

Zur Frage der Bleichwirkung von Aktiverden auf Mineralöle.

Von Dr. GEORG R. SCHULTZE.

(Eingeg. 18. Oktober 1935.)

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

Einleitung.

Bleicherden kommen in der Petroleumindustrie in großem Maßstabe hauptsächlich nach zwei Verfahren zur Anwendung. Im Perkulationsverfahren durchsetzt das (relativ leichte) Öl unter dem Einfluß der Schwere das ortsfeste Adsorptionsmittel; im Mischverfahren wird das (schwere) Öl mit der feingemahlenen Erde gemischt und nach kürzerem oder längerem Agitieren („Contact“) bei erhöhten Temperaturen meist mit Hilfe besonderer Filterpressen von der als Filterkuchen hinterbleibenden Erde getrennt¹⁾. Die Regeneration der grobkörnigen „Perkulationstone“ durch Zerstörung oder Herauslösen des adsorbierten organischen Materials bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Anders verhalten sich die feinen „Mischtone“. Ihre Reaktivierung gelingt zwar mit Solvenzien, besonders Benzol-Alkohol-Gemischen²⁾, ist indessen kostspielig durch die hartnäckige Resorption des Solvens im Ton. Die Wiederbelebung durch Abbrennen des Adsorptivs ist billig und einfach, führt jedoch zu hohen Verlusten an Bleichkraft.

Nun zeigt sich, daß einerseits hohe Temperaturen zur Entfernung der Ölsubstanz, andererseits niedrige Temperaturen zur Schonung der Bleichkraft erforderlich sind. Die „möglichst schonende“ Wärmebehandlung gehört zwar seit langem zu den Forderungen der Praxis, doch herrscht fast völlige Unklarheit über die Hitzebeständigkeit der Bleichwirkung solcher Erden. Nur über diesen Teil der Arbeit soll hier berichtet werden³⁾.

Versuchsmethodik.

Zur Untersuchung kamen drei mit Säuren vorbehandelte Edelerden, eine deutschen Ursprungs (Erde A), zwei amerikanischer Herkunft (Erden B und C). Je eine größere Menge wurde in lieferfrischem Zustande als Bezugsmaterial (100% Aktivität) für die Bewertung der nachbehandelten Proben aufbewahrt. Eine besondere Versuchsreihe diente dem Vergleich der Erden untereinander; hierbei galt die aktivste (Erde A) als Bezugsobjekt. Die Aktivität wurde an einem schweren, mit Säure vorraffinierten Zylinderöl (Ursprung: Midcontinent, Ranger Crude) ausgewertet. Seine Wahl geschah nach dem Gesichtspunkt, die Wirksamkeit mit einem hochmolekularen Öl zu prüfen, das an die Reaktivierung der Erden die schwersten Anforderungen stellte. Die erzielte Bleichwirkung wurde mit Hilfe eines neuartigen photoelektrischen Colorimeters gemessen, das gegenüber den früher üblichen, unzuverlässigen Farbskalen von *Duboscq Lovibond* usw. wesentliche Vorteile⁴⁾ besaß. Es wurde auf „gleiche Leistung“ colorimetriert, d. h. durch graphische Interpolation aus drei Messungen mit verschiedenen Bleicherdenmengen diejenige Gewichtsmenge *b* bestimmt, die den

gleichen Farbton hervorrief wie die Standardmenge *a* der Bezugserde. Waren z. B. *b* = 7 g einer behandelten Probe der Erde A nötig, um — cet. par — den gleichen Bleicheffekt wie *a* = 3,5 g der lieferungsfreschen Erde A zu bewirken, so galt die Probe als halb so aktiv. Der Quotient $X = 100a/b$ maß die Bleichwirkung in Prozent. Die Bezugnahme auf gleiche Leistung ist umständlicher als die Bezugnahme auf gleiche Mengen, führt aber zu einwandfreieren Ergebnissen, wie schon *Spörry*⁵⁾ hervorhebt.

Glühverlust und Temperatur.

Bild 1 bringt den Wasserverlust der drei Erden als Funktion der Temperatur. Außerdem sind die aus den Daten von *U. Hofmann* und Mitarbeitern⁶⁾ errechneten Entquellungskurven des Montmorillonits und

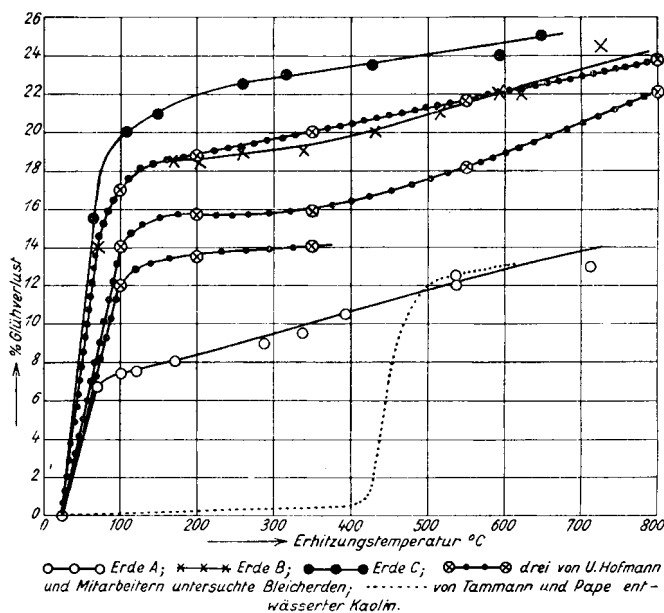


Abb. 1.
Entwässerungskurven von 6 Bleicherden und 1 inaktiven Ton.

zweier Bentonite wiedergegeben. Die große Ähnlichkeit ist ersichtlich. Die Entwässerung der Mineralien mit Bleichwirkung steht in schroffem Gegensatz zur Dehydratisierung des Kaolins, also einer nicht bleichenden Erde⁷⁾. *Hofmann, Endell* u. *Wilm* haben in einer Reihe neuerer Arbeiten die Kristallstruktur des Montmorillonits und seine Identität mit dem Tonmaterial fast aller Bleicherden an mehr als 50 Beispielen sichergestellt⁸⁾.

Aus den scharfen Umbiegungen sämtlicher Entwässerungskurven zwischen 100 und 120° läßt sich auf eine 10 bis 20 mal größere Aktivierungswärme des Entwässerungsvorganges oberhalb der genannten Temperatur schließen. Die dem Wasserverlust zugrunde liegenden Vorgänge sind also oberhalb und unterhalb des erwähnten Temperaturgebiets sicher verschiedener Natur.

¹⁾ Zweck und Sinn dieser Raffinationsmethoden ist z. B. eingehend beschrieben in dem Buche von *V. A. Kalichevsky* und *B. A. Stagner*: *Chemical Refining of Petroleum*. Amer. Chem. Soc. Monograph No. 63. New York 1933.

²⁾ *L. Gurwitsch*: D. R. P. 427805 vom 4. 10. 1924. Dabei wirkt der polare Alkohol benetzend und verdrängend, das Benzol lösend und fortführend.

³⁾ Die Arbeit wurde im Jahre 1933 im Forschungslaboratorium der Socony-Vacuum Company in Paulsboro, N. J. (U. S. A.) ausgeführt. Es sei mir gestattet, insbesondere den Herren Doktoren *P. D. Weld*, *B. D. Story* und *V. A. Kalichevsky* meinen Dank für ihr lebenswürdiges Entgegenkommen abzustatten, sowie für die Erlaubnis, einen Teil des experimentellen Materials zu veröffentlichen.

⁴⁾ *B. W. Story* u. *V. A. Kalichevsky*, *Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit.* **5**, 214 [1933].

⁵⁾ *Chemiker-Ztg.* **47**, 204 [1923].

⁶⁾ *Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **86**, 346 [1933].

⁷⁾ *Tammann* u. *Pape*, *Z. anorg. allg. Chem.* **127**, 45 [1923].

⁸⁾ *Hofmann* u. Mitarb., *Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.), a. a. O.; diese Zeitschr., **47**, 541 [1934] u. **48**, 188 [1935]; *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **41**, 469 [1935]; *Kolloid-Z.* **69**, 351 [1934].

Glühverlust und Entfärbungskraft.

Alle drei untersuchten Tone lassen den Zusammenhang (oder vorsichtiger ausgedrückt: die Parallelität) zwischen ihrem Glühverlust und ihrer Entfärbungskraft erkennen. Bild 2 zeigt die Bleichwirkung als Funktion der Erhitzungstemperatur, Bild 3 als Funktion des Wassergehaltes. Trocknen bei 100 bis 120° ist nachteilig für die Bleichkraft der Erde A, vorteilhaft für die Erden B und C. Damit bestätigen sich

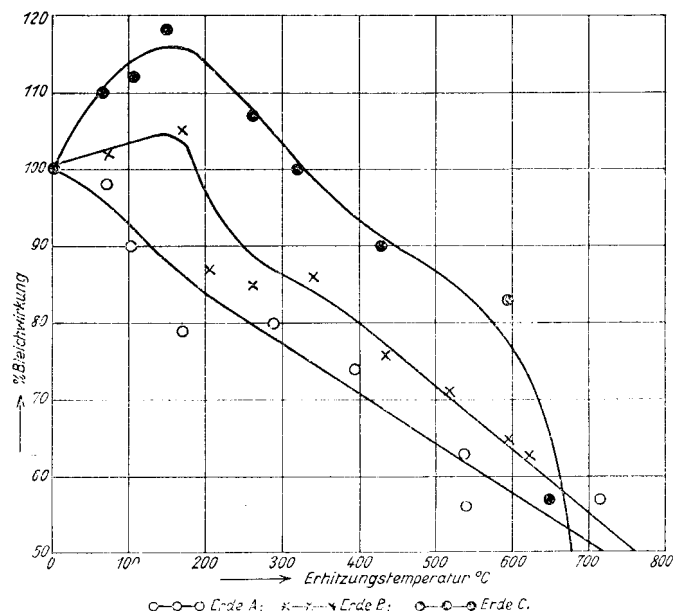


Abb. 2.

Abhängigkeit der Bleichkraft von der Temperatur der Trocknung.

die seit langem in der Literatur wiederstreitenden Angaben über die Wirkung des Erhitzens⁹⁾ in beiderlei Sinn. In jedem Fall ist demnach zu entscheiden, ob eine Reduktion auf „Trockenbasis“ (etwa 100°) statthaft ist oder nicht. Richtiger ist, eine Bleicherde bei irgendwelchen Veränderungen in Prozenten ihrer einmal experimentell festgestellten maximalen Bleichkraft zu bewerten. Die große praktische Wichtigkeit dieser Erkenntnis liegt auf der Hand: Bleicherden werden nach Gewicht eingekauft; von diesem Gesichtspunkte aus bedenke man, daß die Erden B und C rund $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes an nutzloser Feuchtigkeit (Ballast) enthalten, jedenfalls bei ihrer Bewertung an dem von uns benutzten Öle. Unterschiede je nach der Natur des zu bleichenden Öles¹⁰⁾ sind immerhin möglich.

Der Verlauf der Kurven der Abb. 2 und 3 schließt Sinterung als Grund der Erlahmung aus. Es ist unmöglich, die Abnahme der Aktivität bei so niedrigen Temperaturen wie 200 bis 350° auf Sinterung zurückzuführen. Der kontinuierliche Charakter der Kurven ist aber bei höheren Temperaturen der gleiche (Ausnahme vielleicht Erde C; siehe Abb. 2). Sinterung findet also nicht statt in den Temperaturgebieten, die für die Reaktivierung gebrauchter Tone im allgemeinen in Frage kommen.

Reaktivierung gebrauchter Tone.

Für die Reaktivierung eines gebrauchten Aktivtones ist folgender Gesichtspunkt von Wichtigkeit: alle Bleicherden enthalten eine bestimmte Menge Wasser, die für die Bleichkraft von entscheidender Bedeutung ist. Ein großer Teil davon entweicht bei Temperaturen, die niedriger sind als die zu einer Reaktivierung benötigten (etwa 550°). Erden dieser Art können also niemals durch Abbrennen des adsorbierten Materials bis zu ihrer ursprünglichen Bleichkraft reaktiviert werden.

⁹⁾ Neumann u. Kober, diese Ztschr. 40, 337 [1927].

¹⁰⁾ Neumann u. Kober, a. a. O.

Es wäre indessen falsch, wollte man etwa aus der Abb. 3 den Optimalwert ablesen, bis zu dem die gebrauchte Erde durch Brennen reaktiviert werden kann. Das Problem der Regeneration ist reaktionskinetisch zu behandeln. Diese Tatsache ist bisher nirgends beachtet worden; sie ist aber für die Praxis der Regenerierung von ausschlaggebender Bedeutung. Es finden nämlich zwei Reaktionen gleichzeitig statt, die Dehydratation der Erde und die Oxydation der anhaftenden Ölschubstanz. Die erste Reaktion ist nachteilig, die zweite erwünscht. Beide werden durch Temperaturerhöhung beschleunigt, aber in verschiedenem Maße. So kann man durch sorgfältige Abwägung des Zeit- und Temperaturfaktors zu beträchtlich besseren Reaktivierungswerten kommen als zu den bei langer Erhitzungsdauer erreichten Gleichgewichtswerten der Abb. 3, die für wiederholte Reaktivierungen einigermaßen charakteristisch sind. Niemals aber läßt sich der ursprüngliche Wert der Bleichwirkung beim Brennen erreichen, es sei denn, daß es einen aktiven Ton gäbe, für den die maximale Aktivität erst im Temperaturgebiet des Brennens abfällt.

Wohl aber läßt sich aus dem mehr oder minder schroffen Absinken der Bleichwirkung bei der Entwässerung der Erden ein angenäherter Schluß auf die relative Leichtigkeit ziehen, mit der sich die Reaktivierung nach der Verwendung durchführen läßt. Eine Erde, die auf die geringsten Änderungen ihres Wassergehaltes mit so starkem Abfall ihrer Aktivität anspricht wie die Bleicherde C (siehe Abb. 3), wird sich schwerer zu guten Durchschnittswerten reaktivieren lassen als die Erden A und B. Das hat sich völlig in Großversuchen bestätigt, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

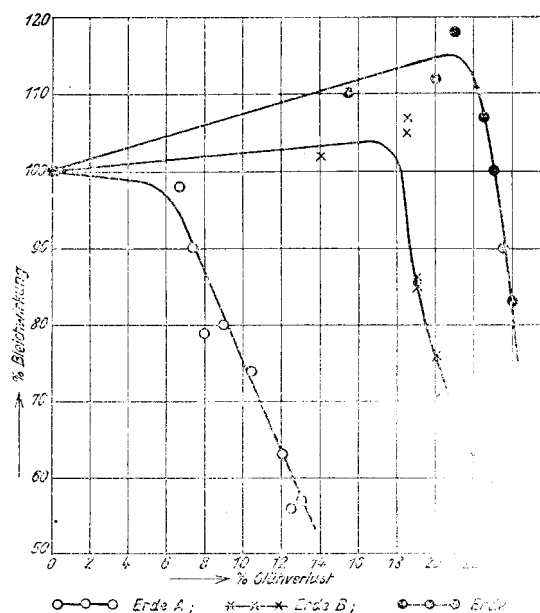


Abb. 3.

Beziehung zwischen Bleichkraft und Wasserverlust beim Glühen.

Wiederwässerung.

Bei der Wichtigkeit des Wassergehaltes für die Bleichwirkung war die Wiederwässerung der Erden zu untersuchen. Proben, denen die volle Menge des beim Erhitzen entwichenen Wassers wieder zugesetzt worden war, wurden in gasdichten Gefäßen bei 25° durchschnittlich zwei Monate lang aufbewahrt. Die Auswertung vor und nach der Wässerung ergab, daß die ursprüngliche (d. h. die vor dem Erhitzen gefundene) Bleichwirkung nur bei den Proben sicher wieder hergestellt war, die nicht wesentlich über die Kricktemperatur der Abb. 1 erhitzt worden waren. Oberhalb von 150° schwankten die Ergebnisse etwas. Die in einzelnen Fällen gefundene Belebung wurde Versuchsfehlern zugeschrieben. Demnach ist die Aktivität unterhalb der maximalen Akti-

vierungstemperatur reversibel, oberhalb im wesentlichen irreversibel mit dem Wassergehalt der Erde verknüpft.

Es liegt nahe, nach einem Zusammenhang zwischen Aktivität und der von U. Hofmann (a. a. O.) entdeckten Beziehung von Quellvorgang zu dem Abstand der Schichtpakete zu suchen. Die Hofmannsche Quellung erfolgt reversibel bis zu 550°. Die (0,0,1)-Interferenzen des Röntgenbildes ändern sich in dem Gebiete der stärksten Entwässerung auch am stärksten¹¹⁾, während bei uns die Abnahme der Bleichkraft sehr plötzlich dort einsetzt, wo die Wasserabgabe abrupt nachläßt. Die beiden reinsten und am eingehendsten von Hofmann untersuchten Mineralien zeigen bei 100° eine Abweichung von fast 1 Å von dem für einen knickfrei verlaufenden Kurvenzug erwarteten Bilde. Danach ist also die gesuchte Beziehung zwar sicher vorhanden, aber nicht ohne weiteres ersichtlich. Weitere Experimente unter streng vergleichbaren¹²⁾ Verhältnissen sind nötig.

Man muß nach unseren Versuchen annehmen, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur das Wasser rein desorptiv entbunden wird; oberhalb dieser Temperatur erfolgt bei der Wasserentziehung ein Eingriff in die Struktur des Minerals. Das adsorptive Wasser wird durch physikalische Kräfte, das konstitutive Wasser durch mindestens 10mal größere chemische Kräfte zurückgehalten. Ersteres hat wenig oder gar keinen Einfluß auf die Bleichwirkung der Erden, letzteres steht in naher Beziehung zur Entfärbungskraft. Ersteres ist reversibel, letzteres irreversibel gebunden.

Die Experimente.

Zum Trocknen und Brennen der Erden, von denen große Mengen zur Verfügung standen, diente ein rotierender Ofen aus Monelmetall mit besonderen Innenlamellen zur Erhöhung der Durchmischung. Durch die Achsen der von außen maximal mit 4 kW beheizbaren Trommel gingen die Zuführungen für die gut getrocknete Ventilationsluft. Staubverluste konnten durch besondere Drahtnetzfilter vermieden werden; sie wurden, wenn sie vorkamen, besonders berücksichtigt. Je nach der Temperatur wurde 2 bis 8 h getrocknet. Unterhalb von 175° wurden die Erden in einem besonderen Trockenschrank unter ständiger Lüftung und zeitweiliger Agitation über Perioden bis zu zwei Wochen erhitzt.

Zur Bleichung wurde das Öl für jede Aktivitätsbestimmung in drei Einzelversuchen mit 4,5, 7,5 und 10 Gew.-% der Erde durch einen elektrischen Rührer gemischt, in einer Dampf-atmosphäre schnell auf $343 \pm 3^\circ$ (650° F) erhitzt und 5 min lang konstant gehalten. Die Bedingungen wurden peinlich innegehalten, da die Bleichwirkung stark temperatur- und zeitabhängig ist. Abfiltriert wurde bei 230°. Die Arbeitsweise gilt in Einzelheiten der von Kalichevsky und Ramsay¹³⁾.

Die Methode der colorimetrischen Auswertung ist von Story und Kalichevsky beschrieben worden. Die auf diese Art erhaltenen Farbwerte trägt man für jede Probe als Funktion der drei Prozentsätze auf und interpoliert auf dieselbe Aufhellung, die mit einem bestimmten Prozentsatz (4,5%) der Bezugs Erde erhalten wurde. Gilt die sogenannte Freundlichsche Adsorptionsgleichung, so ergibt sich eine lineare Beziehung auf ganzlogarithmischem Papier, was die Interpolation erleichtert. Geradlinigkeit wird praktisch immer gefunden. Änderungen in der Bleichkraft der Bezugs erden wurden nicht beobachtet, wohl aber Farbänderungen des benutzten Öles, besonders von Lieferung zu Lieferung. Diese wurden durch häufige Standard-Auswertungen in Rechnung gesetzt. Die Fehlergrenze der Aktivitätsbestimmung war maximal $\pm 3\%$, — ein sehr

¹¹⁾ Siehe Tabelle III der Arbeit Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 86, 346 [1933].

¹²⁾ Unsere Bleicherden waren im Gegensatz zu den Hofmannschen Bentoniten mit Säuren voraktiviert.

¹³⁾ Ind. Engng. Chem. 25, 941 [1933].

Tabelle 1.
Wasserverlust und Bleichwirkung der Erden nach dem Erhitzen.

Erde A			Erde B			Erde C		
Temp.	Glüh-Verlust	Bleichkraft	Temp.	Glüh-Verlust	Bleichkraft	Temp.	Glüh-Verlust	Bleichkraft
°C	%	%	°C	%	%	°C	%	%
25	0,0	100	25	0,0	100	25	0,0	100
70	6,7	98	71	14,0	102	65	15,5	110
102	7,4	90	168	18,5	105	107	20,0	112
121	7,5	—	204	18,5	87	149	21,0	118
171	8,0	79	260	19,0	85	260	22,5	107
288	9,0	80	338	19,0	86	316	23,0	100
338	9,5	—	432	20,0	76	427	23,5	90
394	10,5	74	515	21,0	71	593	24,0	83
538	12,0	63	593	22,0	65	648	25,0	57
538	12,5	56	621	22,0	63	—	—	—
714	13,0	57	726	24,5	53	—	—	—

gutes Ergebnis angesichts der zahlreichen Variablen. Die den Abb. 1 bis 3 zugrunde liegenden Daten bringt Tabelle 1. In Abb. 4 ist an zwei Beispielen die relative Bleichkraft der Bezugs erden untereinander verglichen.

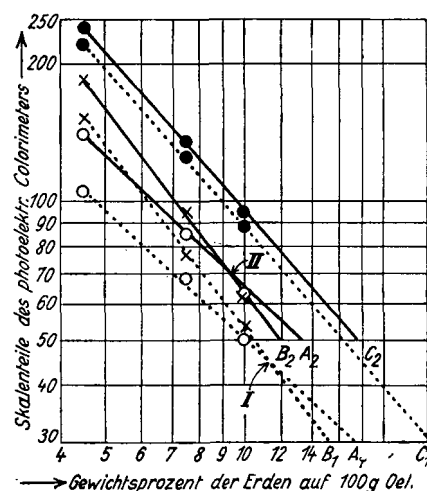


Abb. 4.
Relative Bleichwirkung der Erden A, B und C auf zwei verschiedene Proben (Indices 1 und 2) eines Zylinderöles.

Eine Reihe wichtiger Schlüsse ergibt sich hieraus für die Methodik der Auswertung: Zunächst zeigt sich, daß die sog. Freundlichsche Adsorptionsgleichung anwendbar ist; das Problem der Farbaufhellung von Ölen ist u. E. in der Hauptsache physikalischer Natur, wie schon Parsons 1913 feststellte. Erde A ist den beiden anderen an Bleichkraft weit überlegen. Durch geeignetes Trocknen (Auswertung auf der Basis maximaler Wirksamkeit) kann indessen Erde B, nicht aber Erde C, auf angenähert gleiche Bleichkraft gebracht werden wie Erde A. Bei Anwendung geringer Mengen Bleicherde, wie man sie angesichts ihres Preises und der Ölverluste anstrebt, ist die Erde A besonders bleichkräftig. Man sieht auf Abb. 4, daß die relative Bleichkraft nicht allein vom Abstand, sondern auch von der relativen Neigung der Bleichkurven abhängig ist; dies dürfte zahlreiche Unstimmigkeiten der älteren Literatur erklären. Hier zeigen sich ganz besonders die Vorteile einer Bewertung nach gleicher Leistung gegenüber einer Beurteilung auf der Basis gleicher Mengen (siehe S. 74). Oberhalb von 9,5 Gew.-%, (bzw. 11,4% für Ölprobe 2)¹⁴⁾ wird der Aktivton B wirksamer als A. Im Gebiete der in der Praxis verwendeten Tonmengen ist A um so mehr zu

¹⁴⁾ Die Punkte wurden durch die Bezeichnung I u. II in Abb. 4 hervorgehoben.

bevorzugen, je niedriger der Prozentsatz ist, der zur Anwendung kommen soll. Die prozentuale Menge ist aber von den beiden Größen, dem Farbton des Ausgangs- und des Endproduktes abhängig. Die relative Bleichkraft zweier Erden ist demnach keine Konstante, wie bisher fast allgemein angenommen wurde. Vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2.

Relative Bleichwirkung der drei Erden A, B und C auf zwei verschiedene Lieferungsproben desselben Zylinderöles.

Erde	Farbaufhellung für verschiedene Prozentsätze beigemischter Erde										
	Probe 1						Probe 2				
	4,5 %	7,5 %	10 %	a	b	X*)	4,5 %	7,5 %	10 %	a	b X*)
A	105	68	50	4,5	4,5	100	140	85	63	4,5	4,5 100
B	152	77	54	4,5	5,9	76	185	95	62	4,5	5,5 82
C	220	125	88	4,5	8,6	52	240	135	95	4,5	7,0 64

*) Bedeutung der Symbole a, b, X siehe Text, S. 74.

Zusammenfassung.

1. Die Bleichwirkung von Bleicherden beruht auf physikalisch-chemischen Vorgängen, die sich durch die sogenannte *Freundlichsche* Adsorptionsgleichung beschreiben lassen.

2. Lufttrockne Erden enthalten neben konstitutiv gebundenem auch adsorptiv gebundenes Wasser; beide unterscheiden sich energetisch um eine Zehnerpotenz voneinander. Dieses hat wenig oder gar keinen, jenes einen beträchtlichen Einfluß auf die Bleichwirkung. Dieses ist in bezug auf die Bleichkraft reversibel, jenes irreversibel.

3. Das Bestehen eines Zusammenhanges zwischen Bleichwirkung und der von *U. Hofmann* u. Mitarbeitern entdeckten innermolekularen Änderung des Abstandes der Schichtpakete im Tonmineral der Erden wird vermutet.

4. Die Entfärbungskraft mancher, aber nicht aller Tone wird durch Trocknung bei 100 bis 120° erhöht. Die maximale Bleichwirkung wird für verschiedene Erden bei verschiedenen Temperaturen erreicht und muß von Fall zu Fall ermittelt werden.

5. Eine völlige Reaktivierung durch Brennen ist in den meisten Fällen ausgeschlossen. Für wiederholte Reaktivierungen läßt sich das Minimum der erreichbaren Aktivität ungefähr angeben. Das Maximum der Regenerierung ist durch reaktionskinetische Gesichtspunkte bestimmt.

6. Aus der Neigung der Kurve, die die Erlahmung der Erde als Funktion des Glühverlustes wiedergibt, läßt sich mit einiger Sicherheit auf die Leichtigkeit der Reaktivierung schließen.

7. Sinterung spielt im Gebiete praktischer Reaktivierungstemperaturen keine entscheidende Rolle. Die Erlahmung der Aktivität wird hauptsächlich auf den Verlust von konstitutiv gebundenem Wasser zurückgeführt.

8. Die relative Bleichkraft zweier Erden ist keine Konstante, wie ziemlich allgemein angenommen wird; sie variiert mit der Farbaufhellung, ist also vom Farbton des Ausgangsöles und des Endproduktes abhängig.

9. Die Bewertung der Bleichwirkung auf Grund der durch „gleiche Mengen“ hervorgerufenen Aufhellung führt zu unrichtigen Schlüssen; sie ist zu ersetzen durch die bereits von anderer Seite empfohlene Auswertung auf Grund „gleicher Leistung“.

[A. 126.]

Zur Kenntnis binärer Gemische IV*).

Von Dr.-Ing. L. PIATTI

(Eingeg. 27. September 1935.)

Chemisch-technisches Laboratorium, Berlin.

Es wurde schon in einer früheren Arbeit gezeigt¹⁾, daß aus dem Verlauf der Siedekurven binärer Gemische Schlüsse auf die gegenseitige Beeinflussung der beiden Molekülarten gezogen werden können. Zu diesen Untersuchungen wurden Systeme aus m-Kresol und flüchtigen Lösungsmitteln herangezogen, da diese Gemische schon unter Anwendung verschiedener anderer Methoden eingehend studiert wurden. Bei der Ermittlung der Siedekurven solcher Gemische zeigte es sich nun, daß der Verlauf dieser Kurven wesentlich aufschlußreicher ist als der der Viscositätskurven.

Es sollte nunmehr festgestellt werden, inwieweit die Aussagen der Siedekurven mit denjenigen der Dampfdruckkurven übereinstimmen. Aus einer Arbeit von *G. Weißenberger* und *F. Schuster*²⁾ geht hervor, daß die drei isomeren Kresole mit Aceton Gemische bilden, deren experimentell bestimmte Dampfdruckkurven von den errechneten Werten stark abweichen. Die ermittelten Dampfdruckkurven verlaufen dabei unterhalb der Linien nach der Mischungsregel und sind demnach negativ. Die Gemische aus den drei Kresolen und Benzol zeigen dagegen eine beträchtliche Erhöhung der Dampfdrucke gegenüber den errechneten Werten; die Kurven verlaufen demnach positiv.

Mit den gleichen Mischungen aus den reinen drei Kresolen und aus Aceton bzw. Benzol wurde nun in einem Siedeapparat nach *Th. Paul* und *K. Schantz*³⁾ die Bestimmung der Siedetemperaturen unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln vorgenommen. In den folgenden Zahlentafeln sind die berechneten und die durch

den Versuch bestimmten Siedetemperaturen einander gegenübergestellt.

Tabelle 1.
Siedetemperaturen von Kresol-Aceton-Gemischen.

Mol- prozent Aceton	Siedetemperatur in °C					
	berechnet			gefunden		
	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol
0	190,7	201,5	202,2	190,7	201,5	202,2
10	177,8	187,3	187,9	159,4	165,1	165,7
20	163,4	172,2	172,7	136,5	141,8	142,3
30	149,8	157,5	158,0	120,1	123,0	123,4
40	136,0	142,9	143,3	105,0	108,7	109,0
50	122,5	128,0	128,3	92,5	94,0	94,2
60	109,1	113,5	113,6	81,1	82,4	82,6
70	96,6	99,0	99,1	72,0	73,2	73,3
80	82,3	85,0	85,1	65,0	66,5	66,5
90	69,0	70,2	70,3	59,5	60,5	60,5
100	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0

Tabelle 2.
Siedetemperaturen von Kresol-Benzol-Gemischen.

Mol- prozent Benzol	Siedetemperatur in °C					
	berechnet			gefunden		
	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol
0	190,7	201,5	202,2	190,7	201,5	202,2
10	179,3	189,9	190,5	154,2	160,0	160,6
20	168,4	177,5	177,9	129,7	134,5	134,5
30	157,1	165,4	165,8	113,6	116,6	117,0
40	146,0	153,3	153,7	103,0	105,5	105,8
50	135,0	141,4	141,7	96,9	98,0	98,2
60	123,7	129,1	129,3	91,3	92,2	92,4
70	112,6	116,9	117,1	86,8	87,7	87,8
80	101,8	104,7	104,8	83,7	84,2	84,2
90	90,5	92,4	92,4	81,3	81,8	81,8
100	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1

*) Zur Kenntnis binärer Gemische I., Z. physik. Chem. **152**, 36 [1931]; II., diese Ztschr. **45**, 719 [1932]; III., diese Ztschr. **47**, 732 [1934].

¹⁾ Z. physik. Chem. **152**, 44 [1931].

²⁾ Mh. Chem. **45**, 441ff. [1924].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2285 [1914].