

für Braunkohlenurteere von anderen Braunkohlenteeren ergibt. Man erhielt für die genannte Fraktion der erwähnten Teere folgende spez. Gewichte: 1. für Fraktion 200—300° des Urteeres aus Schwelkohle 0,859, 2. für die des Urteeres aus Unionbriketts 0,890, 3. für die des Generatorteeres der Kaliwerke Prinz Adalbert 0,895, während die gleiche Fraktion des Schwelteeres aus mitteldeutschen Schwellkohlen ein spez. Gewicht von 0,874 aufweist. Diese Zahlen bedeuten also kein charakteristisches Kennzeichen. Ähnliches gilt auch für den Rückstand nach dem Abdampfen bis 300°. Es hatte sich aber hierbei gezeigt, daß Unterschiede in der Menge des in Petroläther unlöslichen Anteiles⁸⁾ der einzelnen Teere vorhanden sind, und wir haben daraufhin die verschiedenen Teere, die uns zur Verfügung standen, untersucht.

c) Unterscheidung der Braunkohlenteere auf Grund der in Petroläther unlöslichen Anteile.

Wir arbeiteten hierbei derart, daß wir zunächst die Teere in heißem Benzol lösten und heiß von den benzolunlöslichen Verunreinigungen, die hauptsächlich in der Form von Kohlenstaub in den Teeren anwesend sein können, filtrierten und dann erst die Behandlung mit Petroläther vornahmen. 50 g des Teeres wurden in 100 cem heißem Benzol gelöst, heiß filtriert und mit heißem Benzol nachgewaschen. Die Benzollösung wurde eingedampft, und die letzten Reste Benzol auf dem Wasserbade im Vakuum verjagt. Von den zurückbleibenden Teeren wurden 20 g in 20 cem Petroläther (Siedepunkt 35—65°) in einem Becherglase gut durchgerührt und durch ein gewogenes Filter filtriert. Der unlösliche Anteil wurde dann noch mit 20 cem Petroläther gewaschen. Der Filterrückstand wurde durch Trocknen bei 100° von noch anhaftendem Petroläther befreit und dann gewogen. Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, scheint dies tatsächlich, soweit die Untersuchungen der uns vorliegenden Teere ergaben, eine Möglichkeit zu bieten, um einen Teer als Urteer rasch zu kennzeichnen. So ergab der Urteer aus Schwelkohle rund 48% petrolätherunlösliches Erzeugnis, dagegen nur noch rund 9%, nachdem er einmal destilliert worden war. Dies ist erklärlich, denn wie früher eingehend gezeigt wurde, werden durch einmalige Destillation die Urteere weitgehend zersetzt und nehmen bezüglich der Konsistenz, des Gehaltes an paraffinartigen und an sauren Anteilen den Charakter der üblichen Schwellteere an, da das in Petroläther schwer lösliche Montanwachs usw. dabei in das petrolätherlösliche Paraffin usw. übergeht. Der technische Schwellteer aus Braunkohle enthielt nach der Benzolreinigung noch 5% petrolätherunlösliche Anteile. Ähnliches ergab sich bei einem Urteer aus Unionbriketts und dem einmalig destillierten Erzeugnis, wobei beim Urteer die Menge des in Petroläther unlöslichen 35%, bei dem einmalig destillierten Urteer 3% betrug. Auf Grund der Ergebnisse der Menge der in Petroläther unlöslichen Anteile ist demnach auch der untersuchte Generatorteer als Urteer anzusprechen.

Für eine derartige Bestimmung der in Petroläther unlöslichen Anteile ist es notwendig, daß unter gleichen Bedingungen gearbeitet wird, und vor allem die Untersuchung mit gleichen Mengen Petroläther erfolgt, denn die Untersuchung beruht nicht darauf, daß in Petroläther völlig unlösliche Anteile von in Petroläther leicht löslichen Anteilen quantitativ getrennt werden.

Wir haben, um über diese Verhältnisse ein Bild zu gewinnen, noch einige Versuche ausgeführt, wobei mit bedeutend größeren Mengen Petroläther gearbeitet wurde.

So wurden aus 10 g Urteer aus Schwelkohle, der zuvor mit Benzol gereinigt worden war, beim Behandeln mit der doppelten Menge Petroläther (20 cem) und Nachwaschen mit weiteren 20 cem im ganzen 35% in Petroläther unlösliche Erzeugnisse erhalten. Weiter wurden 10 g gereinigter Urteer aus Unionbriketts mit der 5fachen Menge Petroläther (50 cem) behandelt und ebenfalls mit 50 cem nachgewaschen. Es wurde hierbei im ganzen 15% in Petroläther unlösliches Erzeugnis erhalten. Ferner ergab ein Versuch mit 10 g gereinigtem Generatorteer der Kaliwerke Prinz Adalbert, der mit 10 cem Petroläther 1 Stunde auf der Maschine geschüttelt wurde, im ganzen 30% in Petroläther unlösliches. Man sieht also aus diesen Versuchen, daß die Menge des in Petroläther unlöslichen abhängt von der Menge des zur Bestimmung benutzten Petroläthers. Doch zeigte selbst der Versuch, bei welchem man an Stelle der doppelten Menge Petroläther im ganzen die 10fache Menge Petroläther angewandt hatte, daß auch dann die Menge der in Petroläther unlöslichen Anteile be-

deutend größer ist, als z. B. die Menge, die man aus einem einmal destillierten Urteer aus Unionbriketts, der in seiner Beschaffenheit etwa einem technischen Schwellteer aus der gleichen Kohle gleichen würde, erhalten hat.

Für die Unterscheidung von Braunkohlenurteer von anderen Braunkohlenteeren hat sich demnach folgendes ergeben:

Enthält ein Braunkohlenteer Naphthalin, so ist er kein Urteer. Enthält er keines, so prüft man wie folgt. Man reinigt den Braunkohlenteer erst in der oben beschriebenen Weise in der Hitze mit Benzol und untersucht nach völligem Abdampfen des Benzols, wie angegeben, mit Petroläther. Nach unseren Untersuchungen gaben hierbei Urteere aus Braunkohle über 30%, andere Braunkohlenteere unter 10% in Petroläther unlösliches Erzeugnis.

3. Unterscheidungsmerkmale des Urteeres aus Braunkohle von dem der Steinkohle.

Urteere aus Braunkohle unterscheiden sich, wenn man von dem besonderen Falle des Urteeres aus lignitischer Braunkohle absieht, durch ihre Konsistenz von den Urteeren aus Steinkohlen. Letztere sind infolge ihres nur geringen Paraffingehaltes flüssige Erzeugnisse (Spt. + 3,5°), erstere dagegen von halbfester Konsistenz (Spt. über 30°). Weiterhin haben Benedikt und Bamberg und ferner Franz Fischer und H. Tropsch¹⁰⁾ gezeigt, daß Steinkohlen bei Ausführung der Zeiselschen Bestimmung der Methylzahl sich als methoxylfrei erwiesen, während Braunkohlen methoxylhaltige Verbindungen enthalten. Dies spiegelt sich dann auch in der gleichen Weise in den Urteeren wider. So wurden z. B. der Urteer aus Steinkohle methoxylfrei, der Urteer aus rheinischen Unionbriketts methoxylhaltig gefunden¹¹⁾. Es ist natürlich möglich, daß im Laufe weiterer Untersuchungen noch feinere Unterscheidungsmerkmale für Braunkohlenurteere gefunden werden.

[A. 168].

Mülheim-Ruhr, Mai 1918.

Vergleichende Untersuchungen von Fraktionieraufsätzen bei konstanter Destillationsgeschwindigkeit.

Von J. FRIEDRICH.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützberg i. Thür.)

(Eingeg. 15.9. 1919.)

Die Entscheidung in der Normierungsfrage, die die Glasindustrie neuerdings beschäftigt, kann nicht immer vorurteilsfrei gefällt werden, da es an vergleichenden Untersuchungen fehlt. Zur Auffüllung dieser Lücken werden seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium einige Arbeiten ausgeführt, die unter Einhaltung gleicher Bedingungen mittels einwandfreier Methoden ein klares Bild von der Brauchbarkeit der verschiedenen Apparate geben. Gleichzeitig sollen durch die Untersuchungen allgemeine Normen festgelegt werden, die bei Neukonstruktionen tunlichst Berücksichtigung finden mögen, um einer weiteren unnötigen Belastung des an sich schon gewaltigen Glasapparatenmaterials vorzubeugen.

Über die Fraktionieraufsätze herrscht noch vielfach Unklarheit. Obwohl bereits Lehrbücher¹⁾ sich mit dieser Frage eingehend beschäftigen und sie im allgemeinen richtig beantworten, treten immer noch Neukonstruktionen auf, die an Brauchbarkeit hinter guten alten Modellen weit zurückstehen. Was die ältesten Fraktionieraufsätze betrifft, so liegen bereits vergleichende Untersuchungen²⁾ vor. Wenn auch die Methode, die Krcis anwandte, nicht allzu

¹⁾ Vgl. hierzu auch „Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle“, II, 339 [1917].

²⁾ Ebenda II, 151 [1917].

³⁾ Ebenda II, 153 [1917].

⁴⁾ Man vgl. Lassar-Cohn, Organische Arbeitsmethoden. Allgemeiner Teil.

⁵⁾ Krcis, Liebigs Ann. 224, 259 [1884].

⁶⁾ Offenbar noch unverändertes Montanwachs u. dgl.

exakt war, da die Einhaltung der gleichen Bedingungen dem Geschick des Experimentators überlassen ist, so stimmen im allgemeinen seine Resultate mit den meinigen überein.

Es ist klar, daß eine Trennung von Substanzen mit verschiedenem Siedepunkt um so besser erzielt werden kann, je langsamer die Destillation durchgeführt wird. Somit muß es befremdend erscheinen, daß nur wenige Autoren die Destillationsgeschwindigkeit als wichtigen Faktor berücksichtigen. Ohne Angabe der Destillationsgeschwindigkeit sind aber die guten Werte, mit denen ein Dephlegmator manchmal dem Laboratorium empfohlen wird, illusorisch, da sie nicht einmal zum Vergleich herangezogen werden können.

Einen zweiten wesentlichen Faktor der Leistungsfähigkeit stellt die Kühlflächengröße der Apparate dar. Er fällt besonders beim Fraktionieraufsetz nach H e m p e l und seinen Modifikationen ins Gewicht. Sollen daher solche Apparate einer vergleichenden Prüfung unterzogen werden, so müssen ihnen selbstverständlich gleiche Dimensionen zugrunde liegen, zum mindesten aber die Abmessungen angegeben sein, um das Bild der Wirkungsweise, die der Konstruktionsart eigentümlich ist, nicht zu verschleieren.

Die Schwierigkeit, alle Fraktionieraufsetsen unter den gleichen Bedingungen zu untersuchen, konnte durch folgende Prüfungsmethode beseitigt werden. Die Anordnung der Apparatur geht aus Fig. 1 hervor.

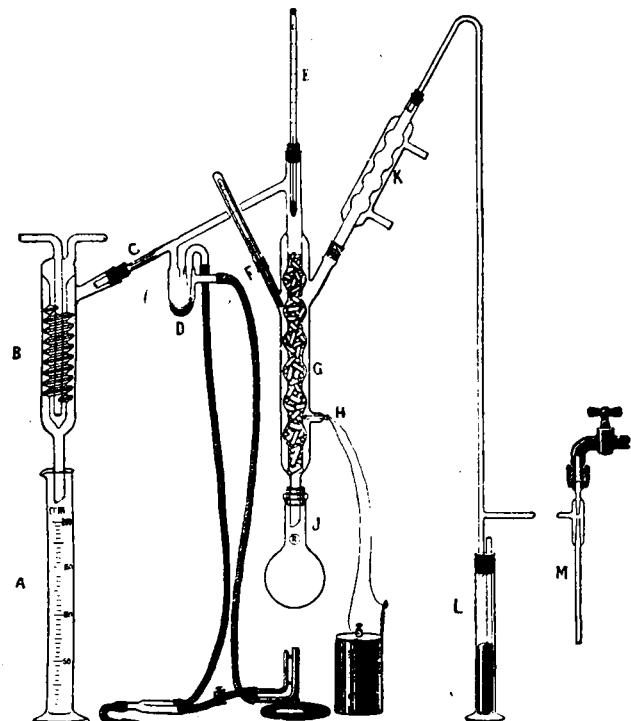


Fig. 1.

150 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Benzol und Toluol wurden der Destillation unterworfen. Die Konstanz der Destillationsgeschwindigkeit (Volumen des Destillates in der Zeiteinheit), die natürlich nicht durch konstante, sondern nur durch eine mit der Anreicherung des höher siedenden Anteils progressiven Wärmezufuhr erreicht werden kann, ließ sich durch Einschaltung eines Dampfdruckregulators D erzielen, der der äußeren Form nach einem Thermoregulator gleicht. Die Abmessungen der Capillare (1,02 mm Durchmesser; 25 mm Länge) C waren so gewählt, daß bei Atmosphärendruck in jeder Minute eine Dampfmenge durchgelassen wird, die 4,5 ccm Flüssigkeit entspricht. Wird mehr Flüssigkeit in Dampfform übergeführt, so tritt vor der Capillare eine Stauung ein, die die Gaszufuhr abschließt, wodurch sich die Destillationsgeschwindigkeit automatisch reguliert. Da der Fraktionieraufsetz G zwischen den Druckregulator und den Kolben geschaltet ist, werden Reibungswiderstände, die durch die verschiedenartigen Aufsätze wechselnde Beträge annehmen, annuliert. Zur Kontrolle der Destillationsgeschwindigkeit diente die Ermittlung der Zeit, in der 20 Tropfen aus dem Kühler B fallen (Kontrollzahl). Nach bestimmten Zeiten wurden Thermometer E und Volumen des in einem graduierten Zylinder A aufgefangenen Destillates abgelesen. Der durchschnittliche Barometerstand während des Versuches betrug 715 mm.

Die auf diese Weise ausgeführten Versuche sind in folgenden Tabellen und dem Diagramm (Fig. 2) zusammengestellt.

Versuch	Fraktionieraufsetz	Dauer des Versuchs (Min.)	Temperatur (Grad)	Volumen des Destillats (ccm)	Kontrollzahl (Sek.)	Bemerkungen	
						Durchschnittliche Destillationsgeschwindigkeit (ccm/Min.)	Kurve
1.	Gewöhnlicher Destillierkolben	2	90,0	9,2	15,0	4,6	1
		6	91,0	27,6	15,3		
		10	92,0	46,0	16,4		
		12	93,0	55,2	14,5		
		14	94,0	64,2	14,5		
		17	95,5	78,3	16,5		
		22	99,0	101,2			
		24	101,0	111,3	17,5		
		29	106,5	133,4			
		30	108,0	138,0	16,2		
2 a.	Wurtz ³⁾ (2 Kugeln, Durchmesser = 4 cm)	2	87	8,8	11,6	4,4	2
		4	87,5	17,6	14,4		
		6	83,3	26,4			
		10	89,7	44,0	13,2		
		13	91,0	57,3			
		17	93,3	74,9	13,6		
		23	98,8	101,2	12,6		
		26	103,0	114,3			
		29	106,5	127,6	12,0		
		31	107,5	136,0			
2 b.	Commodo ⁴⁾ (Länge 27 cm)	2	86,0	8,4	13,4	4,2	
		4	87,0	16,6	14,2		
		7	88,0	29,1	15,2		
		9	88,8	37,4			
		12	90,0	49,8			
		14	91,0	66,6	14,8		
		17	92,5	79,0	14,2		
		21	95,8	87,3	13,8		
		23	98,0	95,7	13,4		
		26	102,0	108,5			
2 c.	Wurtz (4 Kugeln, Durchmesser = 4 cm)	28	104,0	117,0	12,8		
		30	106,5	125,0			
		32	108,0	133,0	13,0		
		2	85,5	8,6	12,6	4,4	
		4	86,5	17,2			
		7	87,0	30,1	13,8		
		11	89,0	47,3	13,0		
		16	91,8	68,8			
		20	95,5	86,0			
		24	100,0	103,2			
3.	Glinsky ⁵⁾ (3 Kugeln, D = 3 cm, mit Sperrkugeln)	27	105,0	116,0	14,6		
		31	108,5	134,0			
		3	86,0	12,8	16,4	4,3	3
		8	87,8	34,0	16,2		
		10	89,0	42,6	16,0		
		13	90,2	55,4	16,0		
		15	92,0	63,8	15,4		
		18	94,3	76,7			
		20	96,2	85,2	15,4		
		25	102,7	106,3	16,2		
4 a.	Hempel I ⁶⁾ (Glasfüllung = 2,8 cm, Durchmesser = 1,5 cm)	27	105,0	115,0	15,4		
		29	107,0	129,5	15,4		
		31	108,0	132,0	15,0		
		2	83,5	10,4	12,0	5,2	4
		5	85,7	26,0	12,8		
		7	86,5	36,4			
		14,5	93,0	75,3	12,6		
		18	99,0	93,6	11,6		
		20	104,0	104,0	12,2		
		22	106,8	114,0	10,2		

3) Liebigs Ann. 13, 100.

4) Chem.-Ztg. 35, 706.

5) Liebigs Ann. 175, 381.

6) Anal. Chem. 20, 502.

Versuch	Fraktionieraufsatz	Dauer des Versuchs (Min.)	Temperatur (Grad)	Volumen des Destillats (ccm)	Kontrollzahl (Sek.)	Durchschnittliche Destillationsgeschwindigkeit (ccm/Min.)	Kurve	Bemerkungen				Temperatur (Grad) des Kühlwassers beim Eintritt Austritt	Bemerkungen
4 b.	Golodetz ⁷⁾ (4 Kugeln, D = 3 cm)	2	84,5	9,0	4,5								
		4	85,0	18,0	12,8								
		6	86,0	27,0	13,8								
		8	86,7	36,0	13,2								
		10	87,5	45,0									
		12	88,5	54,0	13,6								
		17	94,0	76,5	14,0								
		19	97,5	85,5									
		21	102,0	94,5	12,6								
		24	106,5	108,0	12,4								
		25	107,5	113,0									
5 a.	Hempel II (Glasfüllung, H = 35 cm D = 3 cm)	2	82,0	10,2	13,0	5,1	5						
		6	84,0	30,3									
		9	86,0	46,0	13,6								
		11	87,0	56,2									
		13	89,3	66,4	13,8								
		16	93,5	81,7									
		18	98,0	92,0									
		20	103,0	102,0									
		21	105,0	107,3	12,0								
		22	107,0	111,5									
5 b.	Golodetz (Hempel) (Glasfüllung, H = 22 cm D = 4 cm)	25	109,0	127,7									
		26	109,0	133,0									
		1	81,0	5,0		5,0							
		3	82,0	15,0	13,6								
		5	83,0	25,0									
		7	84,0	35,0	15,0								
		9	85,0	45,0									
		11	86,6	55,0									
		13	88,5	65,0	14,0								
		16	92,5	80,0									
6.	Zinn- schlange im siedenden Benzol	18	98,0	90,0	14,0								
		20	107,0	100,0									
		22	108,0	110,0	13,0								
		23	108,8	115,0									
		1	84,0	4,0		4,0	6						
		4	84,0	16,0	13,0								
		7	85,0	28,0									
		10	85,5	40,0									
		3	85,0	13,5	13,4	4,5	7						
		5	85,5	22,6									
7.	Plücker ⁸⁾ mit elek- trischem Heizdraht (Glasfüllung, H = 17 cm D = 3—2 cm)	7	85,5	31,6									
		9	86,0	40,6	13,6								
		11	86,7	49,6	13,6								
		13	87,5	58,6									
		15	88,5	67,7	12,6								
		17	89,5	76,7									
		19	90,5	85,7									
		20	97,0	90,2	11,6								
		23	103,0	104,0	13,2								
		25	105,0	112,5									
8 a.	Plücker, verein- facht, Hempelsches Siederohr im siedenden Benzol (Atm.-Dr. Heizspirale, Glasfüllung, H = 29 cm D = 1,5 cm)	27	107,0	121,5									
		31	108,5	140,0									
		1	81,8			4,7	8						
		4	84,0	18,8	13,6								
		6	84,0	28,2									
		8	84,8	37,6									
		10	85,6	47,0	12,8								
		12	86,5	56,4	14,6								
		14	87,6	65,8									
		16	88,8	75,3									
8 b.	Benzol unter 610 mm Druck siedend (73°), Druckregulator Fig. 1, L.	1	81,5										
		3	82,5	13,8									
		6	83,0	27,6									
		8	83,2	36,8									
		10	83,8	46,0	15,4								
		13	85,5	60,0									
		1	80,8										
		4	81,0	11,6									
		6	81,3	16,8									
		9	81,8	25,2									
8 c.	Destillations- geschwindig- keit (geringere Destillations- geschwindig- keit)	11	82,0	30,8									
		15	82,5	42,0									
		19	82,7	53,0	25,5								
		22	84,0	62,0									
		1	81,0										
		2	82,0	8,4	15,4	4,2	10						
		4	83,0	16,7									
		6	83,5	25,1									
		8	84,0	33,4	15,8								
		10	84,8	42,0	15,4								
9.	Hempel- Winssinger ²⁾ Wasserstrom so reguliert, daß die Destil- lations- geschwindig- keit gerade noch konstant bleibt. (Glasfüllung, H = 28 cm, D = 1,5 cm)	13	86,0	54,4	15,6								
		15	88,0	62,7	15,2								
		17	89,0	71,2									
		19	92,0	79,6									
		22	96,0	92,0									
		23	106,0	96,2									
		27	108,0	113,0	14,0								
		33	109,0	138,0									
		1	80,5	5,2									
		2	80,7	10,4									
11.	Hempel III im siedenden Toluol (Glasfüllung, H = 58 cm D = 3 cm)	4	81,5	20,8									
		6	82,0	31,2									
		8	82,6	41,6	12,5								
		9	83,4	46,8									
		11	85,0	57,2									
		13	88,5	67,6	13,0								
		15	94,0	78,0									
		17	104,0	88,4									
		19	108,0	98,8									
		20	109,0	104,0									
12.	Toluol H = 30 cm, Druck- regulator nach Kraft	21	109,5	110,0									
		1	81,2	4,0	16,8	4,1							
		3	82,2	12,0									
		5	82,5	20,0	16,0								
		7	83,0	28,0	17,0								
		9	83,7	36,0	17,5								
		13	84,5	51,7									
		16	89,0	63,7	16,6								
		18</td											

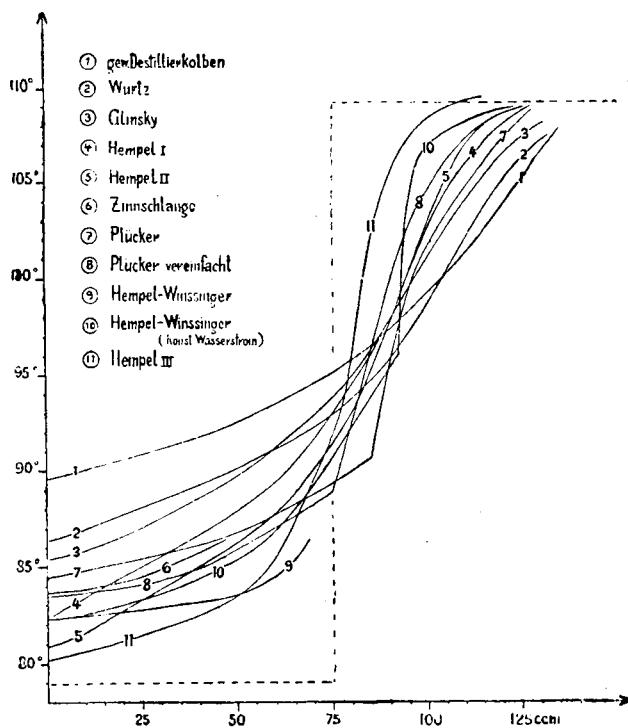


Fig. 2.

Im Diagramm ist der Idealfall, die quantitative Trennung gleicher Volumina Benzol und Toluol, durch die gestrichelte Linie angedeutet. Je mehr sich die Kurven der verschiedenen Fraktionieraufsätze dieser idealen Linie nähern, desto besser arbeitet der Apparat. Die Reihenfolge der Kurven gibt gleichzeitig die Reihenfolge der Dephlegmatoren in bezug auf ihre Leistungsfähigkeit an. Nach ihr ordnen sich die Fraktionieraufsätze also folgendermaßen:

I. Klasse	II. Klasse	III. Klasse
Wirkung durch Luftkühlung	Kühlung durch strömende Flüssigkeit	Kühlung durch verdampfende Flüssigkeit
Wurtz (2 Kugeln)		
Commandueci		
Wurtz (4 Kugeln)		
Glinsky (3 Kugeln)		
Linnemann (3 Kugeln) ¹⁰⁾		
Le Bel, Henninger (3 Kugeln) ¹¹⁾		
Norton und Otten (3 Kugeln) ¹²⁾		
Hempel I		
Golodetz (Hempel)		
Hempel II		
	Plücker	
	Winssinger - Hempel	Plücker (mod.)
Hempel III		

Der Fraktionieraufsatz *Commandueci* (Versuch 2 b), von dem der Autor schreibt, daß der Apparat sich besonders „zur Trennung von Flüssigkeiten eignet, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen“, erscheint nicht in dem günstigen Lichte, steht vielmehr in seiner Leistungsfähigkeit dem 4-Kugelapparat von *Wurtz* nahe.

Der Kugelaufsatz von *Golodetz* (4 Kugeln) (Versuch 4 b) unterliegt in seiner Wirkungsweise dem kleinen *Hempel*. Die *Hempelsche* Modifikation des Birektifikators von *Golodetz* (Versuch 5 b) ist besser als das gewöhnliche *Hempelsche* Siederohr von gleichen Dimensionen. Die Behauptung, daß der Birektifikator einem Fraktionieraufsatz nach *Hempel* von der doppelten

Länge entspricht, konnte keine Bestätigung finden. Die gleiche Wirkung wird schon von *Hempel* II erreicht. Der große Birektifikator (Länge 60 cm) entspricht etwa der Leistungsfähigkeit eines 80 cm langen *Hempelschen* Siederohres.

Von den Apparaten, die auf Luftkühlung beruhen, Klasse I, ist dem *Hempelschen* Dephlegmator unbedingt der Vorzug zu geben. Sein einziger Nachteil ist der Substanzverlust, der durch die Füllung bedingt wird. Durch gute Isolation läßt er sich auch zur Trennung hochsiedender Flüssigkeiten verwenden.

Eine bessere Fraktionierung kann erstens durch Vergrößerung der Kühlfläche erzielt werden. Diese Anpassung an die großen Kolonnen der Technik läßt sich beim Fraktionieraufsatz nach *Hempel* leicht erreichen. Eine Vermehrung der Kammern des *Linnemannischen* Apparates und des Aufsatzes nach *Glinsky* ist ebenfalls noch durchführbar, stellt aber bei den Modifikationen von *Le Bel Henninger* und besonders von *Norton* und *Otten* eine ganz erhebliche Verteuerung dar und ist mit einer wesentlichen Erhöhung der Zerbrechlichkeit verknüpft.

Zweitens kann bei gleicher Kühlfläche die Wirkung dadurch erhöht werden, daß das Dampfgemisch auf die Temperatur des niedrig siedenden Anteils abgekühlt wird.

In der ungenügenden Wärmeentziehung durch Luftkühlung liegt der Grund, warum die Apparate der ersten Klasse ein ziemlich langes Rektifizierrohr besitzen müssen, um gute Werte besonders für niedrig siedende Substanzen zu liefern. *Ekenberg* mußte daher eine 90 cm lange Glasspirale anwenden, eine Länge, die für die Gemische niedrig siedender Flüssigkeiten noch nicht einmal ausreichend ist.

*Winssinger*¹³⁾ kühlte das Rektifizierrohr durch einen Flüssigkeitsstrom, dessen Geschwindigkeit regulierbar ist, ab. Sehr gute Werte liefert die *Hempelsche* Modifikation des *Winssinger*-Apparates. Für Stoffe, deren Siedepunkte unter 100° liegen, bei denen also Wasser als Kühlflüssigkeit angewandt werden kann, ist er recht praktisch. Man versäume jedoch nicht, die Geschwindigkeit des Wasserstromes mit fortschreitender Destillation zu verstärken, wodurch die Leistungsfähigkeit des Apparates eine größere wird (Versuch 9a) als bei konstanter Wassergeschwindigkeit (Versuch 10). Eine Komplikation tritt bei Temperaturen über 100° ein.

Für sehr hoch siedende Flüssigkeiten gilt die Methode von *Ekenberg*¹⁴⁾ (Heizung des Rektifizierrohres im Thermostaten) immer noch als die exakteste.

Kühlung des Rektifizierraumes durch eine Flüssigkeit, die den gleichen Siedepunkt wie der niedrig siedende Anteil besitzt, strebt *Plücker* an. Die Wärmeentziehung wird also hier durch die Verdampfungswärme der Kühlflüssigkeit bewirkt.

Die Fraktionierung mittels des *Plücker*-Apparates ist ganz gut (Versuch 7), steht aber hinter der des Dephlegmators von *Winssinger* zurück. Die Anwendung eines doppelwandigen Siederohres bietet gegenüber einem etwas längeren einfachen *Hempelschen* Rektifizierrohr (Versuch 8 a) keine Vorteile, so daß der einfachen Form aus Billigkeitsgründen der Vorzug zu geben ist. Kugelförmige Aufbauchungen des Siederohres können die Wirkung noch erhöhen. Wiederholtes Auftreten von Siedeverzügen, das einerseits eine Überhitzung des Dampfes zur Folge hat, andererseits zu so heftigem Stoßen führen kann, daß das Arbeiten mit diesem Apparat sehr gefährlich ist, veranlaßte mich, den Aufsatz durch Anbringung eines elektrischen Heizdrahtes *H* zu modifizieren, der ein außerordentlich regelmäßiges Sieden verursacht. Die Tatsache, daß die Anfangstemperatur höher liegt als beim *Winssinger*-Aufsatz deutet darauf hin, daß die Wärmeabgabe nicht rasch genug erfolgt. Daher wurde zur Erhöhung der Wärmeleitung eine Metallschlange als Siederohr verwandt. Infolge ungenügender Länge zeigte dieser Apparat (Versuch 6) jedoch keine Vorteile, die den Nachteil der Undurchsichtigkeit aufwiegen könnten.

Die Werte des *Winssinger*-Apparates lassen sich also nur erreichen, wenn als Kühlflüssigkeit eine Substanz angewandt wird, deren Siedepunkt einige Grad tiefer liegt als der des niedrig siedenden Anteils, wie *Hahn*¹⁵⁾ angibt. Sein Fraktionieraufsatz weist jedoch den Nachteil eines zu kleinen Rektifizierraumes und einseitiger Flüssigkeitskühlung auf.

Eine konstant siedende Flüssigkeit von einem geeigneten Siedepunkt wird aber nicht immer in genügender Menge verfügbar sein. Daher weist schon *Hahn* darauf hin, daß man durch Luftver-

¹⁰⁾ Liebigs Ann. **160**, 195.

¹¹⁾ Ber. **7**, 1084.

¹²⁾ Amer. Chem. Journ. **10**, 62.

¹³⁾ Ber. **16**, 2642 [1883].

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. **16**, 958 [1892].

¹⁵⁾ Ber. **43**, 419 [1910].

dünnung zweckmäßigerweise den Siedepunkt modifiziert, wie es die Kühlflächengröße verlangt. Zur Vermeidung von Druckschwankungen ist aber die Einschaltung eines Druckregulators für Unterdruck zwischen Pumpe und Kühler erforderlich. Ohne diese Vorrichtung läßt sich die Temperatur der Kühlflüssigkeit schwer konstant erhalten.

Die Methode der Siedepunktsveränderung durch Druckvariation hat noch einen weiteren Vorteil. Bei geeigneter Auswahl der dephlegmierenden Flüssigkeit kann man in einem Gemisch von mehr als zwei Stoffen auch die zweite, eventuell die dritte Komponente direkt abdestillieren, ohne eine Umfüllung der Kühlflüssigkeit vorzunehmen.

Die Versuche, die unter diesen Gesichtspunkten unternommen wurden, führten zur Konstruktion des in Fig. 1 abgebildeten Fraktionieraufsets. Um den Apparat vakuumdicht zu gestalten, die Verwendung von Gummistopfen, soweit sie in Berührung mit den Dämpfen kommen, aber zu vermeiden, ist der Rückflußkühler K durch Schliff mit dem Dephlegmator G verbunden. Außerdem wird das Thermometer, das zur Ablesung des Siedepunktes der Kühlflüssigkeit dienen soll, durch ein zweites mit einer angeschliffenen Kappe versehenes Ansatzrohr F eingeführt. Zum Gebrauch verbindet man das obere Ende des Rückflußkühlers mit einem Druckregulator L für Unterdruck. An diesen wird schließlich die Pumpe M geschaltet.

Besteht das zu trennende Gemisch aus zwei Komponenten, so füllt man in das Mantelrohr als dephlegmierende Flüssigkeit eine Substanz, deren Siedepunkt in der Nähe des niedrig siedenden Anteils liegt, und stellt durch Verschiebung des Druckrohres den Druckregulator so ein, daß der Siedepunkt der Kühlflüssigkeit einige Grad tiefer liegt als der des niedrig siedenden Bestandteiles. Eine Verminderung des Atmosphärendruckes um etwa 80 mm wird in der Regel genügen.

Bei einem Gemisch von mehr als zwei Stoffen, kann als dephlegmierende Flüssigkeit eine höher siedende Substanz angewandt werden, deren Siedepunkt durch Luftverdünnung bis zur gewünschten Temperatur erniedrigt wird. Wird das Ende einer Fraktion durch Aufhören der Destillation angezeigt, dann vergrößert man den Druck so lange, bis die Destillation von neuem einsetzt. In dieser Weise wurde bei Versuch 12 verfahren. Hierbei soll man sich immer von dem Bestreben leiten lassen, den Siedepunkt möglichst niedrig zu wählen. Bei hohesiedenden Flüssigkeiten empfiehlt es sich, den Dephlegmator durch Asbest oder Wolle vor zu starker Wärmeabgabe zu schützen.

Unter den Vorrichtungen zur Regulierung des Unterdruckes ist dem elektrischen Druckregulator, den Perkin¹⁶⁾ beschreibt, der Vorrang einzuräumen. Falls dieser Apparat nicht zur Verfügung steht, wird man sich des aus Fig. 1, ersichtlichen Quecksilberregulators L¹⁷⁾ bedienen, der leicht herzustellen ist und genau arbeitet. Allerdings muß bei starkem Unterdruck eine beträchtliche Quecksilbermenge in Kauf genommen werden, wenn man nicht aus diesem Grunde den Gebrauch des von Kraft¹⁸⁾ empfohlenen Druckregulators bevorzugen will, der jedoch ungenauer arbeitet als die vorher beschriebenen, daher erst in dritter Linie zu empfehlen ist.

Zum Schlusse soll noch erwähnt werden, daß die Versuche, mit Hilfe der Glasschraube einen gut funktionierenden Fraktionieraufsat zu konstruieren, von keinem günstigen Resultat begleitet waren. 15 verschiedene Schraubenfraktionieraufsätze boten keine wesentlichen Vorteile, so daß von einer Veröffentlichung dieser Apparate Abstand genommen werden mußte.

Zusammenfassung.

Von allen Fraktionieraufsätzen sind die mit Glasfüllung (Perlen oder Glasstückchen) die leistungsfähigsten. Handelt es sich um große Flüssigkeitsmengen, so ist einem langen Siederohr nach Hempt unbedingt der Vorzug zu geben. Geringere Substanzmengen erfordern Rektifikatoren kleinerer Dimensionen. Für Flüssigkeiten, die unter 100° sieden, ist ein nach Winssinger verbesseter Heimpalaufsat recht vorteilhaft und in der Handhabung nicht umständlich, da als Dephlegmierflüssigkeit das Kühlwasser des Destillationskühlers benutzt werden kann. Die Modifikation des Plückersehnen Apparates, wie sie oben beschrieben

wurde (Fig. 3), unter Berücksichtigung der von Hahn angegebenen Punkte, vereinigt die Vorteile des Dephlegmators von Winsinger mit der von Eckenberg angegebenen Rektifiziervorrichtung. Scheut man die Apparate, deren Rektifizierrohr auf bestimmter Temperatur gehalten wird, weil sie, mit der angegebenen Ausnahme des Hempt-Winssingersehnen, sämtlich mit dem Nachteil einer umständlichen Handhabung behaftet sind, so steht ein Hempt-Dephlegmator selbst in kleinen Dimensionen immer noch im Vordergrund der Leistungsfähigkeit. Nur bei kleinen Sub-

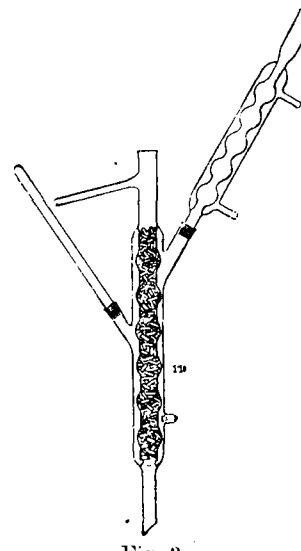


Fig. 3.

stanzmengen, bei denen ein Verlust durch Adhäsion ins Gewicht fällt, wird man von der Anwendung eines Fraktionieraufsets nach Hempt Abstand nehmen müssen und, soweit nicht von dem Gebrauch eines Dephlegmators überhaupt abgesehen wird, dem Linemannschen Aufsat den Vorzug geben. Alle übrigen Fraktionieraufsätze, von denen nur der noch andere Zwecke verfolgende Dephlegmator von Eckenberg auszunehmen ist, bieten keine wesentlichen Vorteile und entbehren mehr oder weniger der Existenzberechtigung.

[A. 151.]

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Waschmitteln.

Eine Berichtigung von ROBERT BÜRSTENBINDER, Berlin.
(Eingeg. 26/9. 1919.)

In den „Einheitsmethoden für die Seifenuntersuchung“, herausgegeben vom Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands, Berlin 1910, bei Julius Springer, ist auf Seite 68 eine Methode zur Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff in Waschmitteln angegeben. Sie soll so ausgeführt werden, daß man 2 g Einwage anwendet, mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung titriert, die Anzahl der verbrauchten ccm mit 0,004 multipliziert und so direkt den Prozentsgehalt an aktivem Sauerstoff erhält.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese Methode falsch ist. Dieser Fehler hat sich leider auch in andere Werke eingeschlichen, wie in „Deutes Handbuch“ u. a. m., und hat zweifellos zu manchen falschen Feststellungen schon geführt.

Allerdings ist diese Methode richtig, wenn man die verbrauchten ccm mit 0,04 (nicht 0,004) multipliziert, dann kann aber immer noch übersehen werden, daß das schon den Prozentsgehalt an aktivem O ergibt, daß man also nicht mehr auf 100 umrechnen darf.

Weit einfacher ist es deshalb, wenn man mit der Tatsache rechnet, daß

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. Kaliumpermanganatlösung} = 0,0008$$

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{2}\text{-n. Kaliumpermanganatlösung} = 0,004 \text{ g}$$

aktivem Sauerstoff entspricht, und daß man dann die Einwage auf 100 umrechnen muß.

[A. 162.]

¹⁶⁾ Chem. News 57, 247; Chem. Zentralbl. 1888, 992.

¹⁷⁾ Ostwald, Luther, Physiko-chem. Messungen; Chem. Zentralbl. 1893, I, 681.

¹⁸⁾ Ber. 15, 1693 [1882].