid
- (5) n-Tetradecen-(1)
- (6) Diphenylmethan
- (7) 2-n-Octylthiophen
- (8) Dibenzyl
- (9) 5,8-Dithiadodecan
- (10) Benzyl-n-hexylsulfid
- (11) Di-n-heptylsulfid

Aus Gründen der Raumersparnis wurden die Höhen der Kurven von Komponente 1 im Maßstab 1:3 und die Höhe der Kurven von Komponente 2 (interner Standard) im Maßstab 1:2 aufgetragen.

5,8-Dithiadodecan, Benzyl-n-hexylsulfid und Di-n-heptylsulfid. Beinahe vollständig waren aber auch 2,3,5-Trimethylthiophen und 2-n-Octylthiophen ausschüttelbar. Nach wie vor nicht ausschüttelbar waren die in der Testlösung vorhandenen Benzolkohlenwasserstoffe.

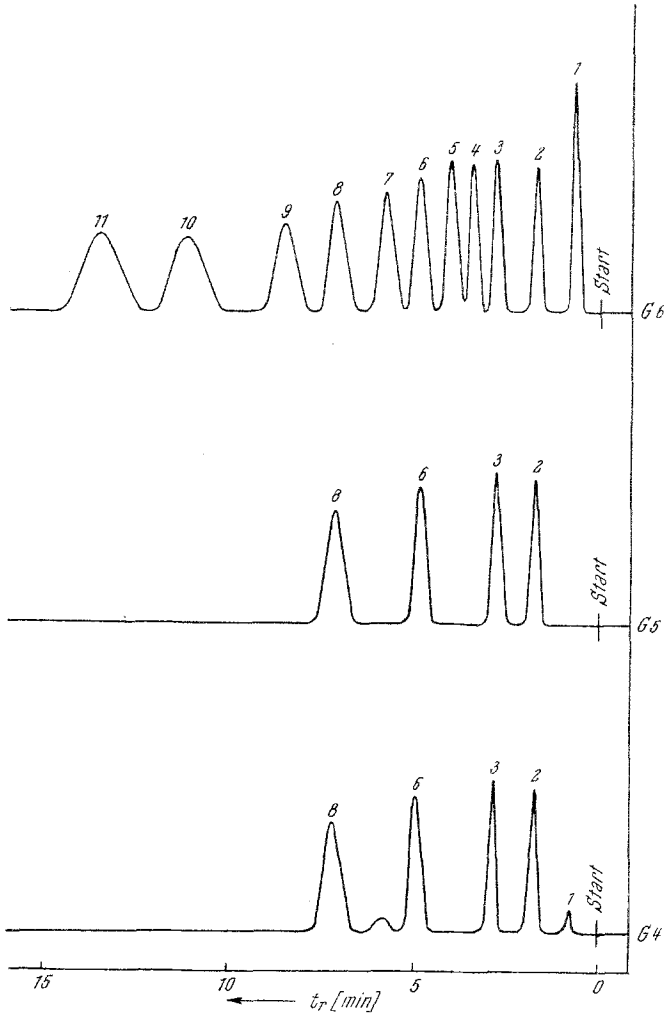


Abb. 2. (Legende siehe bei Abb. 1)

Nunmehr wurde das gleiche essigsäurehaltige 2-phasige Reaktionsgemisch weitere 2 Stdn. geschüttelt, anschließend zentrifugiert und zuletzt von der organischen Phase das Chromatogramm G 5 aufgenommen. Aus dem Vergleich von G 5 mit G 4 ist zu ersehen, daß zusätzlich zu allen anderen schon vorher vollständig ausschüttelbaren Verbindungen nun auch die beiden Thiophenhomologen quantitativ von der organischen Phase in die Hg-Salzlösung übergegangen waren.

Regenerierung:

Um die regenerierende Wirkung verschiedener Reagentien zu ermitteln, wurden drei gleichartige Ansätze von je 2 ml Hg-Acetatlösung, 2 ml Eisessig und 0,2 ml Testlösung wie oben jeweils 5 Min. geschüttelt und zentrifugiert. Nach der gaschromatographischen Untersuchung wurde regeneriert:

1. Regenerierung mit konz. HCl

Dem zweiphasigen Reaktionsgemisch wurden bei Raumtemp. 5 ml konz. HCl zugesetzt, 5 Min. geschüttelt und zentrifugiert. Bei gaschromatographischer Analyse der organischen Phase wurde das Chromatogramm G 6 erhalten. Aus G 6 ist zu ersehen, daß sämtliche ausschüttelbaren Verbindungen nun wieder in gleicher Konzentration vorlagen wie in der ursprünglichen Testlösung, es war also vollständige Regenerierung erfolgt.

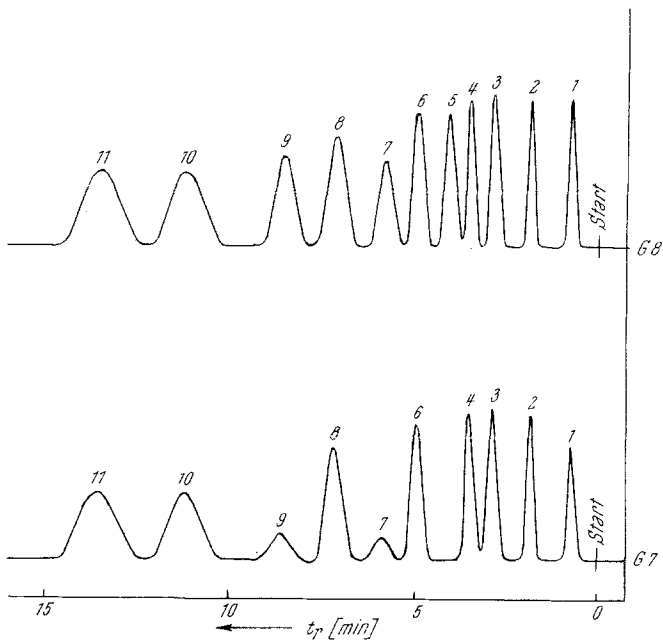


Abb. 3. (Legende siehe bei Abb. 2)

2. Regenerierung mit NaOH

Die zweite Schüttelprobe wurde unter starker Kühlung tropfenweise so lange mit 20proz. NaOH versetzt, bis sich keine weitere Fällung von gelbem HgO mehr abschied. Nach kurzem Schütteln und Zentrifugieren wurde von der organischen Phase das Chromatogramm G 7 aufgenommen. Es zeigt: Vollständig regenerierbar war unter diesen Bedingungen Phenyl-n-butylsulfid, nahezu vollständig Benzyl-n-hexylsulfid und Di-n-heptylsulfid. Zu etwa 50% war Trimethylthiophen und in geringem Umfang waren auch 5,8-Dithiadodecan und 2-n-Octylthiophen regenerierbar (Abb. 3).

3. Regenerierung mit KJ-Lösung

Dem nach Ausschütteln mit Hg(II)-Acetat erhaltenen zweiphasigen Reaktionsgemisch wurden bei Raumtemp. 2 ml gesätt. wäbr. KJ-Lösung zugesetzt. Es entstand ein niederschlagsfreies Reaktionsgemisch. Nach Zentrifugieren wurde von der organischen Phase das Chromatogramm G 8 erhalten. Ein Vergleich von G 8 mit G 1 zeigt, daß mit diesem Reagens Phenyl-n-butylsulfid, 5,8-Dithiadodecan, Benzyl-n-hexylsulfid und Di-n-heptylsulfid quantitativ regenerierbar sind. Praktisch vollständig läßt sich auch n-Tetradecen aus der Ausschüttellösung zurückgewinnen, während 2,3,5-Trimethylthiophen etwa zur Hälfte und 2-n-Octylthiophen zu einem Drittel ihrer ursprünglich in der Testlösung vorhandenen Menge regeneriert werden.

Ergebnisse der Ausschüttel- und Regenerierungsversuche

Die nachfolgend wiedergegebenen Ergebnisse wurden einerseits bei Versuchen mit Einzelsubstanzen, andererseits mit Gemischen, die, wie schon erwähnt, nach bestimmten Gesichtspunkten zusammengestellt waren, erhalten. Zur besseren Übersicht wurden diese Ergebnisse nach Stoffklassen gegliedert und, soweit sich Verbindungen ein und derselben Stoffklasse jeweils gleichartig verhielten, dies im Text gesondert angeführt. Nur dann, wenn Unterschiede im Reaktionsverhalten auftreten, wurden sie in speziellen Tabellen zusammengefaßt.

Die mit Hg(NO₃)₂-Lösung erhaltenen Ergebnisse werden in einem eigenen Kapitel besprochen.

Zur Feststellung der Menge an Hg-Salz, die zur vollständigen Ausschüttelung einer bestimmten Verbindung notwendig ist, wurden quantitative Ausschüttelungen durchgeführt und der jeweilige Verbrauch ermittelt. Bei den von uns untersuchten Substanzen konnten wir feststellen, daß die Umsetzung bei den Ausschüttelungen in stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt.

Die Bestimmung erfolgte durch Schütteln eines Überschusses an organischer Schwefelverbindung mit einer eingewogenen Menge an Hg-Salzlösung einer bestimmten Konzentration. Nach Schütteln wurde die Abnahme der Schwefelverbindung gaschromatographisch bestimmt.

Für eine essigsäurehaltige Hg(NO₃)₂-Lösung und eine wäbr. Hg(ClO₄)₂-Lösung wurden unter Berücksichtigung der rein physikalischen Löslichkeit der Schwefelverbindungen folgende Werte erhalten:

Tabelle 2

1 Mol S-Verbindung	Mole Hg(NO ₃) ₂	Mole Hg(ClO ₄) ₂
Thionaphthen	2,06 (1,98)	2,01
2-Methylthionaphthen	1,02	—
3-Methylthionaphthen	0,93	—
Thiophen	—	2,12
3-Methylthiophen	—	1,91
2-n-Amylthiophen	3,00	—
2,5-Dimethylthiophen	—	1,85

Bei der Ausschüttelung mit Hg-Perchlorat ohne Eisessigzusatz verbrauchen Thiophen, 3-Methyl- und 2,5-Dimethylthiophen je zwei Mole Hg-Salz.

Tabelle 3*

Testverbindungen (Thioäther)	Testlösung	Ausschüttelversuche (Schütteldauer 5 Min.)		
		Na ₂ (HgCl ₄)-Lsg.	Na ₂ (HgCl ₄)-Lsg. Eisessig (1:1)	Hg(OAc) ₂ -Lsg.
Diäthylsulfid	I	100	—	100
Diallylsulfid	I	100	—	100
Di-n-butylsulfid	I	100	—	100
Phenyl-methylsulfid	II	0	30	50
Phenyl-n-butylsulfid	III	0	10	0
5,8-Dithiadodecan	III	100	100	100
Benzyl-n-hexylsulfid	III	70	70	50
Di-n-heptylsulfid	III	50	50	30

* Die Zahlen geben die Ausschüttel- bzw. Regenerierbarkeit in % der in der Testlösung ursprünglich vorhandenen Substanzmengen an.

Aus den Ausschüttelungen mit Hg(NO₃)₂-Lösung ergibt sich, daß soviel Mole Hg-Verbindung verbraucht werden als freie Ringpositionen im S-hältigen Ring vorhanden sind. Daß beim Schütteln von Thiophen und 3-Methylthiophen mit Hg(ClO₄)₂-Lösung weniger Hg-Salz pro Mol verbraucht wird, führen wir darauf zurück, daß zunächst die besonders reaktionsfähigen Positionen der beiden S-Verbindungen mit dem Hg-Salz reagieren. Da die Hg(ClO₄)₂-Lösung keinen Eisessig enthält, fallen diese Primärprodukte aus und entziehen sich so der weiteren Umsetzung.

2. Thioäther*

Ausschüttelungen:

HgCl₂: Mit HgCl₂-Lösung wurden nur niedermolekulare Thioäther bis einschließlich Di-n-butylsulfid ausgeschüttelt. Sie waren nach 5 Min. vollständig umgesetzt.

Na₂HgCl₄: Siehe Tab. 3.

Hg-Acetat: Das Ergebnis der Ausschüttelungen mit Hg-Acetat ohne Lösungsvermittler ist aus Tab. 3 ersichtlich. Mit einem Gemisch von Hg-Acetatlösung—Eisessig (1:1) ließen sich alle untersuchten Thioäther in 5 Min. quantitativ ausschütteln.

Hg-Perchlorat: Mit dieser Reagenzlösung konnten innerhalb von 5 Min. alle untersuchten Thioäther quantitativ aus der Petrolätherlösung abgetrennt werden.

Regenerierungen:

HCl: Mit HCl ließen sich aus Hg-Perchlorat- und Hg-Acetatlösung alle Thioäther quantitativ regenerieren. Das Verhalten bei Regenerierung aus Na₂HgCl₄-Lösungen ist aus der Tab. 3 ersichtlich.

NaOH	} Siehe Tab. 3.
Na ₂ S	
KJ	
KCN	

* Die verwendeten Testsubstanzen sind aus der Tab. 3 ersichtlich.

Tabelle 3

Regenerierungsversuche						
HCl nach Na ₂ (HgCl ₄)- Ausschüt- telung	NaOH nach Na ₂ (HgCl ₄)- Ausschüt- telung	NaOH nach Hg(OAc) ₂ - Ausschüt- telung	Na ₂ S nach Hg(OAc) ₂ - Ausschüt- telung	KCN nach Hg(OAc) ₂ - Ausschüt- telung	KJ nach Hg(OAc) ₂ - Ausschüt- telung	KJ nach Hg(ClO ₄) ₂ - Ausschüt- telung
100	—	90	90	—	—	90
100	—	0	50	—	—	30
100	—	90	90	—	—	100
100	100	—	—	—	100	—
—	100	100	—	100	100	90
50	30	30	—	—	100	90
50	100	100	—	—	100	90
50	100	100	—	—	100	90

Thiophene*

Ausschüttelungen:

HgCl₂: Die Thiophene konnten nicht ausgeschüttelt werden.

Na₂[HgCl₄]: Auch mit dieser Lösung waren Thiophene nicht ausschüttelbar, auch dann nicht, wenn der Hg-Salzlösung Eisessig im Verhältnis 1:1 zugesetzt und die Schütteldauer auf 2 Stdn. erhöht wurde.

Hg-Acetat: Zusammenfassung siehe Tab. 4.

Hg(ClO₄)₂: Mit dieser Lösung waren Thiophene ohne Zusatz von Eisessig bereits nach 5 Min. vollständig ausschüttelbar.

Regenerierungen:

Konz. HCl: Unabhängig von der Art des Ausschüttelreagens ließen sich alle Thiophene mit konz. HCl quantitativ regenerieren.

NaOH: Zusammenfassung siehe Tab. 4.

Na₂S: Regenerierung mit Na₂S wurde nur in einigen Fällen durchgeführt; z. B. konnten nach Ausschüttelung mit Hg-Acetatlösung Thiophen und 3-Methylthiophen zu je 70% regeneriert werden. Nach der Ausschüttelung mit Hg-Perchloratlösung war Thiophen mit NaOH nicht, 3-Methylthiophen nur zu 10% zurückzugewinnen.

KJ: Ergebnisse s. Tab. 4.

KCN: Thiophene nach Ausschüttelung mit Hg(OAc)₂-Lösung zwischen 10 und 30% regenerierbar.

Tetramethylthiophen wurde auch mit allen Hg-Salzlösungen geschüttelt. Es konnte mit Hg-Perchloratlösung nach 5 Min. weitgehend und nach 120 Min. vollständig ausgeschüttelt und anschließend zu 60% mit konz. HCl regeneriert werden. Da der Thiophenring vollständig substituiert ist, war diese Reaktion nicht ohne weiters vorauszusehen. Zur Klärung dieses unerwarteten Ergebnisses sind weitere Versuche geplant.

Verbindungen, die eine aliphatische C=C-Bindung enthalten**

Ausschüttelungen:

$\left. \begin{array}{l} \text{HgCl}_2 \\ \text{Na}_2\text{HgCl}_4 \end{array} \right\}$ Damit waren Verbindungen dieser Art nicht ausschüttelbar.

* Die verwendeten Testsubstanzen sind aus der Tab. 4 ersichtlich.

** Die verwendeten Testsubstanzen sind aus der Tab. 5 ersichtlich.

Tabelle 4

Testverbindungen (Thiophene)	Testlösung	Hg(OAc) ₂ -Lösung		Hg(OAc) ₂ * Lösung in HOAc (1:1) 5 Min.	NaOH nach Hg(OAc) ₂ - Ausschüt- telung	KJ nach** Hg(OAc) ₂ - Ausschüt- telung	NaOH nach Hg(OAc) ₂ - Ausschüt- telung	KJ nach** Hg(ClO ₄) ₂ - Ausschüt- telung
		5 Min.	120 Min.					
Thiophen	I	90	—	—	70	—	10	—
3-Methylthiophen	I	90	—	—	30	—	10	—
2,5-Dimethylthiophen	II	10	30	30	—	30	—	100
2,3,5-Trimethylthiophen	III	—	—	90	50	50	—	—
2-n-Amylthiophen	II	—	30	100	—	10	30	100
2-n-Octylthiophen	III	—	—	90	10	30	—	—

* Nach 2 Stdn. vollständig ausschüttelbar.

** Das unterschiedliche Verhalten bei der Regenerierung mit KJ-Lösung nach Ausschüttelung mit Hg-Acetat und Hg-Perchlorat ist offensichtlich auf die höhere Acidität der Hg-Perchloratlösung zurückzuführen.

Hg-Acetat: Ergebnisse für wäßr. Hg-Acetatlösung siehe Tab. 5. Mit einem 1:1-Gemisch von Hg-Acetatlösung und Eisessig konnten alle untersuchten Verbindungen bis auf Inden schon nach 5 Min. vollständig ausgeschüttelt werden. Inden reagiert langsamer, war aber nach 2stdg. Schütteldauer ebenfalls abtrennbar.

Hg(ClO₄)₂: Mit dieser Hg-Salzlösung konnten die Verbindungen ohne Zusatz von Lösungsvermittler schon nach 5 Min. vollkommen ausgeschüttelt werden.

Regenerierungen:

HCl: Bis auf Isopropenylbenzol konnten alle ungesättigten Verbindungen aus ihren Hg-Addukten regeneriert werden. Bei Isopropenylbenzol war eine Sekundärreaktion eingetreten, wie sich im Gaschromatogramm durch das Auftreten einer neuen Zacke feststellen ließ. HCl-Regenerierung nach Hg-Perchlorausschüttelung, siehe Tab. 5.

NaOH }
Na₂S } Wurde nicht untersucht.
KJ }
KCN } Ergebnisse siehe Tab. 5.

Tabelle 5

Testverbindungen (Verbindungen mit aliph. C=C-Bindung)	Test- lösung	Ausschüttelversuche Hg(OAc) ₂ -Lösung		Regenerierungsversuche		
		5 Min.	120 Min.	KCN nach Hg(OAc) ₂ - Ausschüttelung	HCl nach Hg(ClO ₄) ₂ - Ausschüttelung	KJ
n-Octen-(1)	II	30	100	10	10	30
Allylbenzol	II	100	100	10	10	30
Isopropenylbenzol	II	100	100	100	Reaktion	30
Inden	II	10	30	100	—	—
n-Tetradecen-(1)	III	—	—	—	—	—

Benzolkohlenwasserstoffe*

Ausschüttelungen:

HgCl₂ }
Na₂HgCl₄ } Nicht ausschüttelbar.
Hg-Acetat }
Hg-Perchlorat: Siehe Tab. 6.

Regenerierungen:

HCl: Nach Ausschüttelung mit Hg-Perchloratlösung ließen sich alle untersuchten Benzolkohlenwasserstoffe mit HCl quantitativ regenerieren.

KJ: Siehe Tab. 6.

Tabelle 6

Testverbindung (Benzol-KW)	Test- lösung	Ausschüttelversuche			Regenerierungsversuche nach Hg(ClO ₄) ₂ -Ausschüttelung			
		Hg(ClO ₄) ₂ -Lösung 5 Min.	120 Min.	Hg(ClO ₄) ₂ - Lösung HOAc (1:1) 5 Min.	KJ	NaOH	Na ₂ S	KCN
Isobutylbenzol	II	—	—	—	—	—	—	—
Pentamethylbenzol	III	90	90	100	10	—	—	—
Diphenylmethan	III	30	30	90	100	—	—	—
Dibenzyl	III	30	30	90	100	—	—	—

* Die verwendeten Testsubstanzen sind aus Tab. 6 ersichtlich.

Thionaphthene und Naphthaline

Ausgehend von den Ergebnissen, die wir bei Ausschüttel- und Regenerierungsversuchen mit den bereits erwähnten schwefelhaltigen und schwefelfreien aromatischen Verbindungen erhielten, haben wir schließlich auch Thionaphthen und verschiedene methylsubstituierte Thionaphthene, ferner zum Vergleich Naphthalin und einige Homologe hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber verschiedenen Quecksilbersalzlösungen untersucht. Diese Versuche schließen sich bezüglich der zur Anwendung kommenden experimentellen Methode im wesentlichen den schon vorher besprochenen Versuchen an.

Folgende Verbindungen wurden getestet:

Thionaphthen, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 5-Methyl-, 2,3-Dimethyl-, 2,4-Dimethyl-, 6,7-Dimethyl-, 3,5,7-Trimethyl-, 2-Äthylthionaphthen, Naphthalin, 1-Methyl-, 2-Methyl- und 1-Äthyl-naphthalin.

*Ausschüttelungen:*1. HgCl_2 , $\text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$

Thionaphthen war mit der Lösung allein und auch bei Verwendung von Aceton und Alkohol als Lösungsvermittler nicht ausschüttelbar.

2. Hg-Acetat

Thionaphthen reagiert sehr langsam; es war erst nach 4 Stdn. vollkommen ausschüttelbar. Die homologen Thionaphthene mit mindestens einer freien Position am Thiophenring reagieren rascher, ohne jedoch individuelle Unterschiede zu zeigen. 2-Methyl-, 3-Methyl-, 5-Methyl- und 5,7-Dimethylthionaphthen waren schon nach 100 Min. quantitativ ausgeschüttelt. 2,3-Dimethylthionaphthen ließ sich auch nach 5 Stdn. nicht ausschütteln. Gleiches Verhalten zeigte Naphthalin.

Mit einer gesätt. Lösung von Hg-Acetat in Eisessig, welche nur ganz wenig Wasser (zur nachfolgenden Phasentrennung) enthielt, wurden folgende Ergebnisse erhalten: Thionaphthen war nach 60 Min. zu 20%, nach 100 Min. etwa zu 40% ausgeschüttelt; nach 5 Min. war keine meßbare Ausschüttelung feststellbar.

3. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ a) Gesättigte wässrige $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung

Diese Lösung zeigte keine Ausschüttelwirkung, auch dann nicht, wenn sie im großen Überschuß angewendet oder Na-Acetat zugesetzt wurde.

b) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Eisessig und Wasser (27,3 Gew. %)

Mit dieser Lösung konnten Thionaphthen, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 5-Methyl- und 6,7-Dimethylthionaphthen schon nach 5 Min. vollständig ausgeschüttelt werden. 2,3-Dimethylthionaphthen reagierte auch nach 2 Stdn. nicht. Ebenso verhielten sich 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin.

c) Konz. (30 Gew.%) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Eisessig

Thionaphthen, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 5-Methyl- und 6,7-Dimethylthionaphthen ließen sich in einer Minute vollständig ausschütteln. 2,3-Dimethylthionaphthen und ebenso 1-Methylnaphthalin (einziger untersuchter Vertreter der Naphthaline) reagierten auch nach langem Schütteln nicht. Durch Zusatz von Wasser wurde die Wirksamkeit dieser Hg-Salzlösung wesentlich vermindert, während durch Zusatz von Eisessig keine Abnahme eintritt.

4. Hg-Perchlorat-Lösung (67,7 Gew. %)

Alle Thionaphthene, mit Ausnahme des 2,3-Dimethylthionaphthens, reagieren mit der angegebenen Hg-Perchloratlösung sehr rasch. Bei Verwendung eines großen Überschusses an Hg-Perchloratlösung läßt sich 1-Methylnaphthalin innerhalb von 5 Min. nicht, dagegen nach 100 Min. vollständig ausschütteln.

Arbeitet man mit einem so großen Zusatz an Essigsäure, daß beim Schütteln mit der Heptanlösung keine Phasentrennung mehr auftritt, die dann nachträglich durch Zusatz von wenig Wasser erreicht werden kann, erhält man andere Ergebnisse. Unter diesen Bedingungen reagieren z. B. auch alle untersuchten Naphthaline mit Hg(ClO₄)₂.

Regenerierungen:

HCl. Nach Zusatz von konz. HCl entstehen durch Löslichkeitsverminderung Fällungen, bei denen es sich offensichtlich um Hg-Derivate der Thionaphthene handelt. Bei längerem Schütteln gehen diese Fällungen in Lösung, wobei die Thionaphthene quantitativ regeneriert werden. Bei Anwesenheit von Eisessig tritt keine Fällung auf, und die Regenerierung der Schwefelverbindungen erfolgt wesentlich rascher.

NaOH } Keine Regenerierung.
Na₂S }

Trennungsgang zur Analyse von Gemischen S-freier und S-hältiger organischer Verbindungen

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse, die bei der Ausschüttelung organischer Verbindungen mit Hg-Salzen sowie bei der nachfolgenden Regenerierung organischer Verbindungen aus den betreffenden Quecksilbersalz-Extrakten erhalten wurden, soll ein Trennungsgang beschrieben werden, nach welchem im Prinzip ein komplexes Stoffgemisch aufgetrennt werden kann.

Tabelle 7

Ausschüttelreagens	Nach Ausschütteln mit dem Reagens enthält	Hg-Salz-Ausschüttelung	Durch Zusatz von folgendem Reagens sind Verbindungen folgender Stoffklassen aus der Reagenzlösung regenerierbar
HgCl ₂ bzw. Na ₂ HgCl ₄	A + B + C + E + F + G	D	{ Na ₂ S : D NaOH : D
Hg(OAc) ₂	A + C	B + D + E + F	{ NaOH : D + E HCl : B + D + E + F
Hg(ClO ₄) ₂	A	B + C + D + E + F + G	{ NaOH : D + E HCl : B + C + D + E + F + G

Es wird dabei angenommen, daß das zu analysierende Vielstoffgemisch aus Verbindungen folgender Stoffklassen besteht:

1. Gesättigte aliphatische KW (A)
2. Ungesättigte KW (B)
3. S-freie aromatische Verbindungen (C)
4. Thioäther
 - a) Aliphatische und alicyclische Thioäther (D)
 - b) Aromatische Thioäther (E)
5. Verbindungen der Thiophenreihe (F)
6. Thionaphthene (G)

In der Tabelle 7 werden nur die Substanzen angegeben, die mit den betreffenden Hg-Salz vollständig ausgeschüttelt und mit dem angeführten Reagens quantitativ regeneriert werden können. [Für F = Thiophene ist dies nur der Fall, wenn die $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Lösung Essigsäure enthält.]

Aus Tab. 7, in der die Ausschüttelreagentien von oben nach unten in der Reihenfolge steigender Reaktivität angeordnet sind, geht deutlich hervor, daß in derselben Reihenfolge die Selektivität der Ausschüttelreagentien abnimmt.

Zur Ausschüttelbarkeit S-freier aromatischer Verbindungen ist zu sagen, daß es sich dabei, wie schon erwähnt, in erster Linie um mehrfach alkylsubstituierte Aromaten handeln wird, die durch spezielle Anordnung der Alkylgruppen im Ring besonders reaktionsfähig sind.

Bei der Analyse eines Stoffgemisches obiger Zusammensetzung wird es zweckmäßig sein, zur Ausschüttlung zunächst $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ einzusetzen, da dieses Hg-Salz bevorzugt mit organischen S-Verbindungen reagiert. Auf diese Weise erhält man ein Gemisch von Thioäthern und Thiophenen. Eine zusätzliche Trennung von aliphatischen und aromatischen Thioäthern ist mit Hilfe von HgCl_2 bzw. Na_2HgCl_4 möglich.

Das extrem reaktionsfähige $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ wird man vor allem dann zur Ausschüttelung verwenden, wenn das zu analysierende Stoffgemisch besonders reaktionsträge organische S-Verbindungen enthält, die mit einem der bereits genannten Reagentien nicht erfaßt werden können, z. B. Thionaphthene.