

864. Alex. Naumann: Ueber Destillation von Benzol, Toluol und Xylol durch eingeleiteten Wasserdampf.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Nachbeschriebene Untersuchung hatte den Zweck, für Gemenge von Wasser mit Benzol, mit Toluol und mit Xylol neben den Siedetemperaturen insbesondere auch das Mengenverhältniss kennen zu lernen, in welchem Wasser und die genannten Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigen und im Destillat vorfinden.

I. Das Versuchsverfahren.

Als Siedegefäss wurde eine aufrecht gestellte tubulirte Vorlage angewandt. Die Wasserdämpfe wurden unten von der Seite durch den Tubulus in den Kohlenwasserstoff eingeleitet, um die Erwärmung der über der Rohrmündung befindlichen Flüssigkeitsschicht durch das vom Wasserdampf durchströmte Glasrohr zu vermeiden. Letzteres war ausserhalb des Siedegefässes mit einem dicken Kautschukrohr überzogen zur Verringerung der Condensation von Wasserdampf. Das Siedegefäss war bis zum Stopfen im Ganzen 340 Mm. hoch. Die Mündung des Dampfleitungsrohrs befand sich etwa im Mittelpunkt des unteren, nahezu kugelförmigen Raumes, 50 Mm. über dem Boden und 290 Mm. unter dem Stopfen. Der nahezu cylinderförmige Hals hatte einen inneren Durchmesser von 40 Mm. Der Stopfen besass zwei oder drei Durchbohrungen, eine für das in den Kühler führende Abzugsrohr und eine oder zwei für einzusetzende Thermometer, welche in dem Stopfen verschiebbar waren und je nach Belieben in die Flüssigkeit oder in den darüber befindlichen Dampfraum eingesenkt werden konnten.

Um einen etwaigen Einfluss geringerer oder stärkerer Wiederverdichtung gebildeter Dämpfe zu ins Siedegefäss zurückfliessender Flüssigkeit auf das Mengenverhältniss der nicht condensirten, sondern überdestillirenden Bestandtheile kennen zu lernen, wurden nacheinander verschiedene Aufsatzröhren angewandt. Das als kurzes Aufsatzrohr bezeichnete war in gewöhnlicher Weise unmittelbar über dem Stopfen umgebogen; ein zweites stieg 330 Mm. lang an bis zur Umbiegung in das Kühlrohr. Ferner wurden zwei verschieden construirte Linnemann'sche Aufsatzröhren, *a* und *b*, angewandt. Bei *a* folgten von unten nach oben auf 8 Platindrahtnetznapfchen 2 Erweiterungen, in deren zweiter sich das Thermometergefäss befand; bei *b* folgten auf 2 Napfchen 1 Kugel, dann wieder 3 Napfchen und schliesslich eine zweite Kugel, in welcher sich das Thermometergefäss befand.

Das überdestillirende Flüssigkeitsgemenge wurde in graduirten Glasröhren aufgefangen, und nachdem sich das Wasser unter dem

klaren Kohlenwasserstoff vollständig abgesetzt hatte, wurden die Volumene der beiden Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bestimmt. Das Volumverhältniss des nämlichen Kohlenwasserstoffes zum mit übergegangenen Wasser und die Siedetemperatur waren constant, so lange die Mündung des Dampfleitungsrohres sich noch in dem Kohlenwasserstoff befand und in Folge dessen über derselben ein trübes Flüssigkeitsgemenge erhalten wurde. Sobald aber das condensirte Wasser an die Mündung des Dampfleitungsrohres heranreichte, so änderten sich die Temperaturen und das Mengenverhältniss der überdestillirenden Flüssigkeiten, dabei wurde die überstehende Flüssigkeit allmählich klar durch Absetzen der vorher suspendirten Wassertropfen.

II. Benzol und Wasser.

Das angewandte Benzol besass bei 20° das spec. Gewicht 0.8773 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur und einen Siedepunkt von 79.5° bei einem Barometerstand von 747 Mm. (red.). In nachfolgender Tabelle sind die beobachteten Werthe zusammengestellt. Die links durch Klammern angedeutete Verbindung bezeichnet Versuche, welche in einer Folge ausgeführt wurden, so dass nur die Vorlage gewechselt wurde. Die Abkürzung i. M. bedeutet im Mittel. Die eingeklammerten Werthe der fünften Columne sind aus denjenigen der vierten durch Subtraction von 290 abgeleitet und umgekehrt. Die Höhe der Flüssigkeit ist von der Mündung des Dampfleitungsrohres an aufwärts zu verstehen.

| Versuchsnummer | Barometerstand (unred.) Mm. | Temperatur | | Höhe | | Ueberdestillirte Flüssigkeit Ccm. | Dauer Min. | Auf 100 Ccm. Benzol kommen Wasser Ccm. |
|----------------|--------------------------------|---------------------------------|--|------------------------|------------------------|--------------------------------------|---------------|---|
| | | der Flüssigkeit | des Dampfs | des Dampftraums Mm. | der Flüssigkeit Mm. | | | |
| 1. | { 741.5 | 68.5—68.8 ^o | — | 140 | (150) | 115.5 | kurz | 8.4 |
| 2. | { 741.5 | 68.8—69 ^o | — | — | — | 136 | kurz | 8.3 |
| 3. | { 741.5 | 69—69.2 ^o | — | 230 | (60) | 133.3 | kurz | 8.3 |
| 4. | { — | 68.8—70.2 ^o | — | (75) | 215 | 107.3 | 8 | 8.8 |
| 5. | { — | 70.2 ^o | — | — | — | 138 | 10 | 8.9 |
| 6. | { — | 70.2—70.5 ^o | — | (240) | 50 | 152.3 | 10 | 8.7 |
| 7. | 755 | 69.3 ^o | 69.8 ^o | — | — | 137.5 | 45 | 8.6 |
| 8. | 752.5 | 68.8—69 ^o | 69.7—69.3 ^o | 70 | (220) | 126.8 | 26 | 8.4 |
| 9. | { 737 | 68—68.2 ^o | 68.5—69.4 ^o | 75—160 | (215—130) | 116.5 | 9 | 8.4 |
| 10. | { 737 | 68.3—68.5 ^o | 69 ^o | 160—210 | (130—80) | 148.8 | — | 8.5 |
| 11. | { — | 68.9 ^o | 69.6 ^o i. M. | 120—190 | (170—100) | 115.5 | 18 | 8.7 |
| 12. | { — | 69 ^o | 69.7 ^o i. M. | 190—215 | (100—75) | 149.8 | 23 | 8.7 |
| 13. | 747.5 | 68.4—68.6 ^o | 69.3 ^o i. M. | 150—160 | (140—130) | 119.2 | 42 | 7.9 |
| 14. | { 741.7 | 68.4 ^o | 68.7 ^o | 0—70 | (290—220) | 118.5 | 30 | 8.4 |
| 15. | { 741.7 | 68.4 ^o i. M. | 68.8 ^o i. M. | 75 | (215) | 127 | 50 | 8.5 |
| 16. | { 740 | 68.2 ^o i. M. | 68.8 ^o i. M. | 75—105 | (215—185) | 118 | 20 | 8.2 |
| 17. | { 740 | 68.4 ^o | 69.1 ^o i. M. | — | — | 119.6 | lange | 8.7 |
| 18. | 742.5 | (69 ^o) ¹ | unten: 69.4 ^o i. M. in a: 67.9 ^o i. M. in b: 67.8 ^o i. M. | 150—160 | (140—130) | 117 | lange | 8.1 |
| 19. | 746 | (69 ^o) ¹ | | 150—160 | (140—130) | 116 | lange | 8.4 |

1) Beeinflusst durch den Druck der auf dem Dampftraum lastenden Flüssigkeitssäule im aufgesetzten Linnemann'schen Rohr.

Temperatur des siedenden Gemenges von Benzol und Wasser und der Dämpfe. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen war die Temperatur des Dampfgemenges im Mittel um 0.6° höher als die Temperatur des Gemenges des Flüssigkeiten. Im Versuch 7 zeigten zwei eingesenkte Thermometer und in den Versuchen 8—17 gab ein im Pfropfen verschiebbares Thermometer folgende Temperaturen, welche wiederum das Mittel der bei den einzelnen Destillationsversuchen von Zeit zu Zeit beobachteten und beiderseitig um einige Zehntel Grad schwankenden Einzelangaben sind:

| Versuchs- Nummer | Temperatur | | Unter- schied |
|---------------------|------------------------------------|------------|------------------|
| | des Flüssig- keits- gemenges | uer Dämpfe | |
| 7. | 69.3 | 69.8 | 0.5 |
| 8. | 68.9 | 69.5 | 0.6 |
| 9. | 68.1 | 69.0 | 0.9 |
| 10. | 68.4 | 69.0 | 0.6 |
| 11. | 68.9 | 69.6 | 0.7 |
| 12. | 69 | 69.7 | 0.7 |
| 13. | 68.5 | 69.3 | 0.8 |
| 14. | 68.4 | 68.7 | 0.3 |
| 15. | 68.4 | 68.8 | 0.4 |
| 16. | 68.2 | 68.8 | 0.6 |
| 17. | 68.4 | 69.1 | 0.7 |

Im Mittel 0.6

Im Allgemeinen nimmt bei dem nämlichen Versuch unter sonst gleich bleibenden Verhältnissen die Temperatur mit der Dauer um wenige Zehntel Grade zu, wie dies auch sonst bei Destillationen theils in Folge der raschen Verminderung der von der Flüssigkeit absorbirten und den Siedegefässen anhaftenden Luft der Fall ist. Rascheres Zuströmen von Wasserdampf erhöht die Temperatur ebenfalls. Hiermit hängen die auch bei gleichbleibender Grösse der Flamme unter dem Siedegefäss für Wasser beobachteten Temperaturschwankungen zusammen, indem das Sieden des Wassers trotz eingeworfener poröser Körper, wie Stückchen von Ziegelsteinen, und somit auch das Einströmen des Wasserdampfs mit der Dauer des Versuchs an Gleichmässigkeit abnimmt durch periodisch eintretende Ueberhitzungen. Die Temperatur des Dampfgemenges pflegte häufiger und stärker zu schwanken als diejenige des Flüssigkeitsgemenges. Nachstehende von links nach rechts auf einander folgende Temperaturbeobachtungen bei der für die Versuche 16 und 17 ausgeführten Destillation sowie bei derjenigen für die Versuche 11 und 12 mögen als eingehendere Belege dienen:

| | | | | |
|----------|--------------|-----------|------------------------|-------------------------|
| 16 u. 17 | Dampf: | 68.5° | 68.6, 68.8 | 68.8, 69.2, 68.8, 68.8, |
| | Flüssigkeit: | 68°, 68.2 | 68.2, 68.3 | 68.4 |
| | | 69.2°, 69 | 68.9, 69.2, 69.3, 69.3 | |
| | | | 68.4° | |

| | | | | |
|----------|--------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|
| 11 u. 12 | Dampf: 69.5° | 70 | 69.5 | 69.5, 69.5, 69.3, 69.4, 69.8, 70, |
| | Flüssigkeit: | 68.9° | 68.9 | 68.9 |
| | | 69.5°, 69.8, 70 | 69.5, 70, 69.5, 69.5 | 70, 69.7, 69.7 |
| | 68.9° | 69 | 69.1 | |

Der Ueberschuss der Dampftemperatur über die Flüssigkeitstemperatur besteht jedoch nur so lange, als durch unmittelbares Einmünden des Wasserdampfs in das Benzol ein wirkliches trübes Flüssigkeitsgemenge erhalten wird. Er schlägt um, sobald die Dampfrohrmündung in condensirtes Wasser taucht und dadurch eine Theilung in Wasser und überstehendes klares Benzol eintritt. In einem solchen Falle wurde ein baldiges Steigen der Dampftemperatur von 69.4° bis 70.5° und der Flüssigkeitstemperatur in der Nähe der Benzoloberfläche bis 74° beobachtet, während an der Grenze von Benzol und Wasser 77° herrschten. Dann wird auch das Verhältniss der überdestillirenden Flüssigkeiten ein wesentlich anderes.

Der besprochene Temperaturunterschied zwischen Dampf und siedendem Flüssigkeitsgemenge macht sich in geringerem Maasse noch geltend zwischen Dampf und im Steigrohr condensirter Flüssigkeit. Bei Anwendung eines Linnemann'schen Aufsatzrohrs mit eingesetztem Thermometer zeigte letzteres beim Beginn des Siedens, oder beim Wiederbeginn desselben nach kurzer Unterbrechung behufs Zurücklaufens condensirter Flüssigkeit, eine höhere Temperatur, welche in dem Maasse, als durch wieder condensirte Flüssigkeit die Thermometerkugel mehr und mehr umspült wurde, bis um 0.3° sank.

III. Toluol und Wasser.

Das angewandte Toluol besass bei 20° das spec. Gewicht 0.8657, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und einen Siedepunkt von 108.5° bei einem Barometerstand von 749.5 Mm. (red.).

Für die nachfolgende Zusammenstellung der Beobachtungswerthe gelten die gleichen Bezeichnungen wie für Benzol und Wasser:

| | Barometerstand (unred.) Mm. | Temperatur | | Höhe | | Ueberdestillirte Flüssigkeit Cc. | Dauer Min. | Auf 100 Cc. Toluol kommen Cc. | Wasser Cc. | |
|----|--------------------------------|-----------------|-------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------|----------------------------------|---------------|----------------------|
| | | der Flüssigkeit | des Dampfs | des Dampf-raums Mm. | der Flüssigkeit Mm. | | | | | |
| 1. | 754.5 | 82.5° | 84.1° | 130—170 | (160—120) | 116.4 | 12 | 21.1 | | } Kurzes Aufsatzrohr |
| 2. | 754.5 | 82.6° i. M. | 84.3° i. M. | 170—205 | (120—85) | 139.7 | 14 | 20.3 | | |
| 3. | 752.5 | 81.8—82.1° | 83.6—83.9° | 160—155 | (130—135) | 115 | 50 | 21.5 | | |
| 4. | 752.5 | 82.8° | 84.1° | 155—180 | (135—110) | 142.3 | 13 | 21.2 | | |
| 5. | 751.5 | in b: 82.1° | in b: 83° | 150 | (140) | 114 | 32 | 21.3 | | |

Für das siedende Gemenge von Toluol und Wasser überstieg demnach die Temperatur des Dampfgemenges um 1.6—1.8° diejenige des Flüssigkeitsgemenges.

IV. Xylol und Wasser.

Das angewandte Xylol besass bei 20° das spec. Gewicht 0.8616, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und siedete zwischen 132.5 und 138.5° bei einem Barometerstand von 752 Mm.

| | Barometerstand (unred.) Mm. | Temperatur | | Höhe | | Ueberdestillirte Flüssigkeit Cc. | Dauer Min. | Auf 100 Cc. Xylol kommen Cc. | Wasser | kurzes Auffahrrohr |
|----|--------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------------------------|--------|--------------------|
| | | der Flüssigkeit | des Dampfes | des Dampf-raums Mm. | der Flüssigkeit Mm. | | | | | |
| 1. | 751 | 88.7—89.1° | 91.3—91.7° | 160—180 | (230—110) | 114.6 | 14 | 45.0 | } | |
| 2. | 751 | 89.2° | 91.6 i. M. | 180—200 | (110—90) | 138.4 | 17 | 44.7 | | |
| 3. | 751 | — in a: 90° | (91.7°) in a: 90.5° | 160 | — | 53.5 | — | 42 | Rohr a | |

Für Xylol und Wasser übertrifft also die Dampftemperatur um 2.6°—2.4° diejenige der Flüssigkeit.

V. Allgemeinerer Ergebnisse.

Werden, wie in dem eingehaltenen Versuchsverfahren, störende Nebeneinflüsse (wie die Erwärmung der Kohlenwasserstoffschicht durch das Wasserdampfzuleitungsrohr und die Einmündung des letzteren in condensirtes Wasser) vermieden, so ergibt sich eine constante Siedetemperatur für jedes der untersuchten Flüssigkeitsgemenge, sowie ein constantes Mengenverhältnisse der beiden überdestillirenden Bestandtheile der Gemenge, unabhängig von der Schnelligkeit der Destillation, unabhängig von der Höhe der Flüssigkeitsschicht über dem eintretenden Wasserdampf bis zu der niedersten beobachteten Höhe von 50 Mm. herab und unabhängig von der Höhe des über dem siedenden Gemenge sich befindenden und von der Dampf-mischung erfüllten Raums.

Aus den in obigen Tabellen aufgeführten Versuchsreihen ergeben sich folgende Mittelwerthe für die Siedetemperaturen und das Mengenverhältniss der Bestandtheile der Destillate:

| | Siedetemperaturen des Flüssig- keitsgemenges | des Dampf- gemenges | Unter- schied | |
|-------------------|--|------------------------|------------------|---------------------------|
| Benzol u. Wasser: | 68.5° | 69.1° | 0.6° | des Benzols allein 79.5° |
| Toluol u. Wasser: | 82.4° | 84.1° | 1.7° | des Toluols allein 108.5° |
| Xylol u. Wasser: | 89.0° | 91.5° | 2.5° | des Xylols allein 135.5° |

Die Siedetemperatur der Gemenge liegt also in allen Fällen noch niedriger als diejenige des Bestandtheils vom niedrigeren Siedepunkt. Es hat dies wohl darin seinen Grund, dass die Anziehung der betreffenden ungleichartigen Moleküle geringer ist, als diejenige der gleichartigen unter sich, wie auch die Nichtmischbarkeit der Bestandtheile bezeugt.

Der bei den verschiedenen Flüssigkeitsgemengen verschieden grosse Ueberschuss der Temperatur der Dämpfe über diejenige der Flüssigkeit ist besonders auffällig. Der Unterschied nimmt bei den verschiedenen Gemengen zu mit der Annäherung des Siedepunkts an denjenigen des Wassers. Die Vermuthung, dass vielleicht die Abkühlung von aussen dabei eine Rolle spiele und dann das nämliche Gemenge bei anderen Abkühlungsverhältnissen eine Aenderung des Temperaturunterschieds zeigen würde, wurde wenigstens insofern durch den Versuch bestätigt, als bei Anwendung eines Siedegefässes von geringeren Dimensionen für das Toluol-Wasser-Gemenge der Temperaturunterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit 1° betrug gegen 1.6 — 1.8° bei den obigen Versuchen, während in Uebereinstimmung mit letzteren auf 100 Volume Wasser 21.2 Volume Toluol übergangen. Hiermit möchte auch das oben erwähnte stärkere Schwanken der Dampftemperaturen im Vergleich zu demjenigen der Flüssigkeitstemperaturen in Beziehung stehen, da die Bedingungen der Abkühlung des Dampfraums von aussen während der Dauer eines Versuchs nicht stets genau die gleichen sind.

Zum Vergleich wurde in dem gewöhnlich angewandten Apparat Schwefelkohlenstoff durch Wasserdampf destillirt. Als Siedetemperatur wurden in der Flüssigkeit 42.9° , im Dampf 42.7° beobachtet bei einem Barometerstand von 740 Mm. Während 18 Minuten gingen im Ganzen 179 Cc. Flüssigkeit über, auf 100 Volume Schwefelkohlenstoff 2.38 Volume Wasser; auf 1 Mol. H_2O ergibt dies etwa 13 Mol. CS_2 . Die Höhe der Dampfsäule wuchs von 60 Mm. bis 165 Mm., diejenige der Flüssigkeitssäule sank dem entsprechend von 230 auf 125 Mm. Die vorstehenden Temperaturbeobachtungen dürfen als übereinstimmend betrachtet werden mit der Angabe Kundt's¹⁾, wonach bei Gemengen von Wasser und Schwefelkohlenstoff die Flüssigkeit dieselbe beständige Temperatur 42.6° zeigt wie die abziehenden Dämpfe.

Mengenverhältniss der Bestandtheile der Destillate:

| | Wasser | Benzol | Toluol | Xylol |
|----------------|--------|--------|--------|-------|
| Volume . . . | 100 | 8.5 | 21.2 | 44 |
| Moleküle . . . | 1.00 | 2.4 | 0.79 | 0.56 |
| | 0.41 | 1 | — | — |
| | 1.24 | — | 1 | — |
| | 1.78 | — | — | 1 |

Für die Umrechnung der Volume in das Verhältniss der Anzahl der Moleküle sind die obigen bei 20° bestimmten Dichten benutzt worden. Dass das Verhältniss der auf je 1 Molekül der verschiedenen Kohlenwasserstoffe übergelassenen Moleküle Wasser = $0.42 : 1.24 : 1.78$

¹⁾ Jahresber. für Chemie f. 1870, 50.

nahezu = 1:3:4, sich also in einfachen ganzen Zahlen ausdrücken liesse, glaube ich nur als einen Zufall ansehen zu sollen. Zwischen Wasser und den einzelnen Kohlenwasserstoffen besteht kein einfaches Molekularverhältniss.

Die mitgetheilten Versuchsergebnisse gestatten im Verein mit den betreffenden Dampfspannungen auf die relative Molekularconstitution der Dämpfe zu schliessen. Ich verschiebe dies bis zur experimentellen Ergänzung noch fehlender Beobachtungen, insbesondere auch bezüglich der Dampfspannungen von Toluol und Xylol, um eine grössere Anzahl von chemischen Verbindungen in das Bereich der vergleichenden Betrachtung ziehen zu können.

Giessen, 20. Juli 1877.

365. Hermann W. Vogel: Spectroskopische Notizen.

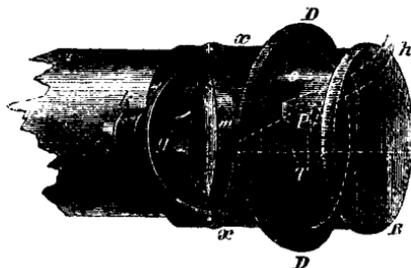
(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli.)

1. Ein Universalstativ für die Benutzung des Taschenspectroskops.

Der im Laboratorium allgemein gebräuchliche, für Flammenbeobachtungen und für genaue Linienbestimmungen ganz vortreffliche Bunsen'sche Spectralapparat hat den Uebelstand, wenig transportabel zu sein, leicht in Unordnung zu kommen und für Absorptionsbeobachtungen ein zu lichtschwaches Spectrum zu liefern.

Ich habe mich deshalb bei chemischen Analysen, sowohl bei Flammen- als auch bei Absorptionsbeobachtungen, wenn es nur auf Erkennung der Körper, weniger auf genaue Linienbestimmungen an-

Fig. 1.



kam, stets mit Vorliebe des Taschenspectroskops mit der Spiegelvorrichtung bedient, die ich bereits in Jahrgang IX der Berichte, S. 1645 beschrieben habe und die in Fig. 1 noch einmal in der verbesserten Form, wie sie jetzt von Herren Schmidt & Haensch in Berlin angefertigt wird, in Naturgrösse abgebildet ist.