

Die Sättigungsdampfdrucke von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Styrol, Cumol und Brombenzol zwischen 10 und 760 Torr

Von R. DREYER, W. MARTIN und U. VON WEBER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Die Sättigungsdampfdrucke von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Styrol, Cumol und Brombenzol wurden zwischen 10 und 760 Torr ebullioskopisch gemessen und die Konstanten für die dreigliedrige Interpolationsformel $\lg p = A + B/T + C \lg T$, bei Äthylbenzol noch für die vierte Konstante des Zusatzgliedes D/T^2 angegeben. Das veränderliche Dampfdruckverhältnisse des Stoffpaares Äthylbenzol—Styrol ist für die technische Destillation von Interesse. Das Dampfdruckverhältnis des Stoffpaares Cumol—Brombenzol ist über den ganzen Meßbereich praktisch konstant $\alpha = 1,096$ und deshalb für die Testung von Gegenstromkolonnen unter vermindertem Druck von Interesse.

Nach der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen ebullioskopischen Methode wurden die Sättigungsdampfdrucke einiger organischer Stoffe gemessen und Interpolationsformeln aufgestellt.

Herkunft und Reinigung der Stoffe:

Benzol, pa. von Riedel de Haen, wurde rektifiziert, auf Thiophenfreiheit geprüft und fraktioniert kristallisiert.

Toluol, von Riedel de Haen, wurde rektifiziert und die innerhalb einiger 1/100 Grad übergehende Hauptfraktion verwandt.

Äthylbenzol, vom Bunawerk Schkopau, wurde rektifiziert und die innerhalb einiger 1/100 Grad übergehende Hauptfraktion verwandt.

K_{p760} : 136,20, n_D^{20} : 1,4958, d_4^{20} : 0,8670.

Styrol, vom Bunawerk Schkopau bereits in hoher Reinheit geliefert, wurde in einer 2-m-Füllkörpersäule und einer Wirksamkeit von etwa 35 theoretischen Böden bei 12 Torr am Destillierkopf und etwa 30 Torr in der Blase rektifiziert. Zur Vermeidung der Polymerisation wurde dem Rückfluß etwas Hydrochinon zugesetzt. Nach dem Abdestillieren von etwas Äthylbenzolvorlauf wurde eine im Brechungsindex völlig einheitliche und hydrochinonfreie Hauptfraktion gewonnen. Vor der Messung wurde die Einsatzprobe über Nacht an der Hoch-

vakuumpumpe bei Raumtemperatur durch ein weites Rohr in die tiefgekühlte Vorlage umdestilliert.

$$K_{P_{760}}: 145,60^{\circ} \text{C}, n_D^{20}: 1,5468, d_{20}^4: 0,9072.$$

Cumol, vom VEB Schimmel in Miltitz, wurde mit Wasserdampf übergetrieben und, nachdem die Prüfung auf ungesättigte Verbindungen negativ ausfiel, rektifiziert.

$$K_{P_{760}}: 152,48^{\circ} \text{C}, n_D^{20}: 1,4915.$$

Brombenzol, mono, reinst, von dem VEB Laborchemie Apolda, wurde mit Wasserdampf destilliert und rektifiziert.

$$K_{P_{760}}: 156,05^{\circ} \text{C}, n_D^{20}: 1,5597.$$

Die Messungen wurden jeweils bei atmosphärischem Druck, nur bei Styrol bei dem niedrigsten Druck, begonnen. Beim Styrol erwies sich auch ein Zusatz von 10/100 Hydrochinon als notwendig, um die Polymerisation oberhalb 90° C genügend lange hinzuhalten. Tabelle 1 zeigt in den Zeilen 1 und 2 die zusammengehörigen Drucke und Siedetemperaturen der einzelnen Meßpunkte.

Tabelle 1

Benzol						
Druck in Torr	749,6	590,1	505,6	385,4	290,4	247,3
T °C	79,74	72,22	67,51	59,62	51,85	47,63
$P_{\text{ber.}} - P_{\text{gem.}}$	-0,8	+0,5	+0,3	-0,1	-0,3	-0,4
Druck in Torr	151,9	60,8				
T °C	35,72	15,76				
$P_{\text{ber.}} - P_{\text{gem.}}$	+0,3	-0,1				
Toluol						
Druck in Torr	750,4	540,8	410,7	286,2	201,0	141,0
T °C	110,25	99,01	90,26	79,45	69,58	60,41
$P_{\text{ber.}} - P_{\text{gem.}}$	0,0	-0,5	+0,4	+0,3	-0,1	+0,3
Druck in Torr	91,5	58,2				
T °C	49,76	39,73				
$P_{\text{ber.}} - P_{\text{gem.}}$	-0,5	0,0				
Äthylbenzol						
Druck in Torr	755,2	480,7	386,9	293,5	95,5	44,4
T °C	136,27	120,22	112,97	104,07	73,12	55,24
$P_{\text{ber.}} - P_{\text{gem.}}$	-0,5	+1,2	+0,7	-0,8	0,0	0,0
Druck in Torr	18,3	14,5	11,6			
T °C	37,85	33,24	29,67			
$P_{\text{ber.}} - P_{\text{gem.}}$	+0,7	+0,5	+0,6			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Styrol							
Druck in Torr . . .	753,9	610,0	571,6	434,4	432,5	377,5	
T °C	144,77	137,23	134,83	125,41	125,38	120,81	
P _{ber.} -P _{gem.}	3,1	+1,2	-0,2	0,0	+1,5	+0,3	
Druck in Torr . . .	295,4	269,1	188,3	112,5	90,5	72,3	
T °C	113,10	110,06	99,51	85,53	80,17	74,42	
P _{ber.} -P _{gem.}	+0,9	-0,7	-0,8	-0,2	+0,5	-0,2	
Druck in Torr . . .	44,3	38,3	13,7	8,2			
T °C	63,23	60,04	39,21	29,92			
P _{ber.} -P _{gem.}	+0,2	+0,3	+0,2	+0,1			
Cumol							
Druck in Torr	747,2	679,4	601,3	523,7	461,7	405,8	
T °C	151,89	148,31	143,53	138,61	134,21	129,74	
P _{ber.} -P _{gem.}	0,0	+1,3	-1,9	-0,4	+0,5	-0,1	
Druck in Torr	362,6	313,9	270,1	227,0	189,2	154,6	
T °C	125,98	121,30	116,52	111,18	105,81	99,97	
P _{ber.} -P _{gem.}	+0,1	+0,3	+0,1	0,0	+0,1	-0,3	
Druck in Torr	140,9	130,0	120,3	110,5	99,9	90,8	80,2
T °C	97,45	95,23	93,08	90,84	88,28	85,77	82,58
P _{ber.} -P _{gem.}	0,0	-0,1	-0,4	-0,3	0,0	-0,2	-0,3
Druck in Torr	70,5	59,9	50,7	43,2	36,8	30,3	25,2
T °C	79,31	75,26	71,20	67,65	64,01	59,94	56,39
P _{ber.} -P _{gem.}	-0,6	-0,8	-1,0	-0,7	-0,8	-0,5	0,0
Brombenzol							
Druck in Torr . . .	725,2	682,9	640,8	566,5	496,0	437,1	
T °C	154,24	151,95	149,51	144,73	139,94	135,48	
P _{ber.} -P _{gem.}	-0,5	+0,3	+0,4	-0,4	-0,7	-0,2	
Druck in Torr . . .	368,7	299,8	239,1	195,9	168,2	147,8	
T °C	129,61	122,79	115,59	109,50	105,00	101,26	
P _{ber.} -P _{gem.}	-0,2	+0,2	+0,1	0,0	0,0	-0,1	
Druck in Torr . . .	138,5	127,0	111,3	100,7	92,5	82,4	
T °C	99,41	97,09	93,49	90,82	88,53	85,55	
P _{ber.} -P _{gem.}	-0,2	+0,2	+0,2	+0,3	0,0	+0,1	
Druck in Torr . . .	71,6	61,6	53,4	42,8	33,0	23,0	
T °C	81,90	78,25	74,88	69,70	63,52	56,07	
P _{ber.} -P _{gem.}	-0,2	0,0	+0,2	+0,1	+0,1	+0,1	

Als Interpolationsformel genügte bei den meisten Stoffen die dreigliedrige

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C \log T,$$

nur beim Äthylbenzol erwies sich das Hinzufügen eines vierten Gliedes $\frac{D}{T^2}$ als notwendig. Tabelle 2 enthält die Konstanten der Interpolationsgleichung.

In der Zeile 3 der Tabelle 1 sind die Differenzen berechneter Druck — gemessener Druck vermerkt.

Der Vergleich der Sättigungsdampfdrucke von Äthylbenzol und Styrol hat Interesse, weil dieses als Ofenöl anfallende Gemisch bekanntlich großtechnisch durch Rektifikation unter vermindertem Druck getrennt wird. Für das relative Dampfdruckverhältnis ergibt sich

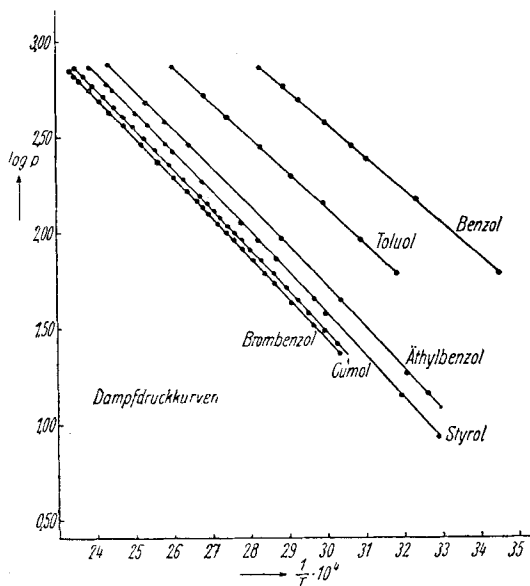


Abb. 1. Sättigungsdampfdruckkurven mit den eingetragenen Meßpunkten

$$\log \alpha = \log P_1 - \log P_2 = 6,83647 - \frac{477,571}{T} - 2,22114 \log T + \frac{39412,7}{T^2}.$$

Es ergibt sich für 130° C $\lg \alpha = 0,1072$

100° C $\lg \alpha = 0,1272$

60° C $\lg \alpha = 0,1549.$

Auch das Stoffpaar Cumol—Brombenzol gehört zusammen. Es hat Interesse als mögliches Testgemisch zur Bestimmung der Trennwirkung

Tabelle 2

Stoff	A	B	C	D
Benzol	23,11751	—2459,746	—5,20992	—
Toluol	24,46924	—2729,998	—5,60199	—
Äthylbenzol . .	29,15280	—3368,671	—6,99896	39412,7
Styrol	22,31633	—2891,100	—4,77782	—
Cumol	26,54904	—3160,604	—6,17848	—
Brombenzol . .	23,63689	—2995,391	—5,23346	—

von unter vermindertem Druck arbeitenden Kolonnen. Für seine Eignung ist besonders interessant, daß der Wert $\alpha = 1,096$ über den ganzen untersuchten Druckbereich nahezu konstant bleibt. In Gegenstromkolonnen, die unter vermindertem Druck arbeiten, ändert sich dieser beträchtlich und keineswegs linear mit der Höhe. Ein Testgemisch mit konstantem α -Wert der richtigen Größenordnung 1,05–1,1 ist deshalb erwünscht. Allerdings bedürfen die thermodynamischen Eigenschaften noch einiger Untersuchungen, worüber gesondert zu berichten sein wird.

Rostock, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1954.