

Heft 6 [1931]. — E. Kayser, Bastfaserbleichuntersuchungen, Melliands Textilber. 14, 455 [1933]. — Ehrlich u. Schubert, Über die Chemie der Inkrusten des Flachs, Biochem. Ztschr. 169, 13—66 [1926]. — M. Tschiblikin, Untersuchung der Leinenkochlauge, Cellulosechem. 13, 36—38 [1932]. — W. Honneyman, The pectin content of flax fibre, Journ. Textile Inst. 16, 370—374 [1925]. — M. Münch, Flachswachs in Bleichgarnen, Dtsch. Lein.-Ind. 45, 347—349 [1927]. — S. T. Henderson, Das Pektin und die Hemicellulosen des Flachs, Journ. chem. Soc. London 134, 2117 [1928]. — Powell u. Whittaker, Über Flachslygin und einige Derivate, Cellulosechem. 5, 26—30 [1924]. — G. W. Rigby, Die Konstitution der Flachszellulose, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3364 [1928].

(8) J. Weiß, Zur Frage der Knüllfähigkeit und Knitterfestigkeit, Ber. Forschgs.-Inst. Sorau 1, Heft 5 [1931]. — D. R. P. 499 818 (Tootal Broadhurst Comp.).

(9) W. Kind, Das Bleichen der Pflanzenfasern, Berlin 1932. — R. Kling, Über das Bleichen von Leinengarn mit Chlorlaugen, Spinner u. Weber 51, 16—24, Nr. 9, u. 7—10, Nr. 22 [1933]. — W. Kind, Das Korte-Bastfaser-Bleichverfahren, Dtsch. Leinen-ind. 49, 289 [1931]. — H. Bauch, Die Bedeutung der Chloraminbildung beim Bleichen, Leipz. Monatsschr. f. Textilind. 43, 484 [1928].

(10) Einige aus dem Institut hervorgegangene, hier einschlägige Arbeiten: Dtsch. Wäscherei-Ztg. 35, 578, 590 [1933]. — J. Weiß, Zur Frage der Wäscheschäden, insbesondere an Leinengeweben, Ber. Forschgs.-Inst. Sorau 1, Heft 2 [1931]. — W. Kind, Scharfe Wäsche, ebenda 2, Heft 8 [1932]. — Madlung, Über den Nachweis von Säurespuren auf Leinen, ebenda 2, Heft 8 [1932]. — G. Neumann, Über die Einwirkung von ein-trocknendem Wasserstoffperoxyd auf Gewebe, ebenda 3, Heft 9 [1933].

Über einige azeotrope Gemische im System Chlorwasserstoff—Wasser—Chlorbenzol—Phenol.

Von Dr. W. PRAHL und Dr. W. MATTHES.

(Eingeg. 24. Oktober 1933.)

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Bei dem modernsten Verfahren der synthetischen Herstellung von Phenol, der Hydrolyse des Chlorbenzols im Dampfzustand über Katalysatoren, besteht die Aufgabe, die Reaktionsprodukte Chlorwasserstoff und Phenol von dem im großen Überschuß angewandten Chlorbenzol und Wasser in wirtschaftlicher Art abzutrennen.

Es ist vorgeschlagen worden^{1, 2)}, diese Aufgabe durch fraktionierte Kondensation der aus dem Kontaktöfen kommenden Dämpfe in einer Kolonne zu lösen, wobei Gebrauch gemacht wird von der Bildung verschiedener azeotroper Gemische von verschiedenem Siedepunkt.

Da die Literaturangaben über die in dem vorliegenden System Chlorwasserstoff—Wasser—Chlorbenzol—Phenol möglichen azeotropen Gemische ziemlich unvollständig sind, wurden einige Versuche unternommen, um die Siedepunkte und die Zusammensetzung der in diesem System möglichen azeotropen Gemische mit für technische Zwecke ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Es sei ausdrücklich erwähnt, daß mit den im folgenden beschriebenen Versuchen keine Präzisionsmessungen beabsichtigt waren. Es erschien deswegen z. B. zulässig, die Änderung der Zusammensetzung der azeotropen Gemische mit der Änderung des Barometerstandes, die damit verknüpfte Änderung des Siedepunktes usw., nicht zu berücksichtigen.

1. Binäres Gemisch Chlorbenzol-Wasser.

Für dieses Gemisch wurde von Young⁴⁾ der Siedepunkt bei 760 mm mit 90,2°, die Zusammensetzung mit 71,6% Chlorbenzol bestimmt. Durch unsere Beobachtungen werden diese Werte im wesentlichen bestätigt.

2. Binäres Gemisch Chlorwasserstoff-Wasser.

Nach Roscoe⁴⁾ enthält das konstant siedende Gemisch 20,24% Chlorwasserstoff. Der Siedepunkt liegt bei 110°.

3. Binäres Gemisch Wasser-Phenol.

Nach Schreinemakers⁵⁾ enthält

die unter 127 mm bei 56,3° siedende Mischung 5,5% Phenol,
 „ „ 294 „ „ 75,0° „ „ 7,2% „
 „ „ 531 „ „ 90,0° „ „ 8,29% „

¹⁾ Franz. Pat. 720 720.

²⁾ Franz. Pat. 730 462.

³⁾ Young, „Distillation Principles and Processes“ 1922, 41 u. 77.

⁴⁾ LIEBIGS Ann. 116, 213 [1860].

⁵⁾ Ph. Ch. 35, 465 [1900].

Bestimmungen bei Normaldruck scheinen nicht vorzuliegen. Es findet sich zwar eine Angabe von Rechenberg⁶⁾, wonach der Siedepunkt 98,6° und der Phenolgehalt 20,9% sein sollen. Diese Zahlen sind aber anscheinend ohne Rücksicht auf die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten rein theoretisch berechnet. Es wurden daher die Zusammensetzung und der Siedepunkt des azeotropen Phenol-Wasser-Gemisches neu bestimmt (s. Tab. 1, 2 und 3).

Die Bestimmung wurde in der Art ausgeführt, daß durch Versuche eine Mischung ermittelt wurde, deren Zusammensetzung der der azeotropen Mischung möglichst nahe lag, so daß das Destillat aus dieser Mischung mit genügender Genauigkeit als die azeotrope Mischung angesehen werden konnte. Es wurden jeweils 250 cm³ eines Gemisches von bekannter Zusammensetzung aus einem 500-cm³-Kolben durch eine mit Gläseringen gefüllte Kolonne von 35 cm Höhe destilliert. Oberhalb der Kolonne wurde die Temperatur durch ein in 1/10° geteiltes Thermometer bestimmt, das vor und nach dem Versuch durch Destillation von Wasser in dem gleichen Apparat geeicht wurde. Es wurden jeweils 25 cm³ Destillat aufgefangen, die für die vorläufigen Bestimmungen gemessen, für die endgültigen gewogen wurden und in denen das Phenol durch Titration nach Koppeschaar bestimmt wurde.

Aus dem Vergleich der Werte von Tabelle 2 und 3 ist zu schließen, daß das bei 760 mm konstant siedende Phenol-Wasser-Gemisch 9,21% Phenol enthält.

Der Siedepunkt dieses Gemisches wurde wie folgt geschätzt:

Das benutzte Thermometer zeigte, als in dem gleichen Apparat destilliertes Wasser bei 760,5 mm destilliert wurde, 99,88°. Die Siedepunkterhöhung des Wassers wurde berechnet nach der Formel:

$$\Delta = 0,0001 (760 - p) (273 + t).$$

Der wahre Siedepunkt des Wassers bei 760,5 mm ist demnach 100,02°. Das Thermometer zeigte also 0,14° zu niedrig. Bei dem Versuch in Tabelle 2 blieb das Thermometer längere Zeit bei 99,48° konstant. Die wirkliche Temperatur war also 99,62°. Bei dem Versuch in Tabelle 3 bleibt die Temperatur 99,25° bei 756,5 mm. Nach obiger Formel berechnet sich als Korrektion für den Druck 0,13°, für das Thermometer 0,14°, so daß als Siedepunkt bei 760 mm 99,52° gefunden wurden. Als wirklichen Siedepunkt wird man also 99,57° annehmen können.

⁶⁾ C. v. Rechenberg, „Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis“, S. 390 (L. Staakmann, Leipzig 1923).

Tabelle 1.

Barometerstand 760,5 mm. Eingewogen 25,0 g Phenol + 225,0 g Wasser. Gehalt der Mischung 10,0% Phenol.

Destillatmenge cm ³	Temperatur °C, uncorr.	Gewicht der Fraktion g	Phenolgehalt der Fraktion g	%
0	98,9	—	—	—
25	99,59	—	2,16	8,64
50	99,60	—	2,28	9,12
75	99,61	—	2,37	9,48
100	99,61	—	2,35	9,30
125	99,61	25,143	2,37	9,42
150	99,61	—	2,32	9,28
175	99,62	—	2,32	9,28
200	99,61	—	2,33	9,32

Tabelle 2.

Barometerstand 760,0 mm. Eingewogen 22,5 g Phenol + 227,5 g Wasser. Gehalt der Mischung 9,0% Phenol.

Destillatmenge cm ³	Temperatur °C, uncorr.	Gewicht der Fraktion g	Phenolgehalt der Fraktion g	%
0	99,20	—	—	—
25	99,48	—	2,29	9,16
50	99,48	—	2,28	9,12
75	99,48	—	2,29	9,16
100	99,47	25,097	2,310	9,20
125	99,47	25,075	2,310	9,21
150	99,47	25,064	2,308	9,17
175	99,46	25,087	2,308	9,16
200	99,45	—	2,26	9,04

Tabelle 3.

Barometerstand 756,5 mm. Eingewogen 23,25 g Phenol + 226,75 g Wasser. Gehalt der Mischung 9,3% Phenol.

Destillatmenge cm ³	Temperatur °C	Gewicht der Fraktion g	Phenol g	%
0	99,10	—	—	—
25	99,22	—	2,308	9,23
50	99,24	25,073	2,315	9,23
75	99,24	25,017	2,308	9,23
100	99,23	25,051	2,308	9,21
125	99,24	25,085	2,308	9,20
150	99,26	25,042	2,308	9,22
175	99,28	25,010	2,308	9,23
200	99,27	25,078	2,295	9,20

4. Ternäres Gemisch Chlorwasserstoff-Wasser-Chlorbenzol.

Literaturangaben über dieses Gemisch wurden nicht gefunden. Die Bestimmungen (s. Tab. 4 und 5) wurden in dem gleichen Apparat ausgeführt. Der Chlorwasserstoff im Destillat wurde durch Titration des Gemisches mit $n/1$ -NaOH, das Chlorbenzol nach Abtrennung im Scheidetrichter durch Wägung bestimmt.

Tabelle 4.

Barometerstand 758,7 mm. Eingewogen: 150,0 g Chlorbenzol, 100,0 g 19,45%ige Salzsäure. Zusammensetzung der Mischung: 60,0% Chlorbenzol, 7,8% Chlorwasserstoff, 32,2% Wasser.

Destillatmenge cm ³	Temperatur °C	Gewicht der Fraktion g	Chlorwasserstoff g	%	Chlorbenzol g	%
0	90,2	—	—	—	—	—
25	94,2	—	0,02	0,07	—	—
50	95,3	—	0,10	0,35	—	—
75	96,0	—	0,55	2,00	—	—
100	96,47	—	1,255	4,56	—	—
125	96,82	27,587	1,435	5,21	20,33	73,7
150	96,84	27,490	1,430	5,21	20,56	74,8
175	96,83	27,570	1,42	5,17	20,41	74,2
200	108,4	—	4,63	16,8	—	—

Tabelle 5.

Barometerstand 756,1 mm. Eingewogen: 185,0 g Chlorbenzol, 65,0 g 20,1%ige Salzsäure. Zusammensetzung der Mischung: 74,0% Chlorbenzol, 5,22% Chlorwasserstoff, 20,78% Wasser.

Destillatmenge cm ³	Temperatur °C	Gewicht der Fraktion g	Chlorwasserstoff g	%	Chlorbenzol g	%
0	96,3	—	—	—	—	—
25	96,48	—	—	—	—	—
50	96,62	27,56	1,305	4,56	20,38	74,0
75	96,63	27,66	1,390	4,85	20,46	74,0
100	96,63	27,65	1,452	5,25	20,52	74,2
125	96,64	27,64	1,479	5,35	20,68	74,9
150	96,65	29,45	1,550	5,27	21,89	74,4
175	96,65	27,63	1,445	5,23	20,62	74,7
200	96,65	27,65	1,420	5,14	20,68	74,8

Der Siedepunkt ergibt sich durch Addition von 0,14° Barometer- und 0,14° Thermometerkorrektion zu 96,9°. Die Zusammensetzung ist 5,3% Chlorwasserstoff, 20,2% Wasser, 74,5% Chlorbenzol.

5. Ternäres Gemisch Chlorwasserstoff-Wasser-Phenol.

Literaturangaben über dieses Gemisch wurden nicht gefunden. Die Versuchsergebnisse sind in den Tab. 6 und 7 angegeben.

Tabelle 6.

Barometerstand 756,5 mm. Eingewogen: 37,5 g Phenol, 212,5 g 16,85%ige Salzsäure. Zusammensetzung der Mischung: 15,0% Phenol, 14,3% Chlorwasserstoff und 70,7% Wasser.

Destillatmenge cm ³	Temperatur °C	Gewicht der Fraktion g	Chlorwasserstoff g	%	Phenol g	%
0	—	—	—	—	—	—
25	105,90	—	0,043	0,17	2,85	11,4
50	106,78	—	2,31	8,9	5,12	19,7
75	106,92	—	3,51	13,0	5,19	19,2
100	107,00	—	4,01	14,8	5,22	19,2
125	107,00	27,241	4,22	15,5	5,30	19,4
150	107,00	27,202	4,26	15,6	5,30	19,5
175	107,65	28,573	4,50	15,7	5,52	19,3
200	107,82	27,195	5,12	18,8	1,49	5,4

Tabelle 7.

Barometerstand 757,7 mm. Eingewogen: 48,7 g Phenol, 201,3 g 19,45%ige Salzsäure. Zusammensetzung der Mischung: 19,5% Phenol, 15,6% Chlorwasserstoff und 64,9% Wasser.

Destillatmenge cm ³	Temperatur °C	Gewicht der Fraktion g	Chlorwasserstoff g	%	Phenol g	%
0	106,6	—	—	—	—	—
25	107,08	—	4,22	15,4	5,28	19,4
50	107,10	27,258	4,30	15,8	5,28	19,4
75	107,11	27,232	4,32	15,8	5,28	19,5
100	107,10	27,246	4,32	15,8	5,28	19,4
125	107,10	27,226	4,32	15,8	5,28	19,4
150	107,10	27,276	4,33	15,8	5,28	19,4
175	107,10	27,249	4,32	15,8	5,28	19,4
200	107,10	27,251	4,30	15,8	5,28	19,4

Der Siedepunkt dieses Gemisches ergibt sich durch Addition der Druckkorrektion von 0,09° und der Thermometerkorrektion von 0,14° zu 107,33°. Die Zusammensetzung ist 15,8% Chlorwasserstoff, 64,8% Wasser, 19,4% Phenol.

Außer den fünf angeführten scheinen keine weiteren azeotropen Gemische im System Chlorwasserstoff-Wasser-Chlorbenzol-Phenol zu existieren.

In folgender Tabelle sind die in diesem System enthaltenen Stoffe bzw. konstant siedenden Stoffgemische mit ihrer Zusammensetzung und ihren Siedepunkten bei Normaldruck in der Reihenfolge der Siedepunkte geordnet angegeben.

Tabelle 8.

	Chlor-wasserstoff	Wasser	Chlor-benzol	Phenol	
	%	%	%	%	
1.	100	—	—	—	— 85°
2.	—	28,4	71,6	—	+ 90,2°
3.	5,3	20,2	74,5	—	96,9°
4.	—	90,8	—	9,2	99,6°
5.	—	100	—	—	100°
6.	15,8	64,8	—	19,4	107,3°
7.	20,3	79,7	—	—	110°
8.	—	—	100	—	132°
9.	—	—	—	100	181°

Selbstverständlich treten bei einem Gemisch von gegebener Zusammensetzung niemals alle diese Stoffe bzw. konstant siedenden Stoffgemische gleichzeitig auf. Welche von ihnen auftreten, hängt von der Zusammensetzung des Gemisches, insbesondere von seinem Wassergehalt ab.

Wenn ein solches Gemisch durch eine Kolonne hindurchgeführt wird, so wird es in zwei Teile zerlegt, von denen der eine unten flüssig aus der Kolonne abläuft, während der andere dampfförmig oben aus der Kolonne austritt. (Von der Möglichkeit, Fraktionen aus Zwischenböden abzuziehen, wird dabei abgesehen, da eine Kolonne mit Zwischenböden als eine Zusammensetzung aus mehreren hintereinander geschalteten Kolonnen anzusehen ist.) Aus welchen Bestandteilen diese beiden Teile bestehen, hängt — eine theoretische Wirksamkeit der Kolonne vorausgesetzt — ab von der Zusammensetzung des Gemisches und der Menge des im Dephlegmator erzeugten Kondensats. Durch Veränderung eines oder beider dieser Faktoren kann die Trennung an eine beliebige Stelle in der oben angeführten Reihe der Siedepunkte verlegt werden.

Es läßt sich also an einer beliebigen Stelle in der obigen Reihe eine Trennungslinie ziehen, so daß alle darunter liegenden Stoffe im Ablauf unten, alle darüber liegenden im Dampf aus der Kolonne oben erscheinen. Es lassen sich demnach durch Kombination der verschiedensten Zusammensetzungen und der verschiedenen Kühlung theoretisch sehr viele Möglichkeiten zur Zerlegung der Mischung denken. Praktisch kommen, da die Zusammensetzung des Gemisches einerseits durch die chemische Reaktion, andererseits durch praktische Erwägungen in bestimmten Grenzen festgelegt ist, nur zwei dieser Möglichkeiten in Betracht. Diese beiden Möglichkeiten sind in zwei französischen Patenten vorgeschlagen.

A. Patent 720 720: Das Gemisch wird nach dem Austritt aus dem Kontaktöfen durch Zusatz von Wasser auf eine solche Zusammensetzung eingereguliert, daß genügend Wasser vorhanden ist, um mit dem Chlorwasserstoff, mit dem Phenol und dem Chlorbenzol konstant siedende Gemische zu bilden; die im Gemisch vorhandenen Stoffe bzw. konstant siedenden Gemische sind dann den Siedepunkten nach geordnet:

1. Binäres Gemisch Chlorbenzol-Wasser . . . Siedepunkt 90,2°
2. Binäres Gemisch Phenol-Wasser . . . „ 99,57°
- (3. Evtl. Wasser „ 100°)
4. Binäres Gemisch Chlorwasserstoff-Wasser „ 110°

Dieses Gemisch wird in eine Kolonne geleitet und die Kühlung so eingestellt, daß die Trennung zwischen 1 und 2 erfolgt, so daß also alles Phenol und alle Salzsäure in Form ihrer azeotropen Gemische unten aus der Kolonne ablaufen, während das Chlorbenzol als konstant siedendes Gemisch mit dem Wasser dampfförmig oben austritt.

Bei dieser Arbeitsweise erhält man die Salzsäure in etwa 4%iger und das Phenol in etwa 10%iger Lösung.

B. Im Patent 730 462 wird von der bisher nicht bekannten Bildung des ternären Gemisches Chlorwasserstoff-Wasser-Phenol Gebrauch gemacht. Es beruht auf der Beobachtung, daß, wenn nur soviel Wasser im Gemisch vorhanden ist, wie zur Bildung des binären Gemisches Wasser-Chlorbenzol, des ternären Gemisches Chlorwasserstoff-Wasser-Phenol und des binären Gemisches Chlorwasserstoff-Wasser erforderlich ist, sich das zwischen dem Gemisch Wasser-Chlorbenzol und den höher siedenden Gemischen zu erwartende binäre Gemisch Phenol-Wasser nicht bildet, sondern daß an dessen Stelle das ternäre Gemisch Chlorwasserstoff-Wasser-Phenol tritt. Demgemäß wird bei diesem Vorschlag die Zusammensetzung des Gemisches so eingestellt, daß nur soviel Wasser vorhanden ist, um mit dem Chlorbenzol das binäre und mit dem Chlorwasserstoff-Phenol das ternäre Gemisch zu bilden (nach den Betriebsverhältnissen wird praktisch immer Phenol im Überschuß über das ternäre Gemisch vorhanden sein).

Die in dem Gemisch vorhandenen Stoffe bzw. konstant siedenden Gemische sind dann den Siedepunkten nach geordnet:

1. Binäres Gemisch Chlorbenzol-Wasser . . . Siedepunkt 90,2°
2. Ternäres Gemisch
Chlorwasserstoff-Wasser-Phenol . . . „ 107,3°
3. Phenol „ 181°

Die Kühlung im Dephlegmator der Kolonne wird bei diesem Verfahren so eingestellt, daß die Trennung zwischen 1 und 2 erfolgt. Man gewinnt in diesem Falle die Salzsäure in der Stärke des ternären Gemisches, d. h. etwa 19%ig, während das Phenol, da es in Salzsäure dieser Konzentration bei niedriger Temperatur nur wenig löslich ist, fast vollständig in ungelöster Form auf der Salzsäure schwimmend gewonnen wird.

Die Zusammensetzung der aus der Kolonne austretenden Dämpfe ist bei beiden Verfahren die gleiche. Die Zusammensetzung der unten aus der Kolonne austretenden Flüssigkeit, die den Chlorwasserstoff und das Phenol enthält, ist bei Verfahren B infolge der weitaus höheren Konzentration der zu gewinnenden Stoffe technisch wesentlich vorteilhafter als die des Verfahrens A.

Beide Verfahren kranken aber an dem Übelstand, daß, um die Abscheidung der Reaktionsprodukte auf die beschriebene Art zu erzielen, eine verhältnismäßig genau innezuhaltende Zusammensetzung der Dampfmischung Voraussetzung ist. Es ist interessant, festzustellen, daß vermutlich aus diesem Grunde die beiden Verfahren sich bisher nicht haben technisch durchsetzen können, sondern daß das einzige Verfahren der Abtrennung der Reaktionsprodukte bei der Hydrolyse des Chlorbenzols zu Phenol, das unseres Wissens praktisch ausgeführt wird, ganz auf die durch die Bildung von azeotropen Gemischen gegebenen Möglichkeiten verzichtet und statt dessen die Abtrennung der Reaktionsprodukte auf ihre Löslichkeit in Wasser gründet, indem bei diesem Verfahren die durch Überhitzer, Kontaktöfen, Wärmeaus tauscher usw. zirkulierenden Dämpfe einfach in zwei aufeinanderfolgenden Kolonnen mit Wasser gewaschen werden. Das Wasser löst hierbei die Reaktionsprodukte Chlorwasserstoff und Phenol heraus, ohne die Zusammensetzung des Dampfgemisches zu verändern. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens ist der, daß das Dampfgemisch nicht von der Zusammensetzung irgendwelcher azeotropen Gemische abhängig ist, sondern jede beliebige Zusammensetzung, insbesondere also auch die für die Reaktion über dem Kontakt günstigste, haben kann.