

Das dritte Halogenderivat der Phenylheptan-Reihe, das

Phenyl-heptylbromid,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot Br$ ,

kann man leicht aus dem Phenylheptylalkohol durch zweistündiges Erwärmen auf  $125^\circ$  mit der vierfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten. Es destilliert ohne Zersetzung unter 15 mm bei  $170-175^\circ$  und riecht ebenso schwach wie das Chlorid.

0.1700 g Sbst.: 0.1243 g AgBr.

$C_{13}H_{19}Br$ . Ber. Br 31.36. Gef. Br 31.11.

### 376. Anton Kailan: Über das spezifische Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei $25^\circ$ .

(Eingegangen am 4. Oktober 1911.)

Durch eine Reihe von Jahren habe ich eine große Anzahl von Bestimmungen der Veresterungsgeschwindigkeit organischer Säuren in wasserarmem und wasserreicherem Alkohol ausgeführt<sup>1)</sup>, wobei der Wassergehalt des wasserarmen Alkohols nach dem spezifischen Gewichte bei  $25^\circ$  berechnet wurde mit Benutzung der von Mendelejeff<sup>2)</sup> für diese Temperatur angegebenen Werte. Den Alkohol stellte ich mir, wie dies Mendelejeff getan hatte, durch Trocknen über Kalk her. Nun fand aber L. W. Winkler<sup>3)</sup> für seinen absoluten Alkohol, den er durch Trocknen mit Calcium erhalten hatte, bei  $25^\circ$  ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht als der zuletzt genannte Forscher, nämlich 0.78509 statt 0.78522. Dadurch ist, wie ich bereits vor ca. 2 Jahren ausführte<sup>4)</sup>, eine Unsicherheit in der Wassergehaltsangabe für meine Versuche von etwa 0.04 % oder 0.018 Molen pro Liter bedingt.

Um nun zwischen den beiden Zahlen entscheiden und eventuell eine entsprechende Korrektur an meinen Formeln anbringen zu können, habe ich mir aus genau nach der Winklerschen Vorschrift gereinigtem, ca. 99.8-proz. Alkohol durch zweimalige Destillation über Calciumspänen absoluten hergestellt. Von letzterem wurde unter Be-

<sup>1)</sup> B. 39, 1054 [1906]; Wiener Sitzungsberichte, math.-naturw. Kl., Abt. IIb, 115, 341, 799 [1906]; 116, 55, 459, 471, 573, 605, 829, 869, 975, 1048, 1069, 1093 [1907]; 117, 513, 775 [1908]; A. 351, 186 [1906].

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 138, 239 [1869].

<sup>3)</sup> B. 38, 3612 [1905].

<sup>4)</sup> Z. El. Ch. 15, 106 [1909]. Vergl. auch dort die Gründe, weshalb ich früher an den Zahlen von Mendelejeff, entgegen der Angabe von Winkler, festhalten zu dürfen glaubte.

nutzung eines in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geteilten, von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt kurz vorher geeichten Thermometers eine Reihe von Dichtemessungen — alle Angaben beziehen sich auf den luftleeren Raum — ausgeführt.

Das benutzte Pyknometer — eine Modifikation der Sprengel'schen Form — hatte bei  $25^{\circ}$  einen Inhalt von  $40.1607 \pm 0.0002$  ccm.

Für den Alkohol wurden nun für  $d_{\frac{25.00^{\circ}}{4^{\circ}}}$  die nachstehenden 7 Werte gefunden 0.7851 35, 27, 17, 38, 32, 22, 30; im Mittel also  $0.785129 \pm 0.000003$ . Ein Teil des so erhaltenen Alkohols wurde abermals über Calciumspänen destilliert und das spezifische Gewicht der Mittelfraktion bestimmt. Es wurde 0.785125 gefunden, also innerhalb der Versuchsfehler der gleiche Wert wie vor der Destillation. Demnach kann für das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols bei  $25^{\circ}$  **0.78518** angenommen werden, wobei unter Berücksichtigung eines Fehlers in der Temperaturbestimmung von  $0.01^{\circ}$ ) die Unsicherheit kaum mehr als eine Einheit der 5. Dezimale betragen dürfte. Dieser Wert stimmt mit dem Winklerschen (0.78509) innerhalb der bei letzterem möglichen Versuchsfehler — es kommen Abweichungen in seinen Zahlen bis zu 5 Einheiten der 5. Dezimale vor — überein, weicht aber nicht unwesentlich von dem Mendelejeffs (0.78522) ab. Dadurch wird eine Korrektur bei meinen eingangs erwähnten Versuchen nötig. Da aber dort stets auch das spezifische Gewicht des verwendeten Alkohols angegeben wurde, bietet diese Umrechnung keinerlei Schwierigkeiten: Es ist der Wassergehalt um 0.03 % oder 0.013 Mole pro Liter größer als dort angenommen war, und in den betreffenden Formeln ist ein um diesen Betrag niedrigerer Wert, d. h. für  $w$  stets ( $w - 0.013$ ), einzusetzen.

Nun hat, wie erwähnt, L. W. Winkler das spezifische Gewicht des mit Calcium getrockneten Alkohols bestimmt, andererseits H. Goldschmidt<sup>2)</sup> mit solchem Alkohol Veresterungsversuche angestellt, dagegen sind Veresterungsversuche mit Calcium-Alkohol unter gleichzeitiger Angabe von dessen spezifischem Gewichte nicht bekannt.

Daher wurden mit dem in der Rede stehenden Alkohol noch Veresterungsversuche angestellt, und zwar mit Benzoesäure und Chlorwasserstoff als Katalysator, und die so gewonnenen Zahlen mit den von Goldschmidt gleichfalls mit Calcium-Alkohol erhaltenen Werten verglichen.

<sup>1)</sup> Die Einstellung auf die Temperatur von  $25^{\circ}$  geschah im Thermostaten, die Temperaturablesung erfolgte mit der Lupe.

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 60, 728 [1907].

In den nachstehenden Tabellen ist  $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ , wobei  $a$  die Anzahl ccm Barytlaug bedeutet, die ursprünglich,  $x$  die Anzahl, die nach  $t$  Stunden zur Neutralisierung der in 5 ccm Mischung enthaltenen Benzoesäure nötig waren, während  $c$  den Verbrauch für Chlorwasserstoff anzeigt.  $A$ ,  $C$  und  $w$  geben die Konzentrationen von Benzoesäure, Salzsäure und Wasser in Molen pro Liter;  $w$  ist gleich der Hälfte der bis zur Zeit  $t$  durch die Reaktion entstandenen Wassermenge. Die unter »w berechnet« angeführten Werte sind mit Hilfe der Goldschmidtschen Formel  $w = \frac{0.15(k_0 - k)}{k}$  gewonnen, wobei das  $k_0$  aus den Mittelwerten der beiden von Goldschmidt und Udby für  $C = 0.1$  angegebenen Versuche zu 0.00705 bestimmt wurde.

Tabelle 1.

C = 0.1488; A = 0.0967; c = 8.25; a = 5.36.						C = 0.0730; A = 0.0969; c = 4.05; a = 5.37.					
t	a-x	k · 10 <sup>5</sup> ; $\frac{k}{10C} \cdot 10^5$		w · 10 <sup>3</sup>		t	a-x	k · 10 <sup>5</sup> ; $\frac{k}{10C} \cdot 10^5$		w · 10 <sup>3</sup>	
		gef.	ber.	gef.	ber.			gef.	ber.		
0.45	5.33	—	—	—	—	0.2	5.37	—	—	—	—
7.4	4.56	951	639	7	15	22.1	4.18	492	674	11	7
10.75	4.22	968	651	10	12	48.0	3.21	466	638	20	16
22.5	3.26	961	646	19	14	69.1	2.61	454	621	25	20
29.55	2.84	934	628	23	18	96.1	2.01	444	608	30	24
48.9	1.98	885	595	30	28	101.8	1.92	439	601	31	26
70.3	1.33	861	579	36	33	120.3	1.66	424	580	33	32
Mittelwerte		908	610	27	23	Mittelwerte		446	610	28	23

Die berechneten Werte stimmen innerhalb der möglichen Versuchsfehler gut mit den gefundenen überein. Die meisten Abweichungen (10 von 12) liegen in dem Sinne, daß die berechneten Werte kleiner als die gefundenen sind, was darauf hindeutet, daß der von mir benutzte Alkohol eher noch um einige Millimole wasserärmer, sicher aber nicht wasserreicher als der Goldschmidtsche war<sup>1)</sup>.

Was nun die Frage anbelangt, ob die reaktionskinetische Methode der gewöhnlichen, die den Wassergehalt aus dem spezifischen

<sup>1)</sup> Die hier vernachlässigte Abweichung der  $k$  von der Proportionalität mit der Chlorwasserstoff-Konzentration kommt, wie die Goldschmidt-Udby'schen Versuche für  $C = 0.1$  und  $0.2$  und meine beiden obigen Versuchsreihen erkennen lassen, bei diesen geringen Unterschieden der  $C$  und dem kleinen absoluten Wert der  $C$  noch nicht merklich im Betracht.

Gewichte ermittelt, überlegen sei, so habe ich dies seinerzeit<sup>1)</sup> für wasserreicheren Äthylalkohol verneint, unterhalb 0.1 % Wassergehalt dagegen bejaht. Dieses letztere Urteil bedarf nunmehr einer Revision. Bei genügender Sorgfalt bei der Temperaturbestimmung fällt es nicht schwer, das spezifische Gewicht des Äthylalkohols auf mindestens 3 Einheiten der 5. Dezimale (das 10-fache des Fehlers im Mittelwerte der 7 obigen Bestimmungen) genau zu bestimmen, was 0.01 % im Wassergehalte oder etwa 4 Millimolen Wasser pro Liter entspricht.

Genauer ist aber auch kaum die reaktionskinetische Methode selbst unter 0.1 %. Denn nach der früher erwähnten Goldschmidtschen Formel:  $k = \frac{0.15 k_0}{0.15 + w}$  ist  $dk = -\frac{k^2}{0.15 k_0} \cdot dw$ ; setzen wir  $dw = 0.004$ , so erhalten wir für den prozentischen Fehler des  $k$ , also für  $\frac{100 dk}{k} = -\frac{0.4 k}{0.15 k_0}$ . Für den nicht zu verwirklichenden Grenzfall der größten Empfindlichkeit dieser Methode, wenn  $k = k_0$  ist (für  $w = 0$ ) würde also  $\frac{100 dk}{k} = -\frac{0.4}{0.15} = \text{ca. } 2\frac{1}{2} \%$ , für 0.1 % Wasser ( $w = 0.044$ ) aber  $\frac{100 dk}{k} = -\frac{0.4}{0.194} = \text{ca. } 2 \%$ .

Da nun aber die  $k$  sich kaum mit größerer Genauigkeit als etwa 2 % bestimmen lassen, so folgt, wie oben bemerkt, daß selbst unter 0.1 % Wassergehalt die reaktionskinetische Methode der Wasserbestimmung aus dem spezifischen Gewichte beim Äthylalkohol nicht überlegen ist. Daß bei noch größerem Wassergehalt die letztere Methode sogar entschieden die genauere ist, zeigt das seinerzeit<sup>2)</sup> von Goldschmidt gegebene Beispiel, in welchem statt des wahren Wassergehaltes von 0.40% reaktionskinetisch 0.43% berechnet wurde, was also einem Fehler von 13 Millimolen, d. h. dem Dreifachen der oben für die spezifische Gewichtsbestimmung angegebenen Fehlergrenze, entspricht.

Anders liegen natürlich die Verhältnisse bei einem Medium, bei welchem Wasserzusatz einen geringeren Einfluß auf das spezifische Gewicht hat als beim Äthylalkohol. Da wird die reaktionskinetische Methode gute Dienste leisten.

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **15**, 106 [1909].

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. **12**, 432 [1906].