

Über die fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen.

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 344.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Gustav Widmer, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus **Altnau und Andwil** (Thurgau).

Referent: Herr Prof. Dr. E. Bosshard.

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur.

Weida i. Thür. 1923.

Druck von Thomas & Hubert.
Spezialdruckerei für Dissertationen.

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern.

Leer - Vide - Empty

Diese Arbeit wurde Anfang April 1922 begonnen und im Juli 1923 zu Ende geführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. Bosshard,

spreche ich meinen wärmsten Dank aus für das stetige Interesse und die wertvollen Ratschläge, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Leer - Vide - Empty

Aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

Vorstand: Prof. Dr. E. Bosshard.

Einleitung.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß dem Laboratorium für die Trennung vollkommen ineinander löslicher Substanzen nicht die gleich guten Apparate zur Verfügung stehen wie der Technik. Steht ihr doch in Form der modernen Großfraktionierkolonne ein Hilfsmittel zu Gebote, das Trennungen ermöglicht, bei denen unsere gläsernen Laboratoriums-Apparate versagen. Neuere Forschungen haben wenigstens für mittelgroße Quantitäten, etwa von 100 ccm an, eine Anzahl recht guter Kombinationen geschaffen, von denen weiter noch die Rede sein wird. Für kleine und kleinste Quantitäten besteht aber auch heute noch kein Modell, das gestatten würde, Stoffe mit einer Trennungsschwierigkeit, wie z. B. Benzol-Toluol oder gar Mono- und Diäthylanilin, einigmaßen sauber zu trennen. Das Bedürfnis, kleine Mengen gut zu trennen, ist um so größer, als man gerade beim Arbeiten mit sehr kostbarer Substanz trachten möchte, möglichst wenig Verluste durch die Destillation zu erleiden. Der Lösung der Aufgabe stehen sich aber Tatsachen und Forderungen widersprechend entgegen: Die besten Trennungen werden bei kleinster Destilliergeschwindigkeit von den höchsten Kolonnen geliefert; man verlangt aber aus praktischen Gründen große Destillationsgeschwindigkeit und eine möglichst niedere, kompensierte Kolonne. Ich trachtete darnach, die folgenden Punkte zu berücksichtigen:

1. Es soll ein Apparat gebaut werden, der gestattet, im Laboratorium Mengen von 50 bis 20 ccm Substanz mit der gleichen Sicherheit zu trennen, wie es bereits in der Technik bei großen Mengen mit den modernen Fraktionierkolonnen geschieht.

2. Der Substanzverlust soll so klein als möglich sein.

3. Der Apparat soll kompensiös, handlich sein, und die Konstruktion so einfach, daß man ihn mit den im Laboratorium zur Verfügung stehenden Mitteln selbst herstellen kann.

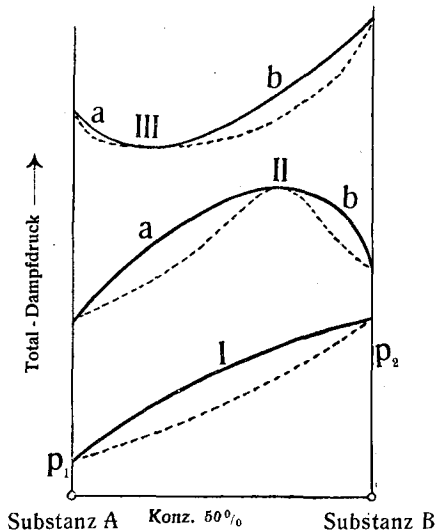
Theoretischer Teil.

Die theoretischen Grundlagen zur Erklärung der Vorgänge bei der fraktionierten Destillation liefern die Dampfdruckverhältnisse binärer Gemische. Die praktisch meist vorkommenden Fälle, wobei die beiden Komponenten vollkommen ineinander löslich sind, bilden mit dem Dampf zusammen ein zweiphasiges System. Die flüssige Phase besteht aus den beiden flüchtigen Komponenten, deren Menge variabel ist. Die Gasphase enthält wiederum die beiden Komponenten, und zwar im allgemeinen Falle in einem andern quantitativen Verhältnis als die flüssige Phase. Nur im Spezialfall, wenn ein sogen. konstant siedendes Gemisch vorliegt, ist die Zusammensetzung des Dampfes gleich wie die der Flüssigkeit. Von den drei Größen: Konzentration C , Druck p und Temperatur t , können wir nach der Phasenregel von Gibbs zwei variieren. Praktisch interessiert hauptsächlich der Fall, wobei $p = \text{konstant}$, C und t variabel sind. Denn im Laboratorium wird ja eine Destillation stets bei konstantem Druck p durchgeführt, wobei die Zusammensetzung des Kolbenrückstandes C und die Temperatur t sich ändert. Zur Erklärung der Siedevorgänge ist es aber nötig, auch den zweiten Fall zu betrachten, wobei $t = \text{konstant}$ und p und C variabel sind. Über diesen Fall liegen in der Literatur eine Reihe von Untersuchungen vor¹.

Die graphische Darstellung von Duhem (1902), der als erster die Taukurven einführte, läßt die Zusammensetzung des Dampfes erkennen und zeigt, zu welchem Resultat die fraktionierte Destillation führen muß.

¹ Ostwald, Allgemeine Chemie, II, 2, 625 ff.; Nernst, Theoretische Chemie, 117; Chwolson, Physik, III, 934; Zawidzki, Ztschr. f. ph. Chem. 35, 165 usw.

In den nachstehenden Dampfdruckdiagrammen (Tafel 1) stellen die Abszissen die Konzentrationen der Flüssigkeit, die Ordinanten stellen den dazugehörigen Gesamtdampfdruck p dar (ausgezogene Kurven), so daß p_1 der Dampfdruck der Substanz A und p_2 der Dampfdruck der Substanz B ist. Dadurch, daß der Dampfdruck auch als Funktion der Konzentration des Dampfes betrachtet wird, oder, was dasselbe ist, durch Eintragen des Dampfdrucks der Destillate, entstehen drei neue Kurven, die Tau-Kurven (punktiert).



Tafel 1.

Fall I. Der Dampfdruck sinkt bei $t = \text{konstant}$ langsam von p_2 auf p_1 . Bei $p = \text{konstant}$ (Destillation im Laboratorium) steigt die Siedetemperatur des Gemisches langsam vom Siedepunkt des flüchtigeren Stoffes B zum Siedepunkt des weniger flüchtigen Stoffes A. Der Dampf enthält stets mehr von der flüchtigeren Substanz B als die zurückbleibende Flüssigkeit. Die fraktionierte Destillation führt zur völligen Trennung von A und B.

Fall II. Der Dampfdruck hat ein Maximum, folglich die Siedetemperatur ein Minimum. Je nach der Konzentration der Flüssigkeit befindet man sich auf Kurventeil a oder b. Der Dampfdruck p steigt bei a oder b bis zu einem Maximum. Die dem Punkte II entsprechende Mischung verdampft unverändert. Die fraktionierte Destillation führt zur Zerlegung in das konstant siedende Gemisch und den reinen Stoff A bzw. B.

Fall III. Der Dampfdruck hat ein Minimum, die Siedetemperatur ein Maximum. Die Konzentration des Rückstandes

nähert sich stets der des Punktes III. Je nachdem man sich auf Kurventeile a oder b befindet, liefert die fraktionierte Destillation den reinen Stoff A oder B und das konstant siedende Gemisch III¹.

Diese drei Fälle sind für die Trennung von außerordentlicher Wichtigkeit. Der Satz von Gibbs und Konowalow drückt dies aus: „Wenn die Dampfspannung (oder Siedetemperatur) als Funktion der Konzentration bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum oder Minimum aufweist, so ist bei dieser Konzentration die Zusammensetzung des Dampfes identisch mit derjenigen der Flüssigkeit.“ — Das aber heißt, daß eine weitere Trennung konstant siedender Gemische durch Destillation nicht zu erreichen ist. Die Tabelle von Zawidzki² zeigt, daß diese Fälle gar nicht selten sind. Er gibt auch eine Erklärung dafür, die recht plausibel scheint. Aus seiner Zusammenstellung ist nämlich ersichtlich, daß es „fast ausschließlich assoziierende Stoffe³ sind, welche in Gemengen einen von der geraden Linie abweichenden Verlauf der Totaldampfdruckkurve aufweisen. Es hätte somit den Anschein, als ob die Assoziation und die chemische Wechselwirkung die einzigen Faktoren wären, welche die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Totaldampfdruckkurven bedingen“.

Wenn also bei der Destillation von beliebigen binären Gemischen im Laboratorium der Destillationsverlauf normal erscheint, aber die Analyse der Destillate erweist, daß eines davon in größerer Menge mit dem andern verunreinigt ist, so hat man sich die Frage zu stellen, ob nicht eventuell das konstant siedende Gemisch der beiden Körper vorliegt. Besonders ist dieser Verdacht begründet, wenn die Siedetemperatur des fraglichen Destillates zu tief oder zu hoch ist. Man hat sich z. B. immer gefragt, warum es nicht möglich sei, hundertprozentigen Äthylalkohol durch Destillation zu erhalten. Noyes und Warfel haben nun 1901 die interessante

¹ Siehe auch Amer. Chem. Soc. **37**, 1, 301 (1915).

² loc. cit.

³ Vereinigung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem größeren Molekül.

Entdeckung gemacht, daß die Mischung von 96 Gewichtsprozent Alkohol mit 4 Prozent Wasser ein konstant siedendes Gemisch von $78,174^{\circ}$ darstellt (Minimum), während der reine Alkohol bei $78,300^{\circ}$ siedet.

Gehen wir zurück zu Kurve I. Das ist der Fall, wie er bei der Trennung vorliegen muß, wenn beide Substanzen durch fraktionierte Destillation rein erhalten werden sollen. Der Dampf enthält stets mehr vom leichter siedenden Stoff als die Flüssigkeit. Wird er also kondensiert, so resultiert eine Flüssigkeit, die reicher am leichtsiedenden Stoff ist als die ursprüngliche. Durch Wiederholung dieses Verdampfens und Kondensierens kann der Stoff B völlig rein erhalten werden. Dieser Vorgang wird praktisch in Kolonnen durchgeführt, die stets einen Teil der Dämpfe verdichten, zurückführen und das reichere herabrieselnde Kondensat wieder durch nachströmende Dämpfe aufkochen. Je lebhafter dieser Wechsel von Kondensation und Wiederaufsieden ist, desto rascher wird die Trennung der beiden Komponenten bewirkt, und desto größer ist bei sonst gleichen Verhältnissen die Destillationsgeschwindigkeit. Darum sind dort, wo es auf besonders rasches Trennen eines binären Gemisches ankommt, diejenigen Apparate die besten, welche gestatten, dem System möglichst viel Kondensationswärme zu entziehen.

Wie verhält es sich nun aber mit der Destillationsgeschwindigkeit, wenn die Menge des zu trennenden Gemisches verkleinert wird? Da pro Flächeneinheit Kolbenwandung nur eine begrenzte Anzahl Kalorien auf den Kolbeninhalt übertragen werden können¹, so sinkt die Menge des Verdampften mit sinkender Flüssigkeitsmenge. Damit muß auch proportional der benetzten Kolbenfläche die Menge des leichter flüchtigen Körpers im Dampfe abnehmen und ebenso die Menge des gewonnenen Produkts.

Ist z. B. ein Rundkolben zur Hälfte gefüllt, und taucht zur Beheizung ebenfalls zur Hälfte in ein Ölbad ein, so ergeben sich folgende Heizoberflächen:

¹ Hausbrand, Verdampfen, Kondensieren, Kühlen.
Hausbrand, Destillier- und Rektifizierapparate.

Kolbeninhalt ccm	Kolbenfüllung ccm	Durchmesser mm	Heizoberfläche qcm
30	15	42	27,7
50	20	48	36,2
300	120	86	116,2
750	300	120	226,2

Wollen wir also bei 300 ccm Destillationsgut mit 2,26 ccm Geschwindigkeit pro Minute destillieren, so dürfen wir bei einer Menge von 15 ccm nur eine Destillationsgeschwindigkeit von 0,28 ccm fordern (bei gleicher Güte des Destillates). Im ersten Fall dauert die Destillation eine Stunde und 53 Minuten, im zweiten Falle eine Stunde und 25 Minuten. Es muß also fast gleich viel Zeit für die Destillation verwendet werden, und die Destillationsgeschwindigkeit sinkt in eine Größenordnung, die uns im Laboratorium sonst ungewohnt ist.

Praktischer Teil.

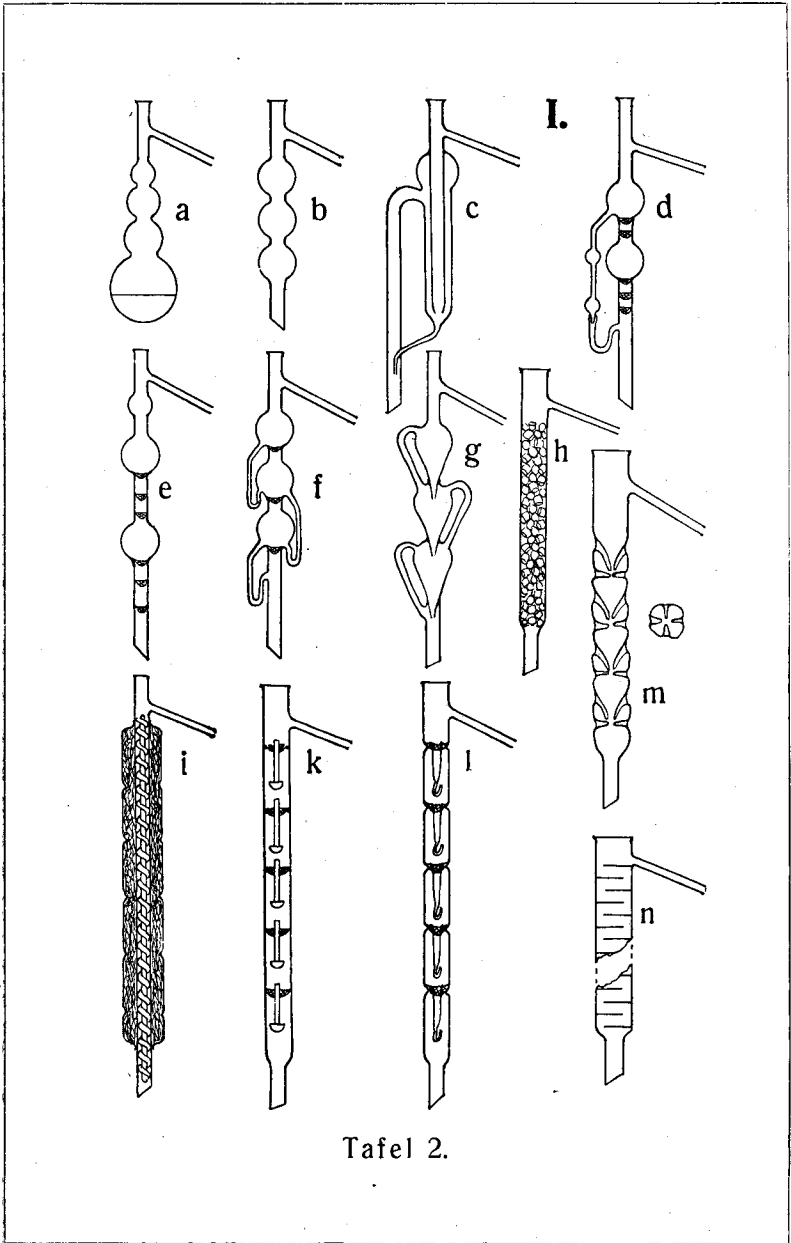
Um die Grundlagen zur Konstruktion eines neuen Apparates zu gewinnen, handelte es sich darum, die als besonders wirksam bekannten Formen zu überprüfen. Diese Vorarbeit wurde mir bedeutend erleichtert durch den Umstand, daß ich mich auf frühere vergleichende Arbeiten über die fraktionierte Destillation stützen konnte. Da ist zu nennen die Arbeit von Hans Kreis¹ (jetzt Professor an der Universität Basel), die schon 1884 im hiesigen Laboratorium auf Anregung von Victor Meyer ausgeführt wurde, und dann die neueste Arbeit hierüber aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür. von Friedrichs², der besonderen Wert auf Innehaltung einer konstanten Destilliergeschwindigkeit legte. Auch Handbücher der Chemie geben etwa kurze, zusammenfassende Abhandlungen³.

Alle praktisch gebrauchten Destillieraufsätze arbeiten nach dem allgemeinen Prinzip der partiellen Verflüssigung der Dämpfe. Je nachdem diese teilweise Verdichtung bewirkt wird, durch Luftkühlung, künstliche Kühlung durch Wasser usw., ergeben sich bei der Einteilung der wichtigsten Aufsätze sieben wohl charakterisierte Klassen.

¹ Ann. **224**, 259 (1884).

² Ztschr. ang. Chem. **32**, 340 (1919).

³ Lassar-Cohn, Organische Arbeitsmethoden, 28, und Ullmann, Enzyklopädie **3**, 719.



Tafel 2.

I. Klasse:

Die partielle Verdichtung der Dämpfe wird nur durch Luftkühlung bewirkt.

1. Gewöhnlicher Fraktionierkolben.
2. Ladenburgkolben (Tafel 2, Ia).
3. Wurtz (Liebigs Annalen 73, 100; Tafel 2, Ib).
4. Commanducci (Chem. Ztg. 35, 706, Jahrg. 1911; Tafel 2, Ic).
5. Glynsky (Ann. 175, 381; Tafel 2, Id).
6. Linnemann (Liebigs Ann. 160, 195; Tafel 2, Ie).
7. Le Bel-Henninger (Ber. 7, 1084; Tafel 2, If).
8. Norton and Otten (Americ. Chem. Journ. 10, 62; Tafel 2, Ig).
9. Hempel (Analyt. Chem. 20, 502; Tafel 2, Ih).
10. Dufton [Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 45 (1919, T); Tafel 2, Ii].
11. Brown (Analyt. Chem. 20, 399; Journ. Chem. Soc. 1880, p. 49; Tafel 2, Ik).
12. Young-Thomas (Chem. News 1895, 71, 177; Tafel 2, Ij).
13. Vigreux [Bull. Soc. Chim. de France (4) 15, 682; 13, 868 und (3) 31, 1116; Tafel 2, Im).
14. Tichwinsky (Chem. Zentralbl. 1909, 1, 1445; Tafel 2, In).

II. Klasse:

Die partielle Verdichtung der Dämpfe wird bewirkt durch strömende Kühlflüssigkeit.

Winssinger (B. 16, 2642, 1883; Tafel 3, IIa).

III. Klasse:

Die partielle Kondensation wird bewirkt durch verdampfende Kühlsiedeflüssigkeit.

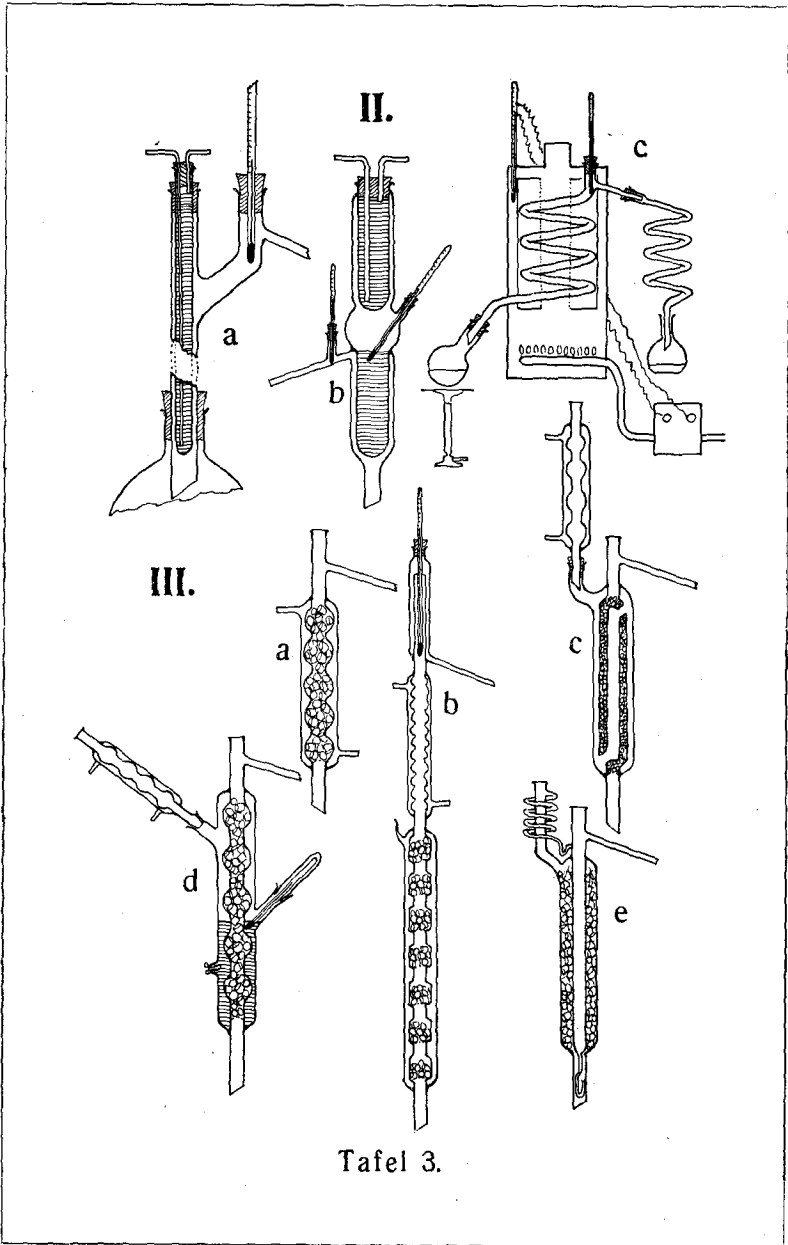
Hahn (B. 43, 419, 1910; Tafel 3, IIb).

Glasschlange in Kühlsiedeflüssigkeit.

IV. Klasse:

Die partielle Verdichtung der Dämpfe wird bewirkt durch Konstanthalten der Dampftemperatur im Thermostaten.

1. Eckenberg (Chem. Ztg. 16, 958, 1892; Tafel 3, IIc).
2. Warren de la Rue (Analyt. Chem. 4, 243; Memoirs of the American Academy, New Serie 9, 121, 1864).



Tafel 3.

3. Roos-Bonnel (Chem. Ztg. 33, 1106, 1909; Modell für Kleinindustrie).
4. Brown (Journ. Chem. Soc. 37, 49 und 39, 517, 1881).
5. Carveth (Journ. Phys. Chem. 6, 253, 1902).
6. Young and Thomas (Journ. Chem. Soc. 71, 440, 1897).

V. Klasse:

Kombinationen Hempel-Winssinger.

1. Hempel-Winssinger (Chem. Ztg. 10, 371, 1886; Tafel 3, IIIa).
2. Robert (Bull. Soc. Chim. de France 25, 463, 1919; Tafel 3, IIIb).
3. Elsner (Chem. Ztg. 44, 11; D.R.P. 310966, Kl. 12a, 1918).
4. Gadaskin (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 41, 66, 1909).

VI. Klasse:

Kombinationen Hempel-Hahn.

1. Plücker (Chem. Ztg. 37, 1441, 1913; Tafel 3, IIIc).
2. Plücker-Friedrichs (Angew. Chem. 32, 340, 1919; Tafel 3, III d).

VII. Klasse:

Birektifikatoren (mit Luftkühlung).

1. Golodetz (Chem. Ind. 35, 102–108, 141–145, 1912; Tafel 3, III e).

Nachprüfungen und Variationen.

Der größte Teil der bekannten Aufsätze wurde nach der Methode von Friedrichs bei konstanter Destilliergeschwindigkeit geprüft. Die normale Flüssigkeitsmenge betrug 150 ccm (Alkohol-Wasser je 50%); die Destilliergeschwindigkeit 3—4 ccm/min; die Aufsatzhöhe ca. 30 cm. Die erhaltenen Resultate stimmen mit denen von Friedrichs im wesentlichen überein. Es zeigte sich, daß gemäß den Überlegungen im theoretischen Teil, für eine so große Destillationsgeschwindigkeit nur noch die Systeme mit künstlich vergrößertem Wärmeentzug konkurrenzfähig sind (Klassen II bis VI). Alle Apparate mit natürlicher Luftkühlung müssen versagen, weil der übergehende Teil der Dämpfe im Verhältnis zum Rückfluß viel zu groß ist. Einzig der Hempelaufsatz leistet noch

Gutes, der infolge der durch die Glasperlenfüllung enorm gesteigerten inneren Oberfläche die beste Konstruktion der I. Klasse darstellt. Ein Faktor wurde von Friedrichs in seiner Arbeit nicht berücksichtigt, der für die Beurteilung der Apparate zur Destillation kleiner Mengen eine enorme Rolle spielt: der Substanzverlust im Apparat. Bei jeder Destillation geht Substanz verloren, teils als Rückstand im Siedegefaß, teils durch Benetzung der Wände und der Füllung des Aufsatzes. Dieser Umstand ist ja gerade der Grund, warum die meisten Aufsätze bei der Trennung kleiner Mengen versagen. Es war daher für meine Arbeit erforderlich, die besten Aufsätze auch hinsichtlich der Erfüllung dieser Forderung einer Prüfung zu unterziehen.

I. Klasse. 1. Hempel.

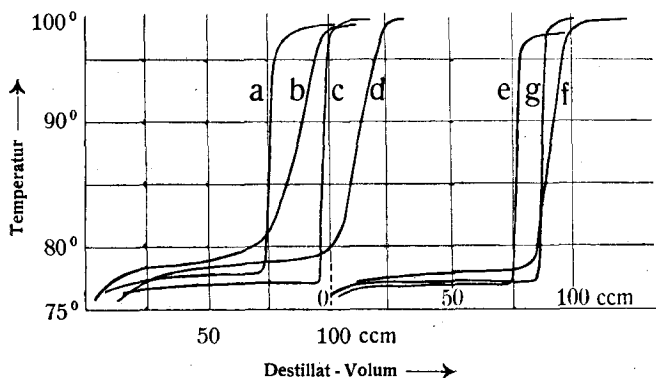
Kreis (1884) und Friedrichs (1919) beurteilen den Aufsatz sehr günstig; ich konnte diesen Befund bestätigen. Da der Aufsatz zugleich ideal einfach ist, führte ich eine Anzahl Variationen durch, indem Höhe und Weite des Apparates geändert und andere Füllkörper als die gewöhnlichen Glasperlen gebraucht wurden. Die Kurven zeigen die erhaltenen Resultate.

Kurve	Höhe	Licht- weite	Füllung	Alkoholgehalt	Durchschn. Substanz- verlust
a	27 cm	2,6 cm	Glasperlen	84 % (Gew.) Alkohol	11 g
b	27 "	2,6 "	Keine Füllung	81 %	—
c	55 "	2,0 "	Glasperlen	89 %	9 g
d	27 "	2,6 "	Darier-Ringe ¹	82 %	15 "
e	55 "	2,0 "	Darier-Ringe	88 %	13 "
f	60 "	1,0 "	Glasperlen	85 %	6 "
g	55 "	2,0 "	Koksstückchen	90 %	27 "

Das Ergebnis zeigt überraschenderweise, daß die Wirkung des Apparates bei gleicher Größe und Destilliergeschwindigkeit fast

¹ Darier-Ringe: Chem. Zentralblatt 1918, 1, 1100; D.R.P. 305385, Kl. 15e; Schweiz. Pat. 77535, Kl. 36e.

unabhängig ist von der Art der Füllkörper. Die Ansicht, daß die Füllung mit Darier-Ringen infolge ihrer Konstruktion die Trennung besonders begünstigte, konnte keine Bestätigung finden; im Gegenteil ist sie der Glasperlen- und Koksfüllung nicht ganz ebenbürtig. Dies kommt in der Kurve d zum Ausdruck, die bei gleichen Dimensionen eine Wirkung zeigt, die zwischen der besseren mit Glasperlen (Kurve a) und der schlechteren ganz ohne Füllung (Kurve b) liegt. Kurve f zeigt, daß man nicht unter zwei Zentimeter Rohrweite gehen darf; der Alkohol wird nur noch 85%₀ig, welche Stärke vom Aufsatz a mit 27 cm Höhe, aber 2,6 cm Weite fast auch geliefert wird.



**Destillations-Verlauf bei Alkohol-Wassergemischen
bei Variationen mit Hempel.**

Tafel 4.

Zusammenfassung: Vorteile: Wirkung auch für große Destilliergeschwindigkeit sehr gut bei richtiger Dimensionierung (55×2 cm für 4 ccm Destillat/min). Verwendbarkeit auch für hohe Temperaturen bei guter Isolation. Größte Einfachheit und Billigkeit, Unabhängigkeit vom Konstruktionsmaterial (aus Glas, Steingut und Metall darstellbar). Übertragungsmöglichkeit ins Große, aber Nachteil, nicht übertragbar ins Kleine, weil Substanzverlust zu groß (bis 27 g bei obiger Dimensionierung).

2. Dufton.

Dufton wendet ein neues Prinzip an. Er führt die zu trennenden Dämpfe auf langem Spiralwege im Gegenstrom dem zurückfließenden Kondensat entgegen. Auf dem sehr langen, stets benetzten Wege, erfolgt der Austausch von Leicht- und Schwertsiedendem in Dampf und Flüssigkeit. Als Vorteile des Apparates sind zu nennen die große Destillationsschärfe und Billigkeit. Ferner ist der Destillationsverlust sehr gering, weil neben der Spirale als Füllkörper nur senkrechte, glatte Wandung vorkommt (auf 1 m Bauhöhe nur 4 ccm). Als Nachteile sind leider zu nennen die unhandliche Höhe des Apparates (1,2—1,5 m), die Undurchsichtigkeit des Isolationsmantels (Baumwolle) und die nur mittelgroße Destillationsgeschwindigkeit. Er ist auch nicht für alle Gemische brauchbar, weil die Spirale aus Kupfer besteht; auch nicht für höhere Temperaturen, weil über 140° trotz der guten Isolation leicht Stauungen auftreten.

Betreffend der übrigen Modelle der I. Klasse verweise ich auf die Arbeit von Friedrichs, weil sich meine Ergebnisse mit den seinigen decken. Sie kommen für meine Arbeit weiter nicht in Betracht.

II. Klasse. Winssinger (Original 1883).

Gute Wirkung und sehr kleiner Substanzverlust sind neben Durchsichtigkeit und kleiner Höhe die Hauptvorteile; als Nachteile sind vor allem die schwierige Regulierbarkeit beim Arbeiten auf Höchstleistung und die Unmöglichkeit der Anwendung auf Flüssigkeiten über 100° Sdp. zu nennen. Wohl könnte man durch Verwendung von Öl oder Quecksilber als Kühlflüssigkeit diesen Übelstand beheben, aber dann wird die Apparatur zu kompliziert. Winssinger erwähnt in der Originalveröffentlichung 1883, daß sich der Aufsatz besonders zur Trennung beliebig kleiner Mengen eigne. Leider haben die oben erwähnten Nachteile den Apparat, trotzdem 40 Jahre verflossen sind, nicht einbürgern können. Dagegen findet das Winssingersche Prinzip bei den Kombinationen im Laboratorium und in der Technik bei den Großkolonnen die ausgedehnteste Anwendung.

III. Klasse. Hahn.

Als Vorteile sind zu nennen der sehr geringe Substanzverlust und die durch automatische Regulierung der übergehenden Dämpfe bedingte sichere Trennung. Nachteil ist, daß die Siedepunkte der zu trennenden Substanzen bekannt sein müssen und die Kühleflüssigkeit nach jeder Fraktion entweder gewechselt oder ihre Temperatur durch besonderes Vakuum reguliert werden muß. Beides sind lästige Komplikationen. Auch stören die oft langen Siedevorzüge der Kühleflüssigkeit.

Auch bei diesem Aufsatz bewährten sich die Kombinationen besser als die Originalform.

IV. Klasse. Brown (Eckenberg, Warren de la Rue).

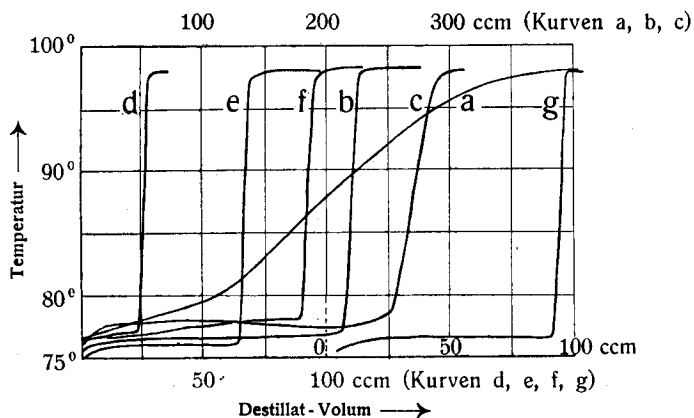
Vorteile: Unübertroffene Trennungsschärfe, Anwendbarkeit auf alle Temperaturgebiete und kleiner Substanzverlust. Dieses seltene Zusammentreffen der wesentlichen Vorteile würde die Thermostaten-Aufsätze für die Trennung kleiner Mengen prädestinieren, wenn nicht als schwerer Nachteil die komplizierte, teure Apparatur entgegenstehen würde, die eine außerordentlich sorgfältige Bedienung verlangt.

V. Klasse. Kombination Hempel-Winssinger.

Die Kombination ist sehr glücklich gewählt in allen ihren bekannten Formen. Sehr große Destilliergeschwindigkeit und Destillationsschärfe sind die Hauptvorteile neben Durchsichtigkeit und Handlichkeit. Leider ist es unmöglich, mit ihnen Substanzen, die über 100° sieden, zu destillieren, und ein weiterer Nachteil ist der große Substanzverlust, der durch die Hempelfüllung bedingt ist. Diese Nachteile schließen alle diese Formen für die Trennung kleiner Mengen aus.

Es gelang mir, durch weitere Vereinfachung der Apparate von Robert und Elsner eine Form zu finden, die den Vorteil einer allgemeineren Anwendung hat, weil sie billiger ist. Beide verwenden zur Durchführung des Winssingerschen Prinzips eine mit Wasser durchströmte Spiralaröhre, die in einer Perlenfüllung eingebettet ist.

Dieser Hilfsaufsatz ist mit Schliff auf eine gute Hempelkolonne gesetzt und gestattet, den Rückfluß zur Berieselung der Kolonne zu regulieren. Diese Kombination läßt sich leicht vereinfachen, indem die Winssinger-Spiralröhre direkt in den oberen Teil eines Hempelrohrs eingebaut wird. Dann besteht der ganze Aufsatz aus gerader, unten verengter Röhre, Füllung, Spirale und Entbindungsrohr. Die Füllung kann aus Glasperlen, Glaskugeln, kleinen Quarzsteinchen oder Koksstückchen bestehen; die Spirale wird aus Glas oder einem Stück dünnem Blei- oder Kupferrohr hergestellt.



Destillations-Verlauf bei Alkohol-Wassergemischen mit Kombinationen Hempel-Winssinger.

Tafel 5.

Die Kurven zeigen den Destillationsverlauf der in der nebenstehenden Tabelle angegebenen Beispiele. Beim ersten Anblick scheint es ganz unwahrscheinlich, daß die Kurve a, die das ganze Bild schief durchschneidet, und die Kurve b von einem und demselben Aufsatz stammen. Und doch ist dem so, nur ist im Falle b Wasser durch das Winssingerrohr geflossen. Der Destillatverlauf nähert sich bei fast allen Fällen stark dem theoretisch überhaupt möglichen. Kurve c, die etwas flacher läuft, zeigt, daß aus 12,5 Liter 1%iger Alkohollösung 117 ccm als 95,1%iger Alkohol wieder zurückgewonnen wurden.

Destillationen mit Kombinationen Hempel-Winssinger.

Kombination	Hempelrohr		Füllkörper	Verwendet		Destillations- geschwindigkeit pro Minute	Gehalt des Destillates	
	Höhe	Weite		Alkohol 95%ig	Wasser		Erste Fraktion	Ge- wichts- prozent Volumen- prozent
a) Hempel allein. . . .	65 cm	5 cm	Koksstücke	200 g	1800 g	2,9 ccm	fällt von 92,4% bis 0%	
b) Hempel + Bleirohr	65 "	5 "	Koksstücke	200 "	1800 "	2,7 "	210 ccm	94,5
c) Hempel + Bleirohr	65 "	5 "	Koksstücke	125 "	12,5 kg	1,7 "	117 "	92,0
d) Hempel + Bleirohr	25 "	2,3 "	Glasperlen	25 ccm	25 ccm	0,7 "	25 "	92,5
e) Robert-Aufsatz. . .	60 "	2-3 "	Glasperlen	60 g	60 g	1,5 "	64 "	90,5
f) Hempel-Winssinger (käuflich)	45 "	2-3 "	Glasperlen	85 "	85 "	3 "	90 "	87,5
g) Hempel mit auf- gesetztem Original- Winssinger	47 "	2,3 "	Glasperlen	85 "	85 "	3 "	90 "	91,0

VI. Klasse. Kombination Hempel-Hahn.

Bei den Kombinationen, die bei dieser Klasse in Frage kommen — Plücker und Plücker-Friedrichs — kann ich wieder auf die Arbeit von Friedrichs verweisen. Den Vorteilen (große Destillationsgeschwindigkeit bei großer Trennungsschärfe, Handlichkeit, Durchsichtigkeit) stehen leider auch hier Nachteile entgegen. Der Plückersche Apparat neigt zu lästigen Siedeverzügen. Dieser Nachteil fällt bei Plücker-Friedrichs dahin, weil ein besonderer, elektrisch geheizter Siededraht vorgesehen ist. Das lästige Umfüllen der Kühlsiedeflüssigkeit bei Plücker ist bei Plücker-Friedrichs vermieden, indem ihre Temperatur durch besonderes Vakuum variiert werden kann. Leider ist dieser Vorteil mit einer weiteren Komplizierung der Apparatur erkauft. Vor allem aber der große Flüssigkeitsverlust durch die Füllung lassen diese Klasse ebenfalls für die Destillation kleinerer Mengen ungeeignet erscheinen.

VII. Klasse. Birektifikatoren.

Der Golodetzsche Birektifikator stellt vorläufig den einzigen Vertreter dieser Klasse dar, der sich noch meine Kombination anschließen würde. Friedrichs rechnet den Birektifikator zur Klasse I, wobei aber die Tatsache eines zweimaligen Aufkochens der Substanz nicht berücksichtigt ist. Golodetz fraktioniert vor im Hempel-Außenrohr, verdichtet die am leichtesten siedenden Dämpfe in einer Luft-Kühlspirale oben und läßt die kondensierte Flüssigkeit im Innenrohr herablaufen, wo sie nochmals aufsieht. Der nicht mehr zu verflüchtigende Teil fließt durch den Syphon ins Siedegefaß zurück. Der Aufsatz ist recht leistungsfähig, doch steht er hinsichtlich der Trennungsschärfe hinter der IV., V. und VI. Klasse zurück. Dagegen hat er ihnen voraus den Vorteil der größeren Einfachheit in der Bedienung; weder besondere Kühlwasserleitung (Winssinger) noch Kühlsiedeflüssigkeiten sind erforderlich. Sein Nachteil ist der gleiche wie bei allen Kombinationen mit Hempelfüllungen, daß er für kleine Mengen Destillationsgut nicht in Frage kommt wegen des großen Adhäsionsverlustes.

Sichtung der Resultate.

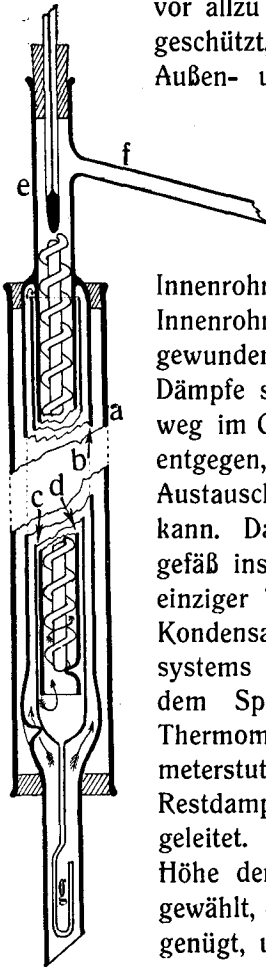
Fassen wir die erhaltenen und die aus der Literatur bekannten Resultate zusammen, so ergibt sich, daß zur Destillation mittelgroßer Substanzmengen eine Reihe recht leistungsfähiger Modelle bestehen. Die meisten weisen eine bemerkenswerte Leistungsfähigkeit auf durch ihre große Destillationsgeschwindigkeit und dabei teilweise auch eine bedeutende Trennungsschärfe. Namentlich der letztere Vorteil wird aber stets durch Komplizierung der Apparatur erkauft. Die meisten lassen sich auch gut für große Substanzmengen größer bauen. Dagegen haben alle Modelle, die Füllkörper besitzen, also Hempel und seine Kombinationen mit anderen Modellen, einen großen Substanzverlust durch Adhäsion, so daß sie in ihrer Normalform für die Destillation kleiner Mengen (20 ccm) nicht brauchbar sind. Will man aber durch kleinere Baugröße (Verminderung der Höhe und Füllung) diesen Umstand korrigieren, so sinkt die Leistungsfähigkeit derart, daß eine Präzisions-Trennung nicht mehr möglich ist. Klasse II, III und IV, die nur einen geringen Substanzverlust haben, wären auch für kleine Mengen brauchbar, wenn nicht die eintretende Komplizierung eine allgemeine Anwendung bis heute gehindert hätte. Da man im Laboratorium erfahrungsgemäß vor dieser Komplizierung zurückschreckt, suchte ich die Lösung in der wenig versprechenden Klasse I, und tauschte die hohe Destilliergeschwindigkeit an die kleine. Das Duftonsche Modell mit seinem einfachen Bau und der hohen Destillationsschärfe schien mir besonders geeignet zu weiteren Versuchen, die mich schließlich zur Konstruktion des folgenden Apparates führten.

Konstruktion des Apparates für 20 ccm¹.

Er stellt im wesentlichen eine Kombination des Duftonschen Spiralaufsatzes mit dem Golodetzchen Birektifikator dar. Die Tafel 6 zeigt den Apparat im Schnitt. Er besitzt eine Höhe von 35 cm bei 3 cm Breite. Dagegen beträgt der Weg, den die Dämpfe

¹ Der Apparat wird hergestellt durch die Firmen Gerber & Co., Spiegelgasse 9, Zürich und Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür.

in ihm durchlaufen müssen, ca. 150 cm. Sie treten aus dem Siedegefäß, wie die Pfeile angeben, zuerst ins Außenrohr b ein, und steigen, vor allzu starker Abkühlung durch den Glasmantel a geschützt, empor bis zur Verschmelzungsstelle von Außen- und Innenrohr unter dem Ansatz der Entbindungsröhre f. Ein Teil des Dampfes kondensiert sich dabei und führt die schwerst-siedende Komponente größtenteils ins Siedegefäß zurück. Die so vorfraktionierten Dämpfe wenden sich zwischen Mittel- und Innenrohr c, d abwärts und treten von unten ins Innenrohr d ein, das einen Glasstab mit lose aufgewundener Glasspirale enthält. Die aufsteigenden Dämpfe strömen nun auf etwa 120 cm langem Spiralweg im Gegenstrom dem niederrieselnden Kondensat entgegen, so daß sich längs dieses ganzen Weges der Austausch von Leicht- und Schwersiedendem vollziehen kann. Das direkte Eintreten der Dämpfe vom Siedegefäß ins Innenrohr verhindert der Syphon g, den ein einziger Tropfen des im Innenrohr niederrieselnden Kondensats schließt. Er leitet den Rückfluß des Innensystems wieder ins Siedegefäß zurück. Die oben aus dem Spiralweg tretenden Dämpfe bespülen das Thermometer, ein Teil verdichtet sich im Thermometerstutzen e und bildet den nötigen Rückfluß. Der Restdampf wird durch die Entbindungsröhre f weggeleitet. Die Maße des Thermometerstuzens und die Höhe der Ansatzstelle der Entbindungsröhre sind so gewählt, daß die Abkühlung durch die Zimmerluft eben genügt, um die Spirale mit Kondensat normal zu befeuchten, wenn die Dampftemperatur nicht über 160° beträgt. Ist die Rückflußmenge zu groß, so kann die Ausstrahlung des Thermometerstuzens durch Isolierung verkleinert werden. Ist sie zu klein, so läßt sie sich durch Umwinden des Stuzens mit einem wasserdurchströmten Rohr vergrößern.



**Apparat
für 20 ccm.**

Tafel 6.

Die Unterschiede, die diese Konstruktion von den verwendeten Vorbildern charakterisieren, sind die folgenden: Der Duftonsche Apparat ist mit 120 cm Gesamthöhe nicht mehr handlich, darum wurde die Höhe auf 35 cm reduziert. Um an Spiralweg nicht zu viel zu verlieren, wurde die Ganghöhe der Spirale verkleinert. Weil aber bei 0,8 cm Ganghöhe Stauungen auftreten, so wird die Menge des Rückflusses dadurch vermindert, daß der Dampf der eigenen Flüssigkeit zum Erwärmen des unteren Teils des Spiralrohrs verwendet wird. Die Glasperlenfüllung des Golodetzschen Außenrohrs wird wegen zu hohem Adhäsionsverlust weggelassen, und der außen aufsteigende Dampf nicht verdichtet und oben ins Innenrohr geleitet, sondern direkt im Mittelrohr in Dampfform zurückgeführt und unten ins Innenrohr zur Weiterfraktionierung eingeleitet. Die Kupferspirale, die Dufton verwendet, ist durch eine gläserne ersetzt, so daß der Apparat für alle Flüssigkeiten brauchbar ist. Und endlich ist die Baumwollisolation, die den Duftonschen Apparat undurchsichtig macht, ersetzt durch einen gläsernen Wärmeschutzmantel, der den gleichen Zweck erfüllt.

Kritik des Apparates für 20 ccm.

Als Vorteile des Apparates können genannt werden, daß er handlich, durchsichtig und ganz aus Glas gebaut ist. Er kann bei Destillationen bei Atmosphärendruck bis etwas 170° C gebraucht werden, bei Destillationen im Vakuum bis 190°, entsprechend ca. 300° bei Atmosphärendruck. Das schließt fast alle praktisch vorkommenden Fälle ein. Noch höher siedende Gemische sind destillierbar, wenn zwischen Glasmantel und Aufsatz eine elektrische Heizwicklung gelegt wird, wodurch die Wärmestrahlung beliebig verkleinert werden kann. Tief siedende Körper sind destillierbar, wenn man die Wärmestrahlung des Apparates vergrößert durch Zirkulation von Wasser im Außenmantel (siehe Trennung von Pentan und Isopentan). Nachteile: Die Destillationsgeschwindigkeit ist recht klein und läßt das Verwendungsgebiet des Apparates scharf umgrenzen: für Trennung kostbarer Substanzen im Laboratorium, für wissenschaftlich wertvolle

Trennungen kleiner Mengen und für Analysenzwecke. Ferner ist er wegen der kleinen Destillationsgeschwindigkeit naturgemäß sehr empfindlich gegen Schwankungen in der Wärmezufuhr sowohl als in der Wärmeausstrahlung. Um seine maximale Trennungsfähigkeit ausnützen zu können, muß er vor Zugluft geschützt aufgestellt werden, und die Temperatur des Ölbad es oder die Flammengröße muß möglichst konstant gehalten werden. Aus diesem Grunde habe ich auch teilweise elektrische Heizung gebraucht, die sich sehr gut bewährte. Hatte man damit die richtige Badtemperatur gefunden, so konnte die Destillation ganz sich selbst überlassen bleiben. Nur die periodischen Ablesungen zur Aufstellung der Kurve wurden gemacht. Eine Gefahr liegt für den, der den Apparat zum erstenmal gebraucht auch darin, daß er bei Beginn der Destillation zu rasch erhitzt. Weil der kalte Apparat am Anfang viel mehr Dampf kondensiert, als wenn einmal das Wärmegleichgewicht erreicht ist zwischen Wärmezufuhr und Wärmeausstrahlung, so wird dann das innere System überflutet und es können Stauungen auftreten. Nimmt man aber auf diese drei Umstände: langsames Steigern der Temperatur, gleichmäßige Wärmezufuhr und Schutz vor bewegter Luft, die nötige einem Präzisionsfraktionierapparat gebührende Rücksicht, so liefert er die nachfolgenden Resultate.

Beispiele zum Apparat für 20 ccm.

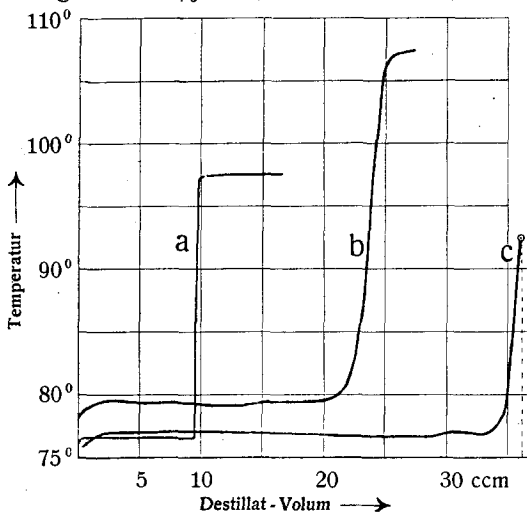
a) Alkohol—Wasser.

Verwendet wurde 20 ccm Mischung von 10 ccm 95%igem Alkohol und 10 ccm destilliertes Wasser. Zurückerhalten wurden 9,5 ccm Alkohol von 94,8 Volumenprozent, also fast 95% der verwendeten Menge. Die Kurve a (Tafel 7) zeigt den fast theoretischen Verlauf der Trennung. Die Destillationszeit war 42 Minuten, die Destillationsgeschwindigkeit ca. 0,25 ccm pro Minute.

b) Benzol—Toluol.

Verwendet wurde bei Kurve b 30 ccm Mischung, bestehend aus 25 ccm Benzol und 5 ccm Toluol. Erhalten wurde 21,4 ccm Benzol vom Siedepunkt $79-80^{\circ} = 86\%$ der angewendeten Menge, und 4,6 ccm Mittelfraktion. Der Rest ist Toluol vom Siedepunkt über $107,5^{\circ}$ (unkorrigiert). Die Destillationszeit war $2\frac{1}{2}$ Stunden, die Destillationsgeschwindigkeit ca. $\frac{1}{6}$ ccm/min.

Kurve c zeigt den Verlauf einer Analysen-Destillation von Gaswerksbenzol, das mit Schwefelsäure von den ungesättigten Körpern befreit worden war. Es wurden 40 ccm Substanz verwendet und bis 94° abdestilliert (Arithmetisches Mittel der Siedepunkte von Benzol und Toluol). Die Destillationsgeschwindigkeit betrug 0,15 ccm/min. Die Projektion des End-



Trennung von Alkohol-Wasser (a),
Benzol—Toluol (b, c).

Tafel 7.

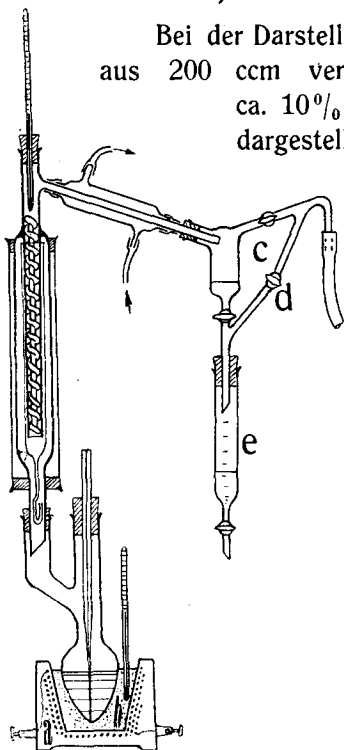
punktes auf die Abszissenachse ergibt 36,3 ccm Benzol gleich $90,75\%$ der verwendeten Menge. Der Rückstand auf Toluol berechnet betrug $9,25\%$. Die Dichte des erhaltenen Reinbenzols war 0,8803; eine Probe davon erstarrte sofort völlig bei -10° (in Acetonkohlen säuregemisch). Die nach der für Handelsbenzole üblichen Analysenmethode¹ erhaltenen Werte betragen: bis 90° siedendes Benzol $92,0\%$; bis 95° siedendes Benzol $94,0\%$. Doch erwies sich dieses Benzol durch seine Dichte von 0,8780 als etwas weniger rein, wodurch sich der größere Prozentgehalt erklärt.

¹ Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., III, S. 411.

Beispiel b und c sind aus den Vorarbeiten zu einer vereinfachten Leichtölanalyse herausgegriffen, die bereits durch Dr. Schläpfer, Eidgenössische Brennstoffprüfungsanstalt in Zürich, in Arbeit genommen ist.

c) Bromwasserstoffsäure — Wasser.

Bei der Darstellung von Bromwasserstoffsäure sollte aus 200 ccm verdünnter wässriger Lösung von ca. 10% HBr die konstant siedende Säure dargestellt werden. Es ergab sich neben 150 ccm Wasser als erster Fraktion und einer auf 1 ccm geschätzten Mittelfraktion 50 ccm klare, farblose Säure vom Sdp. 124° (48% ig). Destillationsgeschwindigkeit zirka 2,7 ccm/min. Die Destillationskurve verläuft analog wie bei Alkohol — Wasser. In gleicher Weise wurde auch Salpetersäure — Wasser destilliert. Die Kurve verläuft ebenfalls ganz ähnlich wie hier.



- a = Elektrischer Heizkörper.
- b = Eisenspäne-Bad.
- c = Vakuum - Dreieck.
- d = Dreiweg - Hahn.
- e = Meßgefäß.

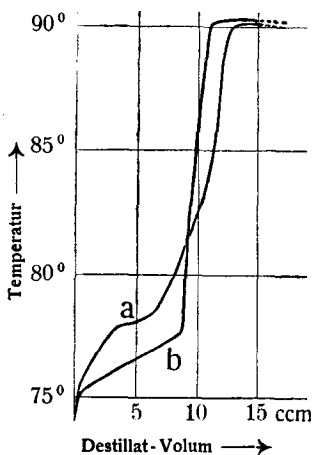
**Apparat für 20 ccm
bei Anwendung von Vakuum.**

Tafel 8.

d) Monoäthylanilin — Diäthylanilin.

Das Gemisch liegt stets vor bei der Äthylierung von Anilin im Autoklaven, und es ist technisch auch bei größten Mengen recht schwer, es durch Destillation zu trennen. Ich verwendete 20 ccm Mischung, bestehend aus 10 ccm reinem Monoäthylanilin (Sdp. 204°) und 10 ccm reinem Diäthylanilin (Sdp. 213°). Die Siedepunkts-

differenz beträgt also nur 9° . Die Destillation wurde mit der in der Tafel 8 angegebenen Vorrichtung im Vakuum bei 14 mm ausgeführt, und zwar zeigt die Kurve a (Tafel 9) das Resultat bei $1\frac{1}{2}$ Stunden Destillationsdauer, Kurve b bei $2\frac{3}{4}$ Stunden Zeitaufwand. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug also im zweiten Falle ca. 0,1 ccm pro Minute. Es wurden 8,6 ccm = 86 % des verwendeten Monoäthylanilins rein zurückgewonnen, und die Mittelfraktion betrug nur 2 ccm = 10% des Ganzen.



Trennung von Mono- und Di-Äthylanilin.

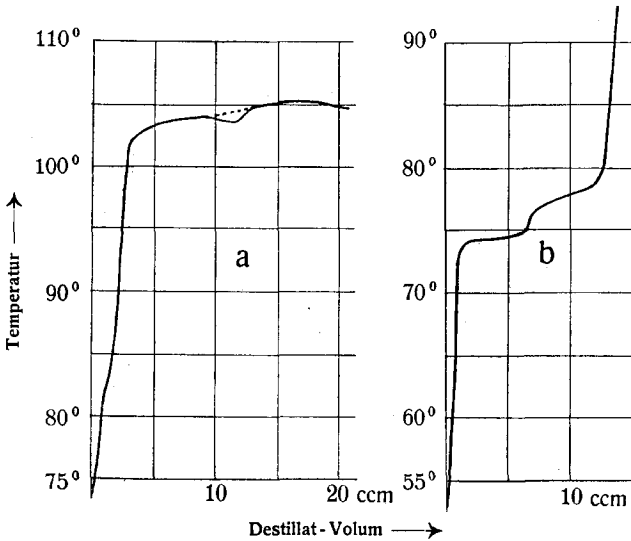
Tafel 9.

e) Geruchstoffe des ranzigen Kokosfettes.

Es handelte sich darum, die übelriechenden Ketone des ranzigen Kokosfettes¹ zu isolieren und identifizieren. Die Trennung war auch hier nicht mit gewöhnlichen Aufsätzen durch einmalige Destillation zu bewerkstelligen, denn trotzdem die Siedepunkte etwa 30° C auseinanderliegen, bewirkten die kleinen Mengen von Verunreinigungen, daß weder die richtig siedenden Ketone selbst noch ihre kristallisierten Derivate (Semicarbazone) mit einem eindeutigen Schmelzpunkte erhalten werden konnten. Bei der ersten Destillation standen ca. 25 ccm Substanz zur Verfügung, die die höher siedenden Ketone enthielt (Sdp. $102-105^{\circ}$ bei 12,5 mm). Es ergab sich bei einer Destillationsgeschwindigkeit von ca. 0,1 ccm/min. und 12,5 mm Quecksilber die Kurve a (Tafel 10). Bei der zweiten Destillation wurden etwa 20 ccm Flüssigkeit destilliert, die die niedersiedenden Ketone enthielt (Sdp. $60-80^{\circ}$ bei 12,5 mm). Kurve b zeigt den Destillations-Verlauf bei einem Vakuum von 11 mm und

¹ Demnächst erscheinende Züricher Dissertation von Stärkle, dipl. Ing.-Chem.

ca. 0,1 ccm Destillationsgeschwindigkeit. Bei beiden Destillationen wurden aus den reinen Fraktionen die Semicarbazone hergestellt



Reinigung von a) Methylnonylketon,
b) Methylheptylketon.

Tafel 10.

und durch Schmelzpunkts- und Mischprobe die Ketone identifiziert. Es handelte sich um Methylnonylketon (a) und Methylheptylketon (b).

f) Fettsäuren des Kokosfettes.

Diese Arbeit, die sich an die vorhergehende anschließt, war für mich von Bedeutung, weil hier bei 10 mm Vakuum fast 190° Dampftemperatur bewältigt wurde und dabei nicht nur zwei Körper, sondern eine homologe Reihe getrennt wurde. Da diese Fettsäuren fest sind, so wurde, um das Verstopfen der Entbindungs- und Meßröhre zu verhüten, der ganze absteigende Teile

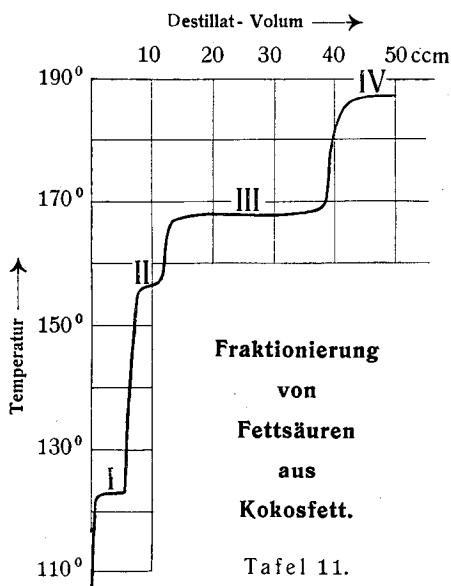
der Apparatur durch ein einfaches Dampfrohr erwärmt. Die Fettsäuren wurden aus Kokosfett hergestellt durch Verseifen, Ansäuern, Ausäthern und Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das völlig trockene Fettsäuregemisch der fraktionierten Destillation unterworfen und dabei bei 14 mm Vakuum und 0,1 cm Destillationsgeschwindigkeit/min. die nachstehende Kurve (Tafel 11) erhalten. Darin bedeuten die römischen Zahlen:

I = Caprylsäure, erhalten mit einem Siedepunkt von $123-124,5^{\circ}$ (10 mm) [Beilstein, II, 347: Sdp. $123,5-124,3^{\circ}$ (10 mm)].

II = Caprinsäure, erhalten mit einem Siedepunkt von 156° (10 mm) [Beilstein, II, 355: Sdp. $153-154^{\circ}$ (13 mm)].

III = Laurinsäure, erhalten mit einem Schmelzpunkt von $43-44^{\circ}$. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol: Smp. $43-44^{\circ}$ (Beilstein, II, 359: $44,0^{\circ}$).

IV = Myristinsäure, erhalten mit einem Schmelzpunkt von $52-53^{\circ}$. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol: Smp. $53-53,5^{\circ}$ (Beilstein, II, 365: Smp. 54°).



Einzig die Caprinsäure, die auch in geringster Menge vorhanden ist, scheint nicht völlig rein zu sein. Bei den übrigen Fettsäuren (I, III, IV) stimmt der Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt genau mit dem entsprechenden Beilsteinzitat überein.

g) α - und β -Santalen.

Aus dem Laboratorium von Prof. Dr. Ruzicka erhielt ich die Anregung, die beiden Sesquiterpene α - und β -Santalen aus dem Vorlauf des Sandelholzöls der fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Da das Beispiel wegen der kleinen Siedepunktsdifferenz von nur ca. 7° C besonderes Interesse bot, so sei es hier ausführlicher dargestellt. Ich wendete hier zum ersten Male eine wiederholte Fraktionierung an, die es erlaubt, auch sehr schwierig zu trennende Gemische zu verarbeiten, sobald sich die Möglichkeit bietet, den Verlauf der Destillation durch Untersuchung der Destillate zu überwachen. In diesem Falle war das Kriterium das optische Verhalten der Destillate, das bei dem α - und β -Körper verschieden ist und durch Feststellung der Drehung gestattet, den Gehalt des Produktes festzustellen.

Frühere, weniger exakte Fraktionierungen ergaben die folgenden Konstanten¹:

α -Santalen, Sdp. 118—120° (9 mm), Drehung = -15°;

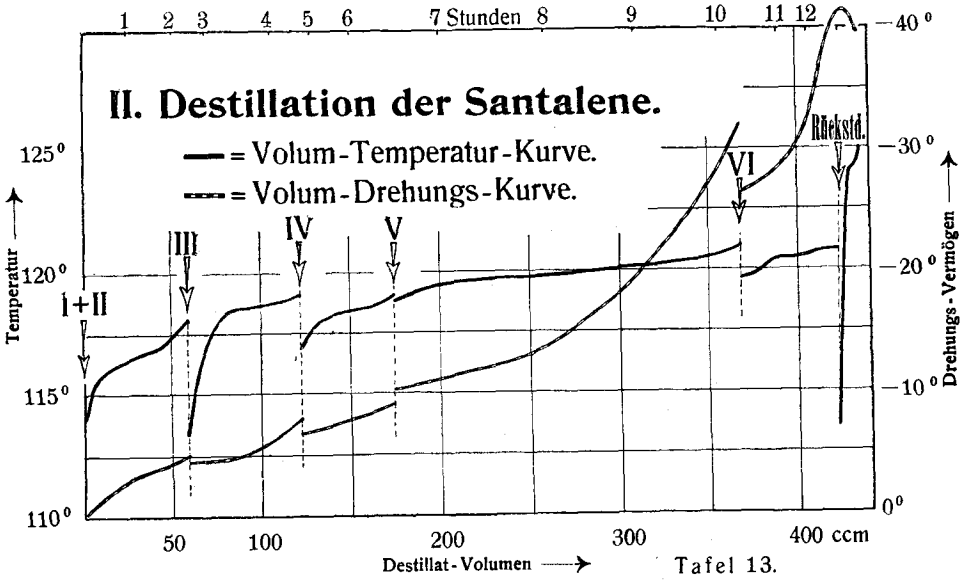
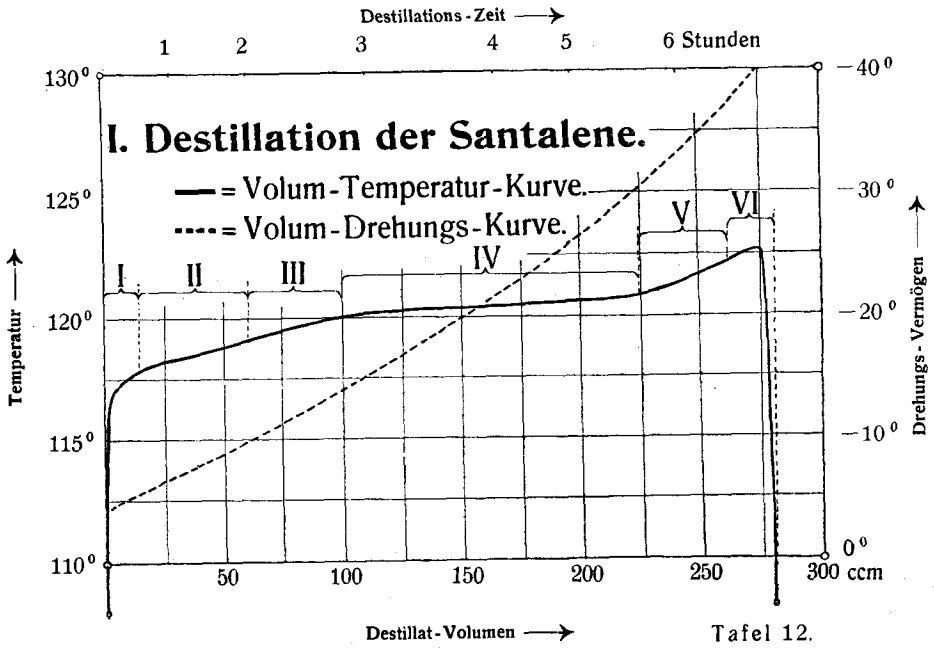
β -Santalen, Sdp. 125—127° (9 mm), Drehung = -35°.

Die letzten bisher erhaltenen Fraktionierungen von Schimmel & Co. ergaben eine Drehung von -3° für α -Santalen und -41° für β -Santalen.

Die verwendeten Santalene waren von der Firma Schimmel & Co.² geliefert. Sie wurden zur Reinigung zweimal im Vakuum über Natrium destilliert und ergaben bei der Analyse genau auf $C_{15}H_{24}$ stimmende Werte. Meine erste Destillation, ausgeführt mit 200 g Substanz im Vakuum bei 12 mm und einer Destillationsgeschwindigkeit von ca. 0,8 ccm/min. lieferte das folgende Ergebnis: Die Volum-Temperatur-Kurve (Tafel 12) verläuft so schön flach, daß kaum eine wesentliche Trennung der Körper vorzuliegen scheint. Wie weitgehend diese indessen bereits erfolgt ist, zeigt die Volum-Drehungs-Kurve. Die Drehungs-Werte von -5°

¹ Semler, B. 40, 3321

² Für die Isolierung von Santalen von Schimmel & Co. (Ber. Okt. 1910, 106), kamen größere Mengen Sandelölvorlauf zur Verarbeitung. Es wurde aus Vakuumapparaten, die mit angeschmolzener Hempelscher Glasperlenkolonne und Dephlegmator besonderer Konstruktion versehen waren, fraktioniert.



für α -Santalen und $-39,2^\circ$ für β -Santalen erreichen fast die Werte von Schimmel & Co. — Die zweite Destillation wurde ausgeführt, indem die bei der ersten Destillation gewonnenen Fraktionen im gleichen Aufsatz sukzessive nochmals destilliert wurden. Die Pfeile mit der römischen Zahl zeigen den Zeitpunkt, bei dem die betreffende Fraktion zugegeben wurde (Tafel 13). Aus der Kurve ergibt sich also, daß mit einer Drehung von $-0,6^\circ$ für α -Santalen und $-41,4^\circ$ für β -Santalen die Werte der peinlich genauen Arbeiten von Schimmel überholt sind. Aus der Kurve läßt sich auch erkennen, daß bei so kleinen Siedepunktdifferenzen der steigende Siedepunkt nicht mehr als alleiniges Kriterium beim Zugeben der folgenden Fraktionen genommen werden darf. So zeigt z. B. die Volum-Temperatur-Kurve bei Zugabe von Fraktion III einen großen Sprung abwärts, während die Volum-Drehungs-Kurve gerade hier einen stetigen Verlauf zeigt. Dagegen wurde Fraktion IV etwas zu spät zugegeben, auch Fraktion VI. An beiden entsprechenden Stellen der V.-D.-Kurve finden sich Unstetigkeiten. Das rasche Ansteigen der V.-T.-Kurve nach Zugabe des Rückstandes deutet auf eine höher siedende Verunreinigung. In der Tat bestätigt sich dies in der Volum-Drehungs-Kurve; die Drehung sinkt wieder. — Die dritte Destillation wurde unter gleichen Bedingungen mit den aus der zweiten Destillation erhaltenen Fraktionen ausgeführt, um zu erfahren, wie weit die Trennung mit Erfolg fortzusetzen sei. Der Kurvenverlauf ist wie oben (Tafel 13). Es ergab sich für α -Santalen nun eine positive Drehung von $+2,3^\circ$, für β -Santalen $-43,6^\circ$. Das Drehungs-Intervall der beiden Körper erweiterte sich also wiederum um mehr als 5° . Der Versuch wurde hier abgebrochen. Es läßt sich aber mit großer Sicherheit sagen, daß die wahren Werte noch einige Grade weiter auseinander liegen.

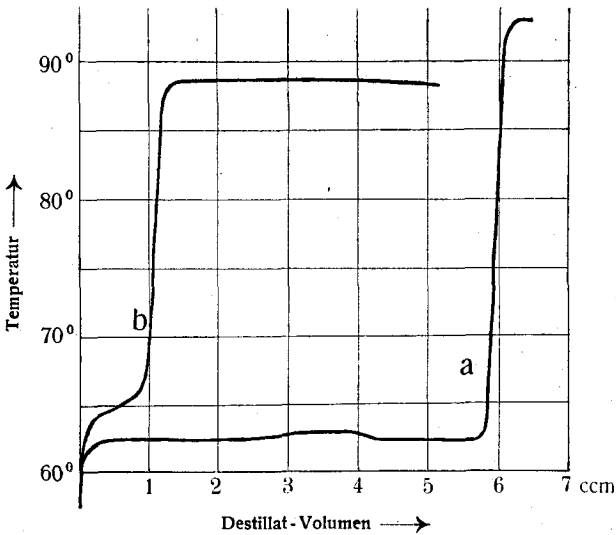
h) Nachweis von kleinen Mengen Methylalkohol.

Es lag der praktische Fall vor, in ca. 200 ccm wässriger Lösung den darin enthaltenen, unbekanntem Alkohol (ca. 0,5 g) zu identifizieren. Die Lösung war erhalten worden beim Ver-

seifen des Esters, der den fraglichen Alkohol gebunden enthielt. Bei so verdünnter Lösung ($\frac{1}{4}$ %ig) war es unsicher, ob die Ausschüttelungs- oder Extraktionsmethode zum Ziele führe. Darum wurde die Lösung der fraktionierten Destillation unterworfen. Der Vorlauf von ca. 0,8 ccm bestand in der Hauptsache aus dem fraglichen Alkohol. Durch Verestern mit p-Nitro-Benzoylchlorid und Bestimmung des Schmelzpunktes des erhaltenen Produkts (95—96°) wurde der Alkohol einwandfrei als Methylalkohol erkannt.

i) Formaldehyd — Methylalkohol.

Die Anregung zur Trennung dieses Gemisches ging vom Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Treadwell aus. Die technisch gebrauchte 40%ige Formalinlösung enthält infolge der Her-



Fraktionierung von Formalin-Lösung.

Tafel 14.

stellungsweise stets ca. 5—10% Methylalkohol. Es sollte festgestellt werden, ob sich nicht durch einen zweckmäßigen Destillierapparat eine analytisch brauchbare Trennung der beiden Körper erreichen läßt. Zu diesem Zwecke wurden 50 ccm gewöhnliche

Formalinlösung in meinem Apparat der fraktionierten Destillation unterworfen, und zwar wurde hier die kleinste Destillationsgeschwindigkeit verwendet, die er gestattete (0,03 ccm/min.). Die Projektion der Mitte des aufsteigenden Kurventeils der Kurve a (Tafel 14) gibt 5,9 ccm Methylalkohol, entsprechend ca. 11,8 Volumenprozent. Der erhaltene Methylalkohol war so rein, daß sich in den ersten 5,5 ccm des Destillates mit der äußerst empfindlichen Resorcin-Natronlauge-Reaktion der Formaldehyd nicht mehr nachweisen ließ.

Die Kurve b zeigt den Destillationsverlauf bei größerer Destillationsgeschwindigkeit (ca. 0,06 ccm/min.). Nur dem Umstand, daß die Destillationsgeschwindigkeit so stark gedrosselt werden kann, ist es also zuzuschreiben, daß die Trennung bei Kurve a noch zu einem so guten Resultat führt.

k) Trennung von Normal-Pentan und Iso-Pentan.

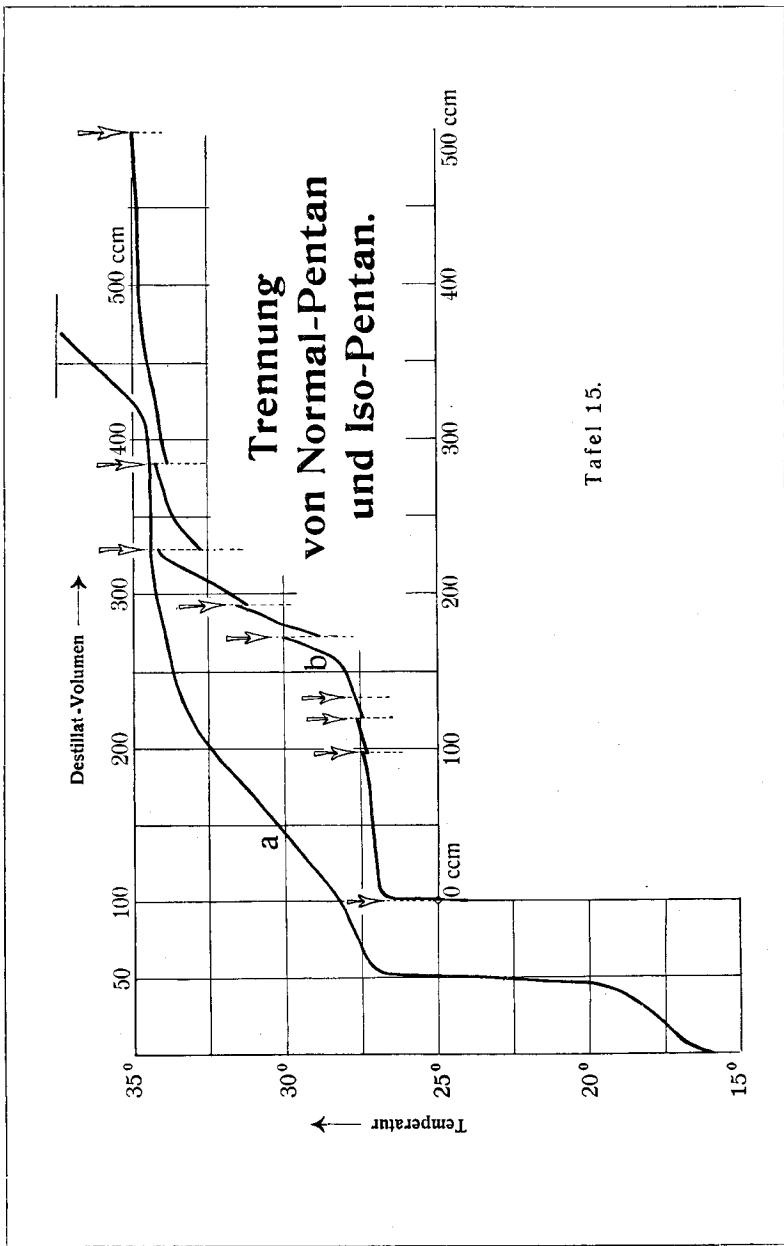
Diese beiden Kohlenwasserstoffe, die im amerikanischen Petroleum vorkommen, wurden 1897 von Young und Thomas¹ zu trennen versucht. Sie fraktionierten die zu trennenden Dämpfe in einer Oberflächenkolonne vor² und leiteten sie dann zur weiteren Fraktionierung durch einen Thermostaten-Aufsatz. Nach 13 maliger Wiederholung der Destillation waren von 1030 g Ausgangsmaterial 175 g = 17,0 Gewichtsprozent Normal-Pentan und 101 g = 9,8 Gewichtsprozent Iso-Pentan gewonnen worden.

Der Zweck meiner Aufgabe lag hier darin, zu prüfen, ob nicht durch einfache Anordnungen mein Apparat auch für tiefer siedende Stoffe verwendet werden könne, und ob sich nicht der Thermostaten-Aufsatz vermeiden ließe.

Da im technischen Petroläther vom Sdp. 30—50° noch tiefer und besonders noch höher siedende Paraffine außer den gewünschten Pentanen enthalten sind, handelte es sich vor allem darum, n-Pentan (Sdp. 36,3°) und Iso-Pentan (Sdp. 28°) von den Butanen und Tetramethylmethan (Sdp. +9°) einerseits und den Hexanen (Sdp. 49—72°) andererseits zu trennen. Als Vor-

¹ Journ. Chem. Soc. 71, T. 440.

² Young-Thomas, Chem. News 71, 177 (siehe Tafel 2; 11).

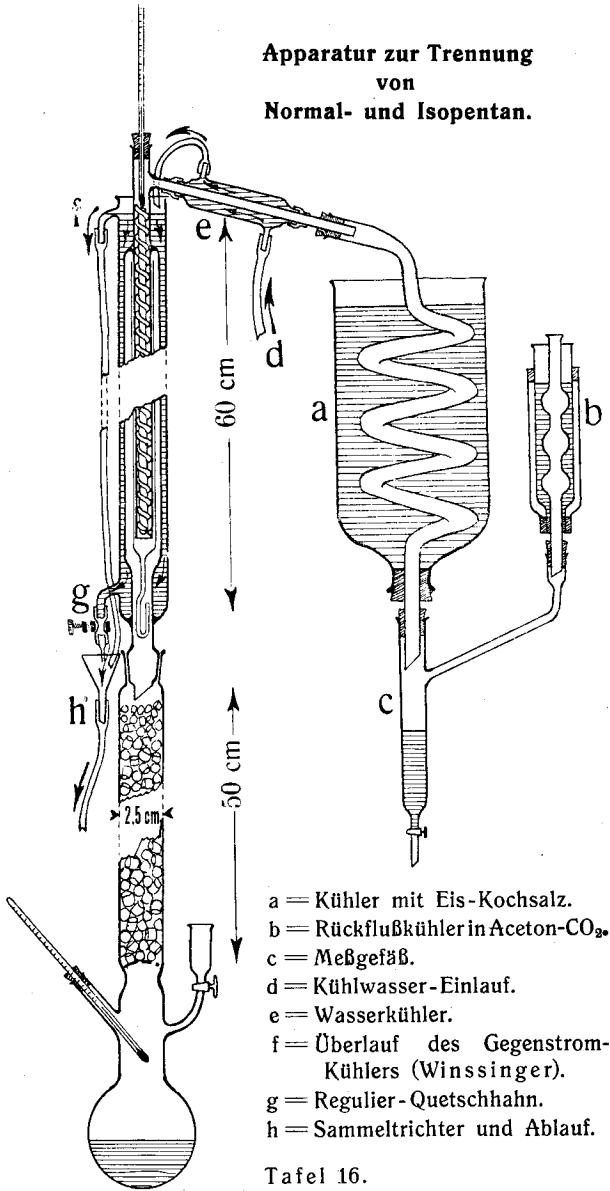


Tafel 15.

fraktionierkolonne wurde ein Hempelsches Rohr mit Koksfüllung und Winssinger-Kühlschlange mit 1 m Höhe verwendet, auf das zur weiteren Trennung des Restdampfes mein Apparat für 20 ccm aufgesetzt war. Außen war er mit einem wasserdurchströmten Kautschukschlauch umwunden, um die Wärmestrahlung zu erhöhen. Der absteigende Teil der Apparatur ist gleich wie bei den folgenden Fraktionierungen, ich verweise auf die dortige Tafel 16. — Die Destillation von 800 ccm technischem Petroläther (Sdp. 30–50°) ergab bei 1,5–2 ccm Destillationsgeschwindigkeit pro Minute die Kurve a (Tafel 15). Der Vorlauf, ca. 47 ccm, besteht in der Hauptsache aus den Butanen und Tetramethylmethan, die hier natürlich, weil das Thermometer der Außentemperatur ausgesetzt war, bei Zimmertemperatur übergangen. Die über 34,5° übergangenden Anteile, die schon Hexane enthalten (letzter ansteigender Kurventeil), wurden wie die Vorläufe nicht weiter berücksichtigt. Die Mittelfractionen von 26–34,5° (323 ccm) wurden weiter verwendet mit den aus einer zweiten Destillation analog gewonnenen Menge Pentane, so daß total $323 + 368 = 691$ ccm Pentane zur weiteren Verfügung standen. — Die weitere Verarbeitung erfolgte in der nebenstehend abgebildeten Apparatur (Tafel 16). Auf den Kolben aufgesetzt ist ein Hempelsches Rohr mit Perlenfüllung, das durch den Rückfluß des oberen Aufsatzes („für 20 ccm“) berieselt ist. Um diesen Rückfluß groß zu machen, wurde mein Aufsatz direkt in das Kühlwasser eingebettet, was natürlich nur eine Modifikation des Winssingerschen Prinzipes darstellt. Die den Aufsatz verlassenden Dämpfe passierten einen gewöhnlichen Wasserkühler und traten dann in eine dicke Kühlschlange ein, die in Eis-Kochsalz-Mischung lag. Von dort tropfte das gewonnene Destillat ins Meßgefäß. Um die Verdampfung des Destillates aus dem Meßgefäß möglichst klein zu machen, ging das aufsteigende Verbindungsrohr mit der Außenluft durch ein mit Kohlensäure-Aceton-Lösung (–40°) beschicktes Kühlgefäß, das so als Rückflußkühler wirkte.

Die in der ersten Destillation erhaltenen Iso-Pentan- und Mittelfractionen wurden noch zweimal weiter getrennt in dieser Apparatur. Der Verlauf der vierten Destillation, wobei auch die Normal-Pentan-Fractionen wieder destilliert wurden, ergab die

Apparatur zur Trennung
von
Normal- und Isopentan.



Tafel 16.

Kurve b. Es wurden erhalten 153 ccm = 97,4 g = 22,0% der verwendeten Menge vom Sdp. 27—28° = Iso-Pentan und 270 ccm = 173,7 g = 39,3% Normal-Pentan vom Sdp. 34—34,9°. Die Mittelfraktion ist auf ca. 70 ccm zusammengeschrumpft.

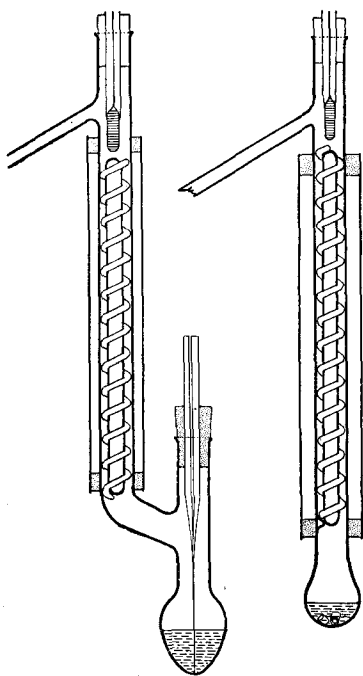
Von den Endprodukten wurde die Dichte und der Brechungsindex bestimmt:

Normal-Pentan: Dichte bei 0° = 0,64317, $n_D^{20^\circ} = 1,35915$;

Iso-Pentan: Dichte bei 0° = 0,63654, $n_D^{20^\circ} = 1,35527$.

Apparat für kleinste Mengen.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Staudinger versuchte ich die Konstruktion eines „Mikro-Fraktionier-Apparates“, der gestatten sollte, bis auf 2 ccm Substanzmenge herab zu destillieren. Bei so kleinen Mengen versagt der Apparat für 20 ccm, da er immerhin ungefähr 2 ccm Substanzverlust durch Adhäsion hat. Nur ein Apparat mit höchstens 0,5 ccm Benetzungsverlust kann zum Ziel führen. Die erste Bedingung zum Gelingen ist also ein weiteres Verkleinern des Aufsatzes, sogar, wenn es auf Kosten der Destillationsschärfe sein sollte. Da hier nur die größte Gleichmäßigkeit in der Erwärmung des Siedegefäßes in Frage kommt, so wurde elektrische Heizung verwendet. Wo diese nicht zur Verfügung steht, muß mit Mikrobrenner und Windschutz eine gleichmäßige Wärmezufuhr möglich gemacht werden.



Apparat für kleinste Mengen.

Der Apparat ist äußerst einfach. Die Höhe ist nur noch 15—20 cm, Siedegefäß und Aufsatz sind verschmolzen. Im Innern ist ein Glasstab mit aufgewundener Spirale. Um die Wärmeabgabe gleichmäßig zu machen, umschließt das ganze ein gläserner Wärmeschutzmantel. Bei Vakuumdestillation ist der kleine Claisen-Kolben unten angeschmolzen. Durch dieses Verschmelzen wird jeder Substanzverlust und Verunreinigung derselben durch den Kork oder Kautschuk vermieden. Und weil auch hier die Spirale herausgenommen werden kann, so ist die Reinigung sehr leicht. Zur Beurteilung der Trennungsschärfe folgen einige Beispiele.

a) Alkohol — Wasser.

Verwendet wurden 2 ccm Flüssigkeit, 1 ccm destilliertes Wasser und 1 ccm 92% iger Alkohol. Die Destilliergeschwindigkeit betrug 1,75 Tropfen pro Minute. Die Mittelfraktion betrug von 77,2° bis 98,2° nur 4 Tropfen = 10% der Gesamtmenge. Der erhaltene Alkohol der ersten Fraktion, 0,8 ccm, wurde mit dem Refraktometer auf seinen Gehalt untersucht. Er erwies sich als ca. 94% ig, besser als der verwendete.

b) Benzol — Toluol.

Beschickung war 1 ccm Toluol und 1 ccm Benzol. Dieses Beispiel läßt durch seine Mittelfraktion von 82,3—106° = 12 Tropfen = 30% der Gesamtmenge die Grenze der Leistungsfähigkeit deutlich erkennen.

c) Acetylpyrrol.

6 ccm unreines Acetylpyrrol vom Sdp. 45—70° (bei 12,5 mm) war derart zu reinigen, daß die zu tief und die zu hoch siedenden Bestandteile abgetrennt wurden, weil nur der innerhalb eines einzigen Grades siedende Teil weiter verwendet werden durfte. Die Aufgabe wurde befriedigend gelöst, 4,2 ccm gingen innerhalb 0,8° über von 61,5—62,3° (12,5 mm). 1,2 ccm war Vorlauf, ca. 1 ccm Rückstand mit höherem Siedepunkt. Gearbeitet wurde auch hier mit elektrischer Heizung, die Destillationsgeschwindigkeit betrug 0,2 ccm/min.

d) Methylalkohol — Formalin.

Verwendet wurde 1 ccm Methylalkohol und 1 ccm 40% ige Formalinlösung. 24 Tropfen = 0,9 ccm wurden als recht reiner Alkohol wieder zurückerhalten.

Weitere Versuche.

Im Anschluß an die Trennungen mit kleinsten Substanzmengen wurden Versuche angestellt, ob sich nicht ähnlich gebaute größere Apparate zur Destillation technischer Mengen verwenden ließen. Es schien gar nicht unwahrscheinlich, daß sich dieses Prinzip der kontinuierlichen Entgegenführung von Kondensat und aufsteigenden Dämpfen auf langem Spiralwege auch im großen bewähre. Es wurde ein kupferner Aufsatz analog dem Apparat für 20 ccm gebaut, von 1 m Höhe 9 cm Durchmesser. Oben trug er einen Wassermantel mit Überlauf zur Verstärkung des Rückflusses. Die Spirale aus Kupferblech hatte 1 cm Ganghöhe. Eine Kupferblase von 35 l Inhalt diente als Siedegefäß.

Als Füllung wurden 19 kg Wasser, 1 kg 90% iger Sprit und 50 g Amylalkohol verwendet. Zuerst gingen 900 ccm Alkohol von durchschnittlich 95,7 Volumenprozent über bei 300 ccm Destillationsgeschwindigkeit pro Stunde, dann 100 ccm mit 88 Volumenprozent. Als das Thermometer rasch auf 91° gestiegen war, folgte der Amylalkohol. Es bildeten sich beim Destillat zwei Schichten: oben 56 ccm Amylalkohol, unten 46 ccm wässrige Alkohollösung. Das weitere Destillat war Wasser; das Thermometer blieb auf 98° stehen.

Bei der Prüfung der Fraktionen von 100 zu 100 ccm ergab sich, daß der Amylalkohol in der ersten Fraktion ($\frac{1}{4}$ %) und in den letzten Fraktionen ($IX = 0,36\%$) in größeren Mengen erscheint, während die Mittelfraktionen fast frei davon sind ($V = 0,002\%$) (kolorimetrisch bestimmt nach Komarowsky).

Ein abschließendes Urteil über die Verwendbarkeit im Großen läßt sich auf Grund der bis jetzt ausgeführten Versuche nicht geben.

Die Trennungsschärfe scheint ähnlich zu sein wie beim Apparat für 20 ccm; die Destillationsgeschwindigkeit ist im Verhältnis zu seinen Proportionen zu klein.

Eine weitere Versuchsreihe, die auf Anregung von Professor Dr. Treadwell ausgeführt wurde — Destillationen im elektrischen Feld — kann ich ebenfalls nur andeuten. Folgende Überlegung war leitend:

Es befinde sich ein Dampfgemisch von zwei verschiedenen hochsiedenden Stoffen im Zustande der Kondensation. Nebel- und Tröpfchenbildung, die man zu Beginn einer Destillation in weiten Röhren beobachten kann, wird eintreten. Diese Tröpfchen, die vorwiegend aus der höher siedenden Komponente bestehen dürften, können aber nicht ins Gefäß zurückfallen, sondern werden wegen ihrer Kleinheit vom Restdampfstrom weiter geführt und geraten so ins Destillat. Gelänge es diese Tröpfchen auf irgend eine Weise vom Restdampf zu trennen, so müßte das Destillat reiner erhalten werden können. Nun besitzen wir eine Methode, kleinste Partikel aus einem Gasstrom zu entfernen, die ausgezeichnete Resultate gibt. Es ist die elektrostatische Methode, die sich, von Cottrell zuerst eingeführt, als Entstaubungsverfahren einen wichtigen Platz in der Technik erobert hat. — Ich führte daher eine Anzahl von Destillationen aus, wobei in den Thermometerstutzen eines Hempelschen Rohres unterhalb der Entbindungsröhre ein elektrostatisches Feld eingebaut war. Dieses bestand aus einem Rohrstück aus feinem Kupferdrahtnetz, durch das zentral als zweite Elektrode ein Kupferdraht geführt wurde. Als Stromquelle diente der Wechselstrom eines mit Akkumulatoren betriebenen Induktors von 0,8 cm Funkenlänge. Zusammenfassend läßt sich über die erhaltenen Resultate sagen, daß, wenn überhaupt eine Verbesserung der Apparatwirkung zustande kommt, wie z. B. bei Alkohol—Wasser (große Differenz der Dielektrizitätskonstanten), diese so gering ist, daß sich die Verwendung der komplizierten Apparatur durchaus nicht rechtfertigt. Bei Gemischen mit kleiner Differenz der Dielektrizitätskonstanten wie z. B. bei Benzol-Toluol ließ sich eine Verbesserung der Destillationswirkung nicht nachweisen.

Zusammenfassung.

1. Es wird anhand bekannter Gesetze darauf besonders hingewiesen, daß beliebige, vollkommen ineinander lösliche Flüssigkeitsgemische bei weitem nicht in allen Fällen durch fraktionierte Destillation getrennt werden können, sondern nur dann, wenn die Totaldampfdruckkurve des Gemisches kein Maximum oder Minimum aufweist.

2. Es wurden die bekanntesten und leistungsfähigsten Laboratoriums-Fraktionier-Aufsätze in bezug auf ihre Verwendung zur Destillation kleiner Substanzmengen durchgeprüft und gefunden, daß alle Kombinationen mit Füllkörpern (Hempel usw.) wegen zu großem Benetzungsverlust ausscheiden, ebenso Aufsätze mit Thermostatenräumen, extra Systemen für besondere Kühlflüssigkeit oder Köhlsiedeflüssigkeit wegen der Komplizierung der Apparatur.

3. In der Voraussetzung, daß kleiner Substanzverlust und hohe Trennungsschärfe bei der Beurteilung eines Fraktionier-aufsatzes für kleine Mengen der Forderung großer Destillationsgeschwindigkeit voranzustellen sei, wurde ein Apparat konstruiert, der es ermöglicht, Substanzmengen von 20 ccm sicher zu trennen, sobald Unterschiede der Dampftensionen vorhanden sind. Die im Apparat verbleibende Menge ist ca. 3 ccm = 15% der verwendeten Menge.

4. Um die Leistungsfähigkeit des Apparates zu zeigen, wurden eine Anzahl Gemische von 7—30° Siedepunktsdifferenz fraktioniert destilliert und die erhaltenen Resultate graphisch wiedergegeben.

5. Analoge Versuche wurden mit einem kleinen Apparat für 2 ccm Gemisch durchgeführt. Der Adhäsionsverlust betrug hier $\frac{1}{2}$ ccm = 25% der verwendeten Menge.

6. Es zeigt sich, daß die beim Apparat für 20 ccm angewandten Prinzipien sich auch ins große übertragen lassen, doch ist die Destillationsgeschwindigkeit dann zu wenig groß.

7. Versuche, höher siedende Tröpfchen aus dem Dampfe durch elektrostatische Methoden abzuscheiden, ergaben kein praktisch verwertbares Resultat.

Curriculum vitae.

Ich, Gustav Widmer von Altnau und Andwil (Thurgau), wurde am 14. April 1895 als Sohn des Jean Widmer und der Margaretha geb. Wiesendanger in St. Gallen geboren. Nach Absolvierung der dortigen Primar- und Realschule besuchte ich vier Jahre lang das St. Gallische Lehrerseminar in Rorschach. Nach bestandener Patentprüfung im Frühling 1915 amtete ich als Primarlehrer in Rheineck bis zum Sommer 1918. Dann trat ich, nachdem ich die Aufnahmeprüfung an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich bestanden hatte, im Herbst 1918 in die chemische Abteilung derselben ein, und erwarb im Frühling 1922 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Hernach war ich drei Semester als Privatassistent bei Herrn Professor Dr. Bosshard tätig und führte die zu meiner Promotionsarbeit notwendigen Untersuchungen aus.