

### 37. Alex Naumann und Wilh. Müller: Regelmässigkeiten beim Destilliren verdünnter wässriger Phenollösungen.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Untersuchungen über Hydrolyse wässriger Natriumphenolatlösungen nach dem Destillationsverfahren setzten voraus die Kenntniss des Abhängigkeitsverhältnisses der Phenolgehalte der Destillate von dem Gehalt der theilweise abdestillirten Lösungen an freiem Phenol. Es war vorauszusehen, dass die Grössenverhältnisse der Beobachtungswerte sich möglichst einfach gestalten mussten durch Constanthaltung des Lösungsvolums während der Destillation durch nachtropfendes Lösungsmittel. Deshalb wurde folgendes Versuchsvorgehen eingeschlagen. Von wässrigen Lösungen verschiedener Mengen von Phenol zu 500 ccm wurden je 100 ccm abdestillirt in eine von einem Kühler umfasste Bürette, welche eine geeignete Theilung besass. Dabei wurde das Volum der 500 ccm Lösung im Destillirkolben, der ein Liter fasste, während des Siedens beständig auf 500 ccm erhalten durch aus einem Scheidetrichter auf die Flüssigkeitsoberfläche nachtropfendes Wasser. Ferner reichte ein Trichterrohr bis auf die Nähe des Bodens des Siedegefässes. In ihm erhob sich die Lösung durch Capillaranziehung. Daher konnte mittels eingeritzter Marken die Beständigkeit des Lösungsvolums überwacht und geregelt werden. Liess man den Gummischlauch, mit welchem auf diesem Rohr der Trichter angefügt war, umknicken, so trat die Luft aus dem oberen Theil des Trichterrohrs in Blasen in den Destillirkolben und bewirkte ein gleichmässiges Sieden ohne störendes Stossen. Bei jeder Destillation wurde der Barometerstand, die Temperatur der siedenden Lösung und die Temperatur des Dampfraums beobachtet. Erfahrungsgemäss verursachten kleine Schwankungen des Barometerstandes und der Temperatur keine wesentlichen Abweichungen. Zur Einhaltung möglichst gleichmässiger Versuchsbedingungen wurde die Destillation so geleitet, dass je 100 ccm in nahezu gleicher Zeit, einer guten halben Stunde, übergingen. Die Bestimmungen des Phenols wurden nach dem üblichen maassanalytischen Verfahren vorgenommen durch Ueberführung in Tribomphenol und Ermittlung des überschüssigen Broms mittels Kaliumjodid und Natriumthiosulfat.

Die Versuchsergebnisse der Destillation von wässrigen Phenollösungen bei beständig auf 500 ccm erhaltenem Lösungsvolum sind durch zwei Versuchsreihen veranschaulicht, deren Werthe in nachfolgender Tabelle zusammengestellt sind. In der Versuchsreihe I stieg das Barometer von anfänglich 759 mm auf 760.5 mm; die Temperatur betrug im Flüssigkeitsraum 101°, im Dampfraum 100°; die Destillationsdauer für je 100 ccm schwankte zwischen 30 und 35

Minuten. Bei der Versuchsreihe II war der Barometerstand 760.5 mm, die Temperatur des Flüssigkeitsraums 101°, des Dampfraums 100° die Destillationszeit für je 100 ccm schwankte zwischen 29 und 31 Minuten. In der ersten Spalte stehen die Anfangsphenolgehalte l der destillirten Lösungen von ständig 500 ccm, in der zweiten die Phenolgehalte d der aufeinander folgenden Destillate von je 100 ccm. In der dritten Spalte ist das hieraus berechnete Verhältniss  $\frac{d}{l}$ , der in je 100 ccm der Destillate enthaltenen Phenolmenge zu der jeweiligen anfänglichen Phenolmenge in 500 ccm der destillirten Lösung, aufgeführt. In der vierten Spalte sind die Quotienten  $\frac{l_2}{l_1}, \frac{l_3}{l_2}, \frac{l_4}{l_3} \dots$  des Phenolgehalts der Lösungen durch denjenigen der nächstvorhergehenden Lösung beigefügt worden.

Versuchsnummer	Phenolgehalt		Quotient $\frac{d}{l}$	Quotient $\frac{l_2}{l_1}, \frac{l_3}{l_2} \dots$
	der Lösung l	des Destillats d		
Versuchsreihe I	1 0.025 Mol. = 2.3515 g	0.790 g	0.335	
	2 2.3515 - 0.790 = 1.5615 »	0.523 »	0.335	0.664
	3 1.5615 - 0.523 = 1.0385 »	0.3594 »	0.346	0.665
	4 1.0385 - 0.3594 = 0.6791 »	0.2225 »	0.328	0.654
	5 0.6791 - 0.2225 = 0.4566 »	0.1484 »	0.325	0.672
	6 0.4566 - 0.1484 = 0.3082 »			0.673
Versuchsreihe II	1 0.005 Mol. = 0.4703 g	0.1616 »	0.344	
	2 0.4703 - 0.1616 = 0.3087 »	0.1018 »	0.330	0.656
	3 0.3087 - 0.1018 = 0.2069 »	0.0704 »	0.340	0.670
	4 0.2069 - 0.0704 = 0.1365 »	0.0459 »	0.336	0.660
	5 0.1365 - 0.0459 = 0.0906 »	0.0302 »	0.333	0.664
	6 0.0906 - 0.0302 = 0.0604 »	0.0200 »	0.333	0.667
	7 0.0604 - 0.0200 = 0.0404 »	0.0133 »	0.329	0.669
	8 0.0404 - 0.0133 = 0.0271 »	0.0089 »	0.328	0.671
	9 0.0271 - 0.0089 = 0.0182 »	0.0062 »	0.341	0.672
	10 0.0182 - 0.0062 = 0.0120 »	0.0045 »	(0.375)	0.659
	11 0.0120 - 0.0045 = 0.0075 »	0.0027 »	(0.360)	
	12 0.0075 - 0.0027 = 0.0048 »	0.0019 »	(0.396)	
Mittelwerth aus 5 + 9 = 14 Bestimmungen:			0.3345	0.665

Eine vergleichende Betrachtung der Verhältnisszahlen  $\frac{d}{l}$  erweist offenbar die Proportionalität der Phenolgehalte der Destillate mit den Phenolgehalten der destillirten Lösungen, deren concentrirteste 0.025 Mol. = 2.3515 g in 500 ccm oder 0.5 Mol. = 4.703 g im Liter enthielt. In der zweiten Versuchsreihe mit sehr verdünnten Lösungen zeigt sich eine gute Uebereinstimmung der Werthe  $\frac{d}{l}$  noch beim neunten Destillat, bei einer Concentration von 0.0182 g Phenol in 500 ccm Lösung oder von 0.0364 = nahezu 0.0004 Mol. Phenol im

Liter wässriger Lösung. Für noch verdünntere Lösungen fallen die unvermeidlichen Versuchsfehler bei der Bestimmung äusserst geringer Phenolmengen zu sehr in das Gewicht, um das unzweifelhaft weiter fortbestehende constante Verhältniss der Phenolgehalte von Destillat und Lösung hervortreten zu lassen. Es sind deshalb die drei letzten eingeklammerten Werthe nicht mit in Rechnung gezogen worden.

Als Mittelwerth  $Q$  der Verhältnisszahlen  $\frac{d}{l}$  ergibt sich demnach aus vierzehn Einzelwerthen zweier Versuchsreihen:

$$Q = \frac{\text{Phenolgehalt von 100 ccm Destillat}}{\text{Anfangsphenolgehalt von 500 ccm Lösung}} = 0.3345.$$

Diese Verhältnisszahl  $Q$  — bei deren Berechnung als Divisor der anfängliche Phenolgehalt der Lösung eingesetzt wurde, während doch der Phenolgehalt während des Abdestillirens von 100 ccm allmählich abnahm um den Betrag der überdestillirten Phenolmenge — lässt sich mit grösserer Sicherheit ableiten unter Zugrundelegung folgender Betrachtung. Hält man, wie es bei den Versuchen geschehen ist, das Lösungsvolum bei der Destillation durch nachtropfendes Wasser fortwährend unverändert und destillirt man ferner nach einander je gleiche Volume ab, so müssen bei der nach den mitgetheilten Beobachtungen unzweifelhaft bestehenden Constanz von  $Q$  einerseits die Phenolgehalte der Destillate und andererseits auch die Phenolgehalte der Lösungen je eine abnehmende unendliche geometrische Reihe bilden, deren Quotient  $q = 1 - Q$  ist. Es lassen sich diese Beziehungen anschaulich nachweisen durch die Entwicklung der ersten Glieder der beiden geometrischen Reihen, welche für jede Versuchsreihe einerseits die auf einander folgenden Phenolgehalte der destillirten Lösungen und andererseits die auf einander folgenden Phenolgehalte der Destillate angeben. Setzt man den Phenolgehalt der ersten Lösung  $= s$ , so hat man:

Phenolgehalte der auf einander folgenden  
Lösungen (von 500 ccm) Destillate (von 100 ccm)

1. $s$ 2. $s - sQ = s(1 - Q)$ 3. $s(1 - Q) - sQ(1 - Q) = s(1 - Q)(1 - Q) = s(1 - Q)^2$	1. $sQ$ 2. $s(1 - Q)Q = sQ(1 - Q)$ 3. $s(1 - Q)^2Q = sQ(1 - Q)^2$
--	---

allgemein:

$$n) \frac{s(1 - Q)^{n-1}}$$

$$n) \frac{sQ(1 - Q)^{n-1}}$$

Summe aller Glieder der unendlichen  
geometrischen Reihe  $= s$ .

Hiernach lässt sich der Werth von  $1 - Q$  ermitteln durch Division des Phenolgehalts einer durch Abdestilliren von 100 ccm erhaltenen Lösung durch den Phenolgehalt der nächst vorhergehenden

**Lösung.** Aus den beiden vorliegenden Versuchsreihen sind diese Werthe von  $\frac{l_2}{l_1}, \frac{l_3}{l_2}, \frac{l_4}{l_3} \dots$  aus den Beobachtungswerthen abgeleitet und in die letzte Spalte obiger Tabelle eingetragen worden. Aus diesen Einzelwerthen, deren gute Uebereinstimmung für die Genauigkeit des Versuchsverfahrens spricht, berechnet sich der Mittelwerth  $1 - Q = 0.665^*)$ . Hiernach ist

$$Q = 1 - 0.665 = 0.335 \text{ oder rund } = \frac{1}{3}.$$

Dieser Werth steht in fast auffallend gutem Einklange mit dem Mittelwerth  $Q = 0.3346$  der aus den Beobachtungsergebnissen unmittelbar abgeleiteten Quotienten  $\frac{d}{l}$  der vorletzten Spalte obiger Tabelle.

Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ist also der Phenolgehalt von 100 ccm Destillat stets ein Drittel von dem Anfangsphenolgehalt der ständigen 500 ccm Lösung.

Die gefundenen Regelmässigkeiten konnten sich nur ergeben, wenn die Phenolconcentration im Dampf, aus dem ja das Destillat sich bildet, stets proportional war dem jeweiligen Phenolgehalt der Lösung; oder in moderner Ausdrucksweise, wenn das Verhältniss der Phenolconcentration der Dampfphase zur Phenolconcentration der Flüssigkeitsphase keine eständige Grösse, eine Constante, war. Wie gross ist nun diese gemäss den erhaltenen Versuchswerthen?

Der anfängliche Phenolgehalt  $a$  von 500 ccm, durch nachtropfendes Wasser auf gleichem Volum erhaltener Lösung sinkt durch das Ueberdestilliren von 100 ccm, welche  $\frac{a}{3}$  Phenol mitführen, auf  $\frac{2a}{3}$ . Der mittlere Phenolgehalt der Lösung ist also  $\frac{a + \frac{2a}{3}}{2} = \frac{5a}{2 \cdot 3}$ , daher die mittlere Concentration als der mittlere Phenolgehalt von 1 ccm Lösung  $c_1 = \frac{5a}{2 \cdot 3 \cdot 500} = \frac{a}{2 \cdot 3 \cdot 100}$ . Die Concen-

<sup>\*)</sup> Selbstverständlich hätte man in gleicher Weise auch die Phenolgehalte der Destillate benutzen können für die Berechnung von  $1 - Q$ . Es wäre dies aber weniger zweckmässig gewesen. Die Phenolgehalte der Lösungen stellen durchweg grössere Werthe dar als die Phenolgehalte der Destillate. Die unvermeidlichen Versuchsfehler üben also einen weit geringeren Einfluss auf die Einzelwerthe der Quotienten  $\frac{l_2}{l_1}, \frac{l_3}{l_2} \dots$ , die dementsprechend viel kleinere Schwankungen zeigen als die Quotienten  $\frac{d_2}{d_1}, \frac{d_3}{d_2} \dots$  der Phenolgehalte der Destillate

tration des Destillats von 100 ccm ist  $c_d = \frac{a}{3 \cdot 100}$ . Folglich ist die Concentration des Destillats doppelt so gross als die mittlere Concentration der Lösung. Weil aber die Concentrationen sowohl der Destillate als auch der Lösungen nach gleichem Gesetze abnehmen (vgl. S. 226), so ist bei 100° und 760 mm Druck die Concentration des Phenols im Dampfraum stets doppelt so gross als im Flüssigkeitsraum.

Das vorstehend geschilderte Verfahren wurde auch auf Lösungen von Natriumphenolat angewandt zur Erforschung der Hydrolyse auf Grund des festgestellten Verhältnisses der überdestillirenden Phenolmenge zur Menge des freien Phenols in der Lösung. Die zahlreichen Versuchsergebnisse lassen durchgreifende regelmässige Beziehungen hervortreten, machen aber für ihre eingehendere Deutung noch die weitere Ermittlung des Einflusses beigelöster Fremdkörper erwünscht. Deshalb soll ihre Mittheilung an diesem Orte vorläufig verschoben bleiben.

Giessen, 26. Januar 1901.

### 38. Eug. Bamberger und Adolf Rising: Ueber die Einwirkung von *p*-Toluolsulfinsäure auf Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Aus einer früheren Mittheilung über die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Nitrosoaryle<sup>1)</sup> ist ersichtlich, aus welchem Grund wir die im Titel bezeichnete Reaction zum Gegenstand der Untersuchung gemacht haben; dass wir unter den Sulfinsäuren gerade diejenige des Toluols wählten, hat seine Ursache darin, dass sie käuflich (unter dem Namen Afral) zu beziehen ist.

Aus der Einwirkung dieser Säure auf Nitrosobenzol gingen folgende Substanzen hervor:

1. Paraamidophenol,
2. Anilin,
3.  $\beta$ -Tolylsulfonyl- $\beta$ -Phenylhydroxylamin;  $C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} OH \\ SO_2 \end{smallmatrix} \cdot C_7H_7$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 215 [1899].