

### Analytisch-technische Untersuchungen.

## Über ein einfaches Hilfsmittel bei Vakuumdestillationen.

Von Dr. GEORG-MARIA SCHWAB,  
Chemisches Laboratorium des Staates in München.  
(Eingeg. 20. Dezember 1929.)

In der präparativen Praxis kommt häufig der Fall vor, daß in der Literatur der Siedepunkt einer im Vakuum zu destillierenden Substanz nur bei einem bestimmten verminderten Druck angegeben ist, während man aus apparativen oder anderen Gründen lieber bei einem anderen als diesem Druck destillieren würde, wenn der zugehörige Siedepunkt der reinen Substanz bekannt wäre. Eine Umrechnung des Siedepunkts scheint die Kenntnis der speziellen Dampfdruckkurve zur Voraussetzung zu haben.

Im folgenden sei ein auf bekannten und einfachen physikalisch-chemischen Sätzen beruhendes Verfahren angegeben, das durch Herstellung eines universellen Diagramms die Frage ganz allgemein und ohne zeitraubende Rechnung ungefähr zu lösen gestattet.

#### Grundgedanke:

Trägt man den Logarithmus des Dampfdruckes eines Stoffes gegen den reziproken Wert der zugehörigen absoluten Temperatur auf, so erhält man nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung

$$\log p = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + c$$

eine gerade Linie. R ist hier die Gaskonstante (für dekadische Logarithmen 4,57 cal/Grad), L die (äußere) Verdampfungswärme und c eine zunächst unbestimmte Integrationskonstante.

Für die Verdampfungswärme nicht extrem tief oder hoch siedender Stoffe, um die es sich hier handelt, besagt nun die Troutonsche Regel, daß sie in Grammkalorien den Wert hat:

$$L = 22 T_s$$

wo  $T_s$  der Siedepunkt unter Atmosphärendruck in absoluter Zählung ist. An diesem Siedepunkt geht die erste Gleichung daher über in:

$$\log 760 = -\frac{22}{4,57} + c.$$

Damit ist c bestimmt zu 7,69. Das entspricht einem Grenzdampfdruck bei  $T = \infty$  von  $4,9 \cdot 10^7$  mm, unabhängig vom Stoff selbst.

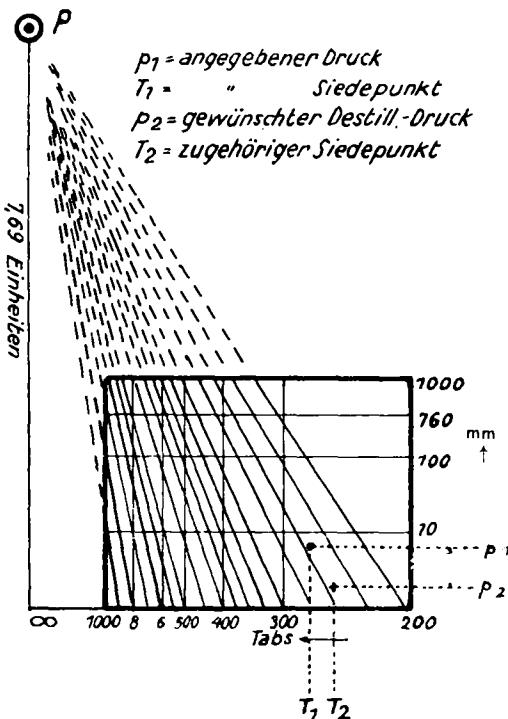
Man sieht, daß die Dampfdruckgeraden aller normalen, nicht assoziierenden Stoffe sich innerhalb des Gelungsbereichs der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung und der Troutonschen Regel (kleine Drucke) so verhalten, daß sie sich bei Extrapolation auf  $\frac{1}{T} = 0$  oder  $T = \infty$  in einem Punkte p schneiden, der die Ordinate  $\log p = 7,69$  hat. Damit ist für alle Dampfdruckgeraden ein Punkt festgelegt. Kennt man nun noch irgendeinen Dampfdruck bei irgendeiner Temperatur (Siedepunkt unter irgendeinem Druck), so ist damit die ganze Dampfdruckgerade für niedrige Drücke festgelegt und der Siedepunkt bei jedem beliebigen Druck direkt ablesbar.

In Wahrheit versagen natürlich sowohl die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung in der angegebenen Form als die Troutonsche Regel bei Annäherung an den kritischen Punkt, wo der Dampf unideal wird und die Verdampfungswärme gegen Null geht. Indessen sind beide Gesetze, die an sich nur grobe Vereinfachungen bzw. Regeln bedeuten, gerade in dem praktisch wichtigen Gebiet niederer Drücke mit genügender Schärfe

gültig. Assoziierende Stoffe, wie Säuren oder Alkohole, geben allerdings unbefriedigendere Resultate, da ihre Verdampfungswärmen abnorm hoch sind.

#### Ausführung.

Auf logarithmisch-hyperbolischem Koordinatenpapier<sup>1)</sup> teile man die Ordinate nach Drucken in Millimeter, die Abszisse nach absoluten Temperaturen in Grad ein<sup>2)</sup>. Ferner bestimme man den Punkt, der die Koordinaten  $p = 4,9 \cdot 10^7$  und  $T = \infty$  hat. Er wird meist außerhalb des Blattes liegen<sup>3)</sup>. Anstatt nun für jeden Einzelfall diesen Punkt P geradlinig mit dem Punkt zu verbinden, der dem Wertepaar der Literaturangabe entspricht, ist es bequemer, von vornherein eine Schar von geraden Leitlinien, die durch diesen Punkt P gehen, über das Netz zu ziehen. Ihr gegenseitiger Abstand wird vorteilhaft so gewählt, daß bequem interpoliert werden kann, also etwa so, daß in dem wichtigsten Temperaturgebiet zwischen 200° und 500° abs. ihr Abstand nur 2° oder 5° beträgt. Die Anwendung des so vorbereiteten Diagramms ist einfach und sehr rasch durchzuführen:



Der Punkt, der dem in der Literatur vorliegenden Wertepaar Siedepunkt—Druck entspricht, wird in dem

<sup>1)</sup> Abszisse: 1/x; Ordinate: log y. Ein solches Papier wird neuerdings auf Veranlassung des Verfassers von Schleicher und Schüll (Düren, Rhld.) als Nr. 402 1/2 hergestellt.

<sup>2)</sup> Bei dem unter <sup>1)</sup> erwähnten Papier ist es am bequemsten, die Abszissenzahlen, die bis 5 reichen, mit 200 zu erweitern; damit erfaßt man den Bereich von -73° C bis +727° C, also mehr, als praktisch benötigt wird. Die Ordinaten reichen von 1 bis 1000 mm. Für Hochvakuumdestillationen bei weniger als 1 mm wäre die Abszissenachse höher zu legen.

<sup>3)</sup> Bei dem unter <sup>1)</sup> erwähnten Papier liegt er 76,9 cm oberhalb und 10 cm links von der linken unteren Ecke des Netzes und ist auf dem Reißbrett leicht festzulegen.

Stoff	$p_1$	$T_1$	$p_2$	$T_2$ gefunden	$T_2$ wahr	Fehler
n-Butan . . .	760	0	50	-54	-58,4	+4,4
n-Hexan . . .	25,9	10	7	-28,5	-30	+1,5
n-Pentan . . .	610	30	38	-30	-30	0
Diisopropyl . .	807	60	45	-9	-10	+1
Athylchlorid . .	36,6	10	20,6	-1	0	-1
Chlorpikrin . .	10,4	10	1,5	-21	-20	-1
Campher . . .	2,55	60	1,3	49	50	-1
Naphthalin . . .	18,5	100	10	83	85	-2
Anilin . . . .	150	130,8	10	63	69	-6
Anthracinon . .	19,3	247	10	227	234	-7
Acetophenon . .	1,03	42,4	5,2	74	69	+5
Chinolin . . . .	8,5	100	3,1	77	80	-3

Diagramm aufgesucht. Er liegt auf einer oder zwischen zwei der gezogenen Leitlinien. Der Siedepunkt bei dem gewünschten Destillationsdruck wird nun dort abgelesen oder interpoliert, wo die betreffenden Leitlinien die

Horizontale schneiden, die diesen Druck zur Ordinate hat. Die schematische Figur mache dies deutlich.

Für eine Reihe von Stoffen, und zwar leichtflüchtigen und schwerflüchtigen, sind in der Tabelle Siedepunkte nach dieser Methode zusammengestellt, um ein Bild von den Fehlergrenzen zu geben.  $p_1$ ,  $T_1$  gibt ein Wertepaar der Literatur (meist nach Landolt-Börnstein),  $p_2$  einen willkürlich gewählten Destillationsdruck,  $T_2$  den zugehörigen Siedepunkt. Die letzte Spalte gibt den Fehler in Grad, der sich in für den vorliegenden Zweck wohl sehr mäßigen Grenzen bewegt.

Verfasser glaubte, dies einfache und zeitsparende Hilfsmittel einem größeren Kreis zugänglich machen zu sollen, nachdem es auf seinen Vorschlag mehrere Jahre in der organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg erprobt worden ist und sich dort nach freundlichen Mitteilungen von S. Skraup und K. Schütz sowohl im Praktikum wie bei Forschungsarbeiten bestens bewährt hat. [A. 192.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Herbstversammlung des Iron and Steel Institute.

Newcastle-upon-Tyne, 10. bis 12. September 1929.

Vorsitzender: Prof. Henry Louis.

A. T. Adam, Musselburgh: „Über Draht für Grubendrahtseile.“

Die Erfahrungen zeigen, daß für Drahtseile kaltgezogene Drähte sich am besten eignen, und die inneren Spannungen und die durch das Ziehen bewirkte Faserstruktur sich günstig auswirken. Die besten Drahtseile geben Stähle, die den niedrigsten Kohlenstoffgehalt besitzen. Es gibt einen bestimmten Punkt, über den hinaus kein Draht für Seile gezogen werden soll. Dieser Punkt kann durch die plötzliche Änderung in der Zugspannung festgestellt werden. Torsionsspannungen und Querschnittsverminderungen geben zwar auch diesen Punkt an, aber nicht mit der hinreichenden Genauigkeit. Bis zu einem gewissen Grad kann man feststellen, ob ein Draht überzogen ist, indem man die Zugfestigkeit des Drahtes mit der des Stahls vergleicht. —

H. A. Dickey, Glasgow: „Über die Löslichkeit von Carbid in Ferrit.“

Bei der Untersuchung der physikalischen Änderungen, die sich bei der Anlaßsprödigkeit zeigen, konnte man auch die Änderungen nachweisen, die in Nickelchromstählen und einigen anderen Stählen durch die Lösung und den Niederschlag von Carbid im Ferrit auftreten. Auf diese Weise war es möglich, den Einfluß der Carbidlöslichkeit in irgendeinem Stahl nachzuweisen, gleichgültig, ob er zur Sprödigkeit neigt oder nicht. Die Änderungen des spezifischen Volumens bei Armcoeisen und Nickelchromstählen verhalten sich so wie die Änderungen des Widerstandes dieser beiden. Die Änderungen des spezifischen Volumens sind bei Armcoeisen und Nickelchromstählen größer als bei allen anderen Stählen, und ebenso sind auch die Änderungen im Widerstand größer als bei den anderen Metallen. Die Änderungen im spezifischen Volumen, Widerstand und magnetischen Eigenschaften sind in den Chromstählen geringer als in den anderen untersuchten Metallen. Will man die einer physikalischen Änderung entsprechende Kohlenstoffmenge bestimmen, so braucht man nur die Kohlenstoffmenge zu ermitteln, die in einem Fall eine Änderung der physikalischen Eigenschaft bewirkt, und kann dann den Kohlenstoffgehalt in den anderen Stählen berechnen. Der Kohlenstoffgehalt des für die Bestimmung des Widerstands verwendeten Armcoeisens wurde bestimmt und mit 0,023 bzw. 0,025 ermittelt. Ein Kohlenstoffgehalt von 0,024% entspricht einer durchschnittlichen Änderung des Widerstandes von 0,45 Mikroohm je Kubikzentimeter. —

E. Diepschlag und F. Wulfestieg, Breslau: „Die elektrische Leitfähigkeit von Magnesit und einigen anderen feuerfesten Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur und den übrigen Eigenschaften.“

Die Untersuchungen sollten qualitativ und quantitativ die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit in dem am häufig-

sten verwandten basischen Futtermaterial elektrischer Öfen, dem Magnesit, ermitteln. Mit steigender Temperatur fällt zunächst der Widerstand sehr rasch ab, der Abfall wird bei höheren Temperaturen langsamer. Scheinbar ist es unmöglich, ein außen und innen vollständig homogenes Material zu erhalten. Die Kurven von gebranntem und nicht gebranntem Material zeigen große Unterschiede. Anomalien deuten auf instabile Zustände, die jedoch durch längeres Brennen beseitigt werden können. Alle instabilen Materialien fordern daher eine gewisse Mindestbrenndauer. Für Magnesit beträgt die Mindestbrenndauer bei 1550 bis 1560° etwa 6 Stunden. Ist die Brenntemperatur zu niedrig, dann zeigen die Materialien bei höheren Versuchstemperaturen und selbst bei geringeren Temperaturen neue Kurven. Sobald die inneren Umlagerungen bei einer bestimmten Temperatur beendet sind, erhält man eine maximale Widerstandskurve. Bei jeder Temperatur kann man einen stabilen inneren Zustand erreichen. Die Erhitzungsdauer ist für verschiedene Temperaturgebiete verschieden, und dies gibt einen wertvollen Anhalt für die Bestimmung der Dauer der Reaktionen. Steigerung des Drucks bei der Herstellung verringert die Werte. Je kleiner die Korngroße, desto geringer wird der Widerstand. Ein bemerkenswerter Unterschied zeigt sich in den Kurven der hellen und dunklen Oxyde.  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $CaO$  haben bei Temperaturen über 1500° fast gerade Kurven.  $Fe_2O_3$  und  $Mn_3O_4$  zeigen Kurven, die bei tiefen Temperaturen plötzlich abfallen. Die Widerstandskurven lassen sich nach folgender Reihenfolge ordnen:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ . Zusatz von weißen Oxyden, insbesondere  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  führt zu einer Erniedrigung des elektrischen Widerstands des gewöhnlichen Magnesits. —

C. S. Gill, Consett: „Über das Ablöschen und Wieder-inbetriebsetzen von Hochöfen.“

In den letzten Jahren war es häufig notwendig, infolge der wirtschaftlichen Verhältnisse Hochöfen stillzulegen. Die Frage der günstigsten Verhältnisse für das Löschen und Wiederherstellen der Hochöfen hat daher besonderes Interesse erweckt. Die Untersuchungen des Vortr. ergaben, daß das Stilllegen der Hochöfen am besten erfolgt, wenn die Koksschicht so gewählt ist, daß sie die Bildung von schwammigen Eisen in der Schmelzzone verhindert. Der Ofen muß sorgfältig von allem geschmolzenen Metall und der Schlacke befreit sein, bevor er gelöscht wird. Eindringen von Luft muß man vermeiden. Für das Anblasen der Öfen muß man in den Rohren für das geschmolzene Material Platz schaffen, möglichst viel Wärme zum Herd und dem Stichloch leiten, man muß zunächst die Röhren in der Nähe des Stichloches anblasen und dann allmählich die übrigen Röhren öffnen. —

E. G. Herbert, Manchester: „Das Härteln von überhärtetem Stahl durch Magnetismus.“

Das vom Vortr. erfundene Cloudburst-Verfahren zur Erzielung harter Oberflächen an Metallen durch Bearbeiten mit harten Stahlkugeln führte zur Untersuchung dieser Erscheinungen und der praktischen Anwendung zur Erhöhung der Härte in bearbeiteten Oberflächen sowie zur Untersuchung der