

Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1907.)

Für die Entwässerung von Alkohol durch Kochen mit Kalk unter Rückflußkühlung konnte ich in der Literatur keine genaueren Angaben finden über die erforderliche Zeit und die Kalkmenge, die nötig ist, um aus Alkohol von 92 bis 93 Gewichtsprozenten solchen von 99·9 Gewichtsprozenten und darüber zu bereiten.

Soubeiran¹ sagt allerdings: »Durch mehrmalige Destillation mit Ätzkalk, wovon man 250 g auf 1 l nimmt, erhält man ihn (Alkohol von 97 Volumprozenten) wasserfrei. Man kann auch durch einmalige Destillation des Alkohols von 94° (Volumprozenten) über Ätzkalk denselben wasserfrei erhalten, es ist jedoch nötig, daß man einen Überschuß von Kalk, 500 g auf 1 l, anwende...« Er gibt indessen nicht die Dichte seines »wasserfreien« Alkohols an und, wie eine Zusammenstellung von Mendelejeff² zeigt, weisen die älteren Angaben über das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols sehr schwankende Zahlen auf — äußerste Werte $d \frac{20^\circ}{4^\circ} = 0\cdot79777 = 98\cdot55$ Gewichtsprozent (Pierre) und $d \frac{20^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78958 = 99\cdot96$ Gewichtsprocente (Drinkwater) —, so daß also früher zum Teil noch recht stark wasserhaltige Produkte als »absoluter« Alkohol

¹ Annalen der Pharmacie, 30, 361 (1839).

² Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff, 138, 239 (1869).

bezeichnet wurden. Mendelejeff bereitete sich den absoluten Alkohol folgendermaßen: Alkohol von 80 bis 90 Gewichtsprozenten wurde »viermal mit je einem Stück gebrannten Kalk im Dampfbade destilliert«. So erhielt er Alkohol von 99·05 bis 99·87 Gewichtsprozenten. Nun ließ er Alkohol von $d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0\cdot792 = 99\cdot2$ Gewichtsprozent zwei Tage lang über

frisch geglühtem Kalk stehen, so daß der letztere über die Oberfläche des Alkohols hervorragte, dann wurde abdestilliert und mit Ausnahme der ersten Fraktion (zirka $\frac{1}{6}$, 99·94 Gewichtsprozent) absoluter Alkohol erhalten.

Mendelejeff bemerkt noch: »Um sicher durch einmaliges Destillieren absoluten Alkohol zu erhalten, muß derselbe kein höheres spezifisches Gewicht haben als $0\cdot792$ bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ « (= 99·2 Gewichtsprozent), während, wie oben zitiert, Soubeiran durch bloß einmalige Destillation aus Alkohol von 94 Volumprozenten wasserfreien Alkohol erhalten haben will.

Über die Menge des pro Liter zu verwendenden Kalks gibt Mendelejeff außer der erwähnten Bemerkung, daß der Kalk die Oberfläche des Alkohols überragen müsse, nur noch an, daß man davon viel mehr verwenden müsse als von Baryumoxyd. »Von letzterem genügen 200g auf 1l Alkohol vom spezifischen Gewicht $0\cdot790$ bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ C.« (99·7 bis 99·8 Ge-

wichtsprozent). Das Erhitzen unter Rückflußkühlung empfiehlt zuerst Erlenmeyer,¹ doch destilliert er bei Alkohol von 95% und darüber bereits nach einem halbstündigen bis einstündigen Erhitzen ab. Für Alkohol, der mehr als 5% Wasser enthält, schreibt er die zwei- oder mehrmalige Wiederholung der Operation vor. Über die Kalkmenge macht auch er keine Angaben, ebensowenig gibt er das spezifische Gewicht seines so erhaltenen Alkohols an.

Zu meinen Untersuchungen über die Veresterungsgeschwindigkeit aromatischer Säuren benötigte ich nun größere

¹ Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, 160, 249 (1871).

Mengen »absoluten« Alkohols, für dessen Bereitung mir solcher von 92 bis 93 Gewichtsprozenten zur Verfügung stand. Ich wollte nun das für so wasserreichen Alkohol von Mendelejeff und von Erlenmeyer vorgeschriebene mehrmalige Abdestillieren vermeiden und bloß durch längeres Erhitzen unter Rückflußkühlung zum Ziel gelangen. Um das beste Verhältnis der Kalk- zur Alkoholmenge ermitteln zu können, variierte ich bei einigen meiner Versuche das pro Liter Alkohol angewendete Kalkgewicht; und um Aufschluß zu bekommen über die unter diesen Umständen zur Entwässerung des Alkohols erforderliche Zeit, wurden mehrmals Proben abdestilliert und ihre Dichten ermittelt. Auf Grund dieser Bestimmungen habe ich dann auch die Konstante der Entwässerungsgeschwindigkeit des Alkohols nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen zu berechnen versucht.

1. Versuchsanordnung.

Bei den Versuchen Nr. 3 und Nr. 8 bediente ich mich eines nach den Angaben von Dr. F. Wenzel konstruierten kupfernen Destillationsapparates, bei dem man durch Verstellen eines Hahnes den kondensierten Alkohol entweder in den Kessel zurück oder in eine Vorlage abfließen lassen konnte. Alle meine anderen Versuche wurden in Glaskolben von 2 bis 5 l Inhalt ausgeführt. Sie tauchten bis zum Halse in große Wasserbäder, die auf etwa 85° erhitzt wurden. Erst um die letzten Partien Alkohol abzudestillieren, wurde die Temperatur der Bäder auf 95 bis 100° gesteigert. Die Kolben waren mit doppelt durchbohrten Korken verschlossen; durch die eine Bohrung reichte ein Rückflußkühler, durch die zweite Bohrung ein mit einem absteigenden Kühler verbundenes Hahnrohr. Um das Fortschreiten der Entwässerung verfolgen zu können, wurde von Zeit zu Zeit letzterer Hahn geöffnet und je etwa 50 cm^3 abdestilliert, wovon die ersten 20 cm^3 getrennt aufgefangen, vom Reste aber das spezifische Gewicht bestimmt wurde.¹ Sodann

¹ Diese Art der Prüfung der Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemisches durch Prüfung der Zusammensetzung der ersten sehr kleinen abdestillierten Fraktion ist nicht streng richtig, da bei Flüssigkeitsgemischen die Zusammen-

wurde das den Rückflußkühler verschließende Chlorcalciumrohr für einige Sekunden abgenommen und die 50 cm^3 zurückgegossen, was mit Rücksicht auf die verhältnismäßig geringe Hygroskopizität des Alkohols¹ und dessen relativ große Menge (1 bis 4l) ganz unbedenklich war. Das spezifische Gewicht des Alkohols wurde mit dem bei meinen Untersuchungen über die Veresterung der Benzoesäure,² beschriebenen Pyknometer bestimmt, und zwar stets für 25° , auf welche Temperatur das Pyknometer in dem für meine Veresterungsversuche benützten Ostwald'schen Thermostaten gebracht wurde. Bei mehrmaligen Bestimmungen des gleichen Alkohols betrug der Unterschied

setzung von Flüssigkeit und Dampf im allgemeinen nicht gleich ist. Nun hat ein Alkohol-Wassergemisch bei 96 Gewichtsprozent ein Siedepunktminimum. [Bei $78 \cdot 174^\circ$ (760 mm) nach W. A. Noyes und R. R. Warfel, Journal of the American Chemical Society, 23, 463 (1901); Young und Fortey geben $95 \cdot 57$ Gewichtsprozent für das konstant siedende Alkohol-Wassergemisch ($78 \cdot 15^\circ$, 760 mm) an. Journal of the Chemical Society of London, 81, 717 (1902.)]

Unter 96% muß daher der Dampf wasserärmer sein — die k -Werte daher zu groß ausfallen —, bei 96% haben Dampf und Flüssigkeit gleiche Zusammensetzung — die k -Werte sind richtig —, über 96% ist der Dampf wasserreicher — die k -Werte sind zu klein.

Doch ist dieser Unterschied nicht sehr bedeutend, wovon ich mich durch einen Versuch überzeugte: Von $1 \cdot 5\text{ l}$ Alkohol [$d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0 \cdot 80852 = 91 \cdot 87$ Gewichtsprozent, entsprechend $3 \cdot 648$ Molen H_2O im Liter bei 25° (w)] wurden zirka 60 cm^3 abdestilliert, die ersten 30 cm^3 verworfen, die zweiten 30 cm^3 zeigten $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0 \cdot 80628 = 92 \cdot 53$ Gewichtsprozent, entsprechend $w = 3 \cdot 345$, der Rückstand zeigte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0 \cdot 80867 = 91 \cdot 80$ Gewichtsprozent, $w = 3 \cdot 681$. Dieser Unterschied, der mit steigendem Prozentgehalt rasch abnimmt, kann zumal mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Zeitbestimmung noch als innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gelegen betrachtet werden.

Die Schlußbestimmungen sind jedenfalls fast streng richtig, da die Entwässerung fast durchwegs so weit fortgesetzt wurde, bis die erste Fraktion $99 \cdot 95\%$ zeigte, die Konzentration der Flüssigkeit also $99 \cdot 96$ bis $99 \cdot 99\%$ betragen mußte.

¹ Vergl. Ber. der Deutschen chem. Ges., 38, 3616 (1905); Monatshefte für Chemie, 27, 546 (1906).

² Monatshefte für Chemie, 27, 546 (1906).

der gefundenen Dichten höchstens 0·00005, entsprechend zirka 0·016 Gewichtsprozenten.

Für den zu einigen¹ meiner Versuche verwendeten Kalk ergaben drei nach Lunge² ausgeführte Bestimmungen 79·0, 80·7, 80·5% CaO und 4·6, 4·6, 3·4% CaCO₃.

In den folgenden Tabellen ist unter *A* die Menge des verwendeten Alkohols in Litern angeführt, unter *K* die Kalkmenge in Kilogrammen, unter $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$ die Dichte des Alkohols (reduziert auf den luftleeren Raum), unter Gewichtsprozent der Gehalt des Alkohols in Gewichtsprozenten.

k ist $\frac{1}{t} \log \frac{w}{w-x}$, wenn w die Mole Wasser im Liter

Alkohol bei 25° bedeutet, x die bis zur Zeit t — gemessen in Stunden vom Moment, da der Alkohol zu kochen begann, bis zum Augenblick, da die Hälfte der betreffenden Probe überdestilliert war — dem Alkohol pro Liter entzogenen Wassermole.

Die für $t = 0$ angegebenen Zahlen von $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$; Gewichtsprozent;³ $w-x$ ⁴ beziehen sich auf den noch nicht mit Kalk versetzten Alkohol.

Bei jenen Versuchen, die mehrere Tage hindurch fortgesetzt wurden und der Alkohol somit immer während der Nacht bei Zimmertemperatur (12 bis 18°) über Kalk stand, wurde diese Zeit (12 bis 16^h) vernachlässigt; denn macht man die Annahme, daß auch die Trocknungsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung von 10° verdoppelt wird — was durch den später angegebenen, bei zirka 20° ausgeführten Versuch angenähert bestätigt wird —, so würden 16^h bei 15° etwa 0·2^h bei 80° entsprechen, was bei dem starken Schwanken der Konstanten gerade bei solchen Versuchen nicht in Betracht kommt.

¹ Für Versuch Nr. 1, 10 und 11.

² Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., I, 427.

³ Berechnet nach den Zahlen von Mendelejeff (l. c.).

⁴ Es wird also da der Wert von w angegeben.

Immerhin habe ich dies in den Tabellen kenntlich gemacht. Ein Sternchen bei der Zeitangabe bedeutet, daß vorher der Alkohol während der Nacht über Kalk gestanden hatte.

2. Versuche.

Tabelle 1.

$$A = 1.00; \quad K = 0.246; \quad \frac{K}{A} = 0.246.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80575	92.87	3.189	—
1.5	0.79798	95.36	2.055	0.127
4.0	0.79157	97.88	0.932	0.134
*5.0	0.78933	98.65	0.591	0.146 ¹
8.0	0.78755	99.25	0.328	0.124
*19	0.78622	99.68	0.140	0.072
26	0.78598	99.76	0.105	0.057
*27	0.78554	99.90	0.044	0.069
33	0.78545	99.93	0.031	0.061
Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent. 0.133				
Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent. 0.065				
Gesamtmittel. 0.099				

Tabelle 2.

$$A = 2.20; \quad K = 0.60; \quad \frac{K}{A} = 0.277.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80805	92.03	3.578	—
1	0.80322	93.80	2.766	0.112
3	0.79564 ²	96.51	1.545	0.122

¹ 0.140, wenn man die Zeit bei Zimmertemperatur (16^h) gleich 0.2^h bei 80° setzt.

² $d \frac{24.9^\circ}{4^\circ}$.

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
7	0.78904	98.77	0.539	0.117
*9.5	0.78826	99.02	0.429	0.097
12.5	0.78714	99.42	0.254	0.092
*19	0.78647	99.60	0.174	0.071
23	0.78612	99.70	0.131	0.062
*28	0.78603	99.73	0.118	0.053

180 g Kalk zugesetzt.

31	0.78588	99.79	0.092	0.051
36	0.78567	99.86	0.061	0.049
*44	0.78525	99.97	0.013	0.055

Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent . . . 0.108

Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent . . . 0.062 (0.057)¹

Gesamtmittel . . . 0.091 (0.080)¹

Tabelle 3.

$$A = 4.00; \quad K = 1.5; \quad \frac{K}{A} = 0.375.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k^2
1	0.79985	95.03	2.207	—
8	0.78813	99.06	0.430	0.101
*9	0.78748	99.27	0.319	0.105
17 ⁴	0.78572 (?)	99.84 (?)	0.070 (?)	0.094 (?)
*22	0.78587	99.79	0.092	0.066
*27	0.78575	99.83	0.074	0.057
29	0.78558	99.88	0.052	0.058
32	0.78547	99.92	0.035	0.058

Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent . . . 0.103

Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent . . . 0.060

Gesamtmittel . . . 0.074

¹ Mit Einbeziehung der drei letzten Bestimmungen.

² Berechnet nach Gleichung $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{w-x_1}{w-x_2}$.

³ Würde in die Berechnung der Mittelwerte nicht einbezogen.

Tabelle 4.

$$A = 2.75; \quad K = 1.0; \quad \frac{K}{A} = 0.36.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0.5	0.80347	93.71	2.805	—
7.0	0.78800	99.10	0.394	0.131
*15	0.78648	99.60	0.175	0.083
24	0.78570	99.84	0.070	0.068
*34	0.78528	99.98	0.009	0.075
Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent0.112				
Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent0.072				
Gesamtmittel0.092				

Tabelle 5.

$$A = 2.00; \quad K = 0.75; \quad \frac{K}{A} = 0.375.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80088	94.65	2.375	—
4.5	0.78756	99.25	0.328	0.191
*6.5	0.78598	99.76	0.105	0.208
11.5	0.78546	99.92	0.035	0.159
*16.5	0.78532	99.96	0.017	0.129
Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent0.191				
Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent0.165				
Gesamtmittel0.178				

Tabelle 6.

$$A = 2.00; \quad K = 0.80; \quad \frac{K}{A} = 0.40.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80822	91.97	3.601	—
5	0.79073	98.17	0.802	0.130
7	0.78788	99.13	0.380	0.139
*11	0.78700	99.44	0.245	0.106
18	0.78664	99.54	0.201	0.070
*30	0.78612	99.70	0.131	0.048
Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent0.125				
Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent0.054				
Gesamtmittel0.099				

Tabelle 7.

$$A = 2.00; \quad K = 0.80; \quad \frac{K}{A} = 0.40.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80514	93.09	3.087	—
5	0.79152	97.90	0.922	0.105
8	0.78835	98.99	0.442	0.106
*16	0.78625	99.67	0.143	0.083
*24	0.78567	99.87	0.057	0.072
*32	0.78538	99.95	0.022	0.080
Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent0.106				
Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent0.078				
Gesamtmittel0.089				

Tabelle 8.

$$A = 4.00; \quad K = 2.00; \quad \frac{K}{A} = 0.500.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80356	93.67	2.823	—
4	0.78623	99.68	0.140	0.326
6	0.78560	99.88	0.052	0.287
*6.5	0.78547	99.92	0.035	0.294
14.5	0.78524	99.99	0.004	0.194

Ar. Mittel 0.275 (0.302)¹

Tabelle 9.

$$A = 3.500; \quad K = 1.932; \quad \frac{K}{A} = 0.552.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80744	92.25	3.472	—
0.3	0.80348	93.70	2.809	0.306
1.0	0.79742	95.87	1.828	0.279
1.4	0.79328	97.29	1.193	0.331
1.5	0.79274	97.48	1.109	0.330
2.1	0.78980	98.49	0.664	0.342
3.5	0.78684	99.48	0.227	0.339
4.8	0.78594	99.77	0.100	0.321
6.3	0.78548	99.92	0.035	0.317
8.2	0.78528	99.98	0.009	0.317

Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent 0.321

Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent 0.318

Gesamtmittel 0.320

¹ Ohne letzten Versuch.

Tabelle 10.

$$A = 2.000; \quad K = 1.200; \quad \frac{K}{A} = 0.600.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80774	92.17	3.508	—
0.3	0.80384	93.49	2.905	0.27
1.8	0.79058	98.22	0.781	0.36
4.0	0.78612	99.79	0.091	0.40
6.8	0.78532	99.97	0.013	0.36
Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent.0.32				
Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent.0.38				
Gesamtmittel.0.35				

Tabelle 11.

$$A = 3.000; \quad K = 2.450; \quad \frac{K}{A} = 0.817.$$

t	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0.80657	92.56	3.331	—
0.7	0.79446	96.89	1.371	0.55
2.2	0.78698	99.43	0.249	0.47
3.1	0.78588	99.79	0.092	0.50
4.0	0.78568	99.85	0.065	0.43
5.2	0.78552	99.90	0.044	0.36
*7.2	0.78525	99.99	0.004	0.41
Ar. Mittel unter 99.5 Gewichtsprozent.0.51				
Ar. Mittel über 99.5 Gewichtsprozent.0.43				
Gesamtmittel.0.45				

Zur besseren Übersicht stelle ich in der folgenden Tabelle noch die Mittelwerte der Konstanten der einzelnen Versuche, geordnet nach steigenden Werten von $\frac{K}{A}$ zusammen. Versuch

Nr. 5, bei dem der zu trocknende Alkohol um etwa 2% stärker war als bei den übrigen Versuchen, ist in diese Zusammenstellung nicht aufgenommen.

Tabelle 12.

Versuch Nr.	$\frac{K}{A}$	Ar. Mittel der k -Werte		
		unter 99·50%	über 99·50%	Gesamt
1	0·246	0·131	0·065	0·099
2	0·277	0·108	0·062	0·091
4	0·36	0·112	0·072	0·092
3	0·375	0·103	0·060	0·074
6	0·40	0·125	0·054	0·099
7	0·40	0·106	0·078	0·089
8	0·50	—	0·275	0·275
9	0·552	0·321	0·318	0·320
10	0·600	0·32	0·38	0·35
11	0·817	0·51	0·43	0·45

Bei der Betrachtung obiger Zusammenstellung fällt zunächst die sehr starke Vergrößerung der Entwässerungsgeschwindigkeit auf, wenn $\frac{K}{A}$ von 0·4 auf 0·5 gesteigert wird, ferner, daß die k -Werte bei Versuchen, wo $\frac{K}{A} \cong 0·4$ von 99·5 Gewichtsprozenten ab sehr stark sinken — im Durchschnitt auf etwa 60% des Mittels unter 99·5 Gewichtsprozenten —, während ein solcher Gang der Konstanten bei den Versuchen mit $\frac{K}{A} > 0·5$ nicht zu bemerken ist.

Bei den Versuchreihen Nr. 1 und 2, wo mit den relativ kleinsten Kalkmengen gearbeitet wurde, läßt sich dies vielleicht damit erklären, daß zur Entwässerung von 99·5 Gewichtsprozenten ab nur mehr sehr wenig ungelöschter Kalk zur Verfügung stand. Denn bei Nr. 1 mußten dem Liter 92·87 prozentigen Alkohols zur Entwässerung bis 99·5 Gewichtsprozent 54g, bis zur völligen Entwässerung 58g Wasser entzogen werden, wozu 168g, beziehungsweise 181g Kalk erforderlich waren, während im ganzen nur 246g 80% Kalk, entsprechend 0·197g CaO, vorhanden waren. Bei Nr. 2 verbrauchten die 2·2l Alkohol von 92·03 Gewichtsprozent bis 99·5 Gewichtsprozent

für 134 g Wasser 417 g Kalk, bis 100 Gewichtsprozent für 143 g Wasser 445 g Kalk; vorhanden waren 480 g reiner Kalk. Bei Nr. 3, 4, 6, 7 ist dagegen diese Erklärung nicht zulässig.

Für $\frac{K}{A} = 0.25$ bis 0.4 ist die Konstante unabhängig von der pro Liter Alkohol verwendeten Kalkmenge.¹ Die k -Werte schwanken unregelmäßig um das Mittel 0.091 (0.115 unter 99.5 Gewichtsprozent). Von $\frac{K}{A} = 0.4$ bis 0.5 nehmen die k sehr rasch, von da ab wieder langsamer zu.

Für $\frac{K}{A} = 0.5$ bis 0.82 läßt sich die Abhängigkeit der Konstanten von der relativen Kalkmenge durch die Gleichung $k = 0.027 + 0.530 \frac{K}{A}$ darstellen.

Ich habe auf Grund dieser Formel die Versuche 8 bis 11 zurückgerechnet, und zwar wurden, da der maximale Fehler in der Bestimmung der $w-x = 0.007$ Mole entsprechend einem Fehler in der Bestimmung der Dichte von 0.00005 — unter 99.90 Gewichtsprozent noch wenig in Betracht kommt,² solange der Alkohol diese Konzentration noch nicht erreicht hatte, die Zeiten berechnet, oberhalb 99.90 Gewichtsprozent aber die Dichten.

Das Resultat gebe ich nachstehend:

Versuch Nr. 8.

$$k_m \text{ gef.} = 0.275 (0.302); \quad k \text{ ber.} 0.292.$$

				$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$
t gef.	4	6	6.5	0.78524
t ber.	4.5	5.9	6.5	0.78522
Diff.	-0.5	+0.1	± 0	+0.00002

¹ Versuche bei Zimmertemperatur ergaben für $\frac{K}{A} = 0.42$ eine allerdings nur wenig größere Entwässerungsgeschwindigkeit als für $\frac{K}{A} = 0.26$.

² Abgesehen von dem eingangs besprochenen eventuellen Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf.

Versuch Nr. 9.

$$k_m \text{ gef.} = 0.320; \quad k \text{ ber.} = 0.320.$$

	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$								
<i>t</i> gef.	0.3	1.0	1.4	1.5	2.1	3.5	4.8	0.78548	0.78528
<i>t</i> ber.	0.3	0.9	1.4	1.5	2.2	3.7	4.8	0.78546	0.78527
Diff.	± 0	+0.1	± 0	± 0	-0.1	-0.2	± 0	+0.00002	+0.00001

Versuch Nr. 10.

$$k_m \text{ gef.} = 0.35; \quad k \text{ ber.} = 0.345.$$

	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$			
<i>t</i> gef.	0.3	1.8	4.0	0.78532
<i>t</i> ber.	0.2	1.9	4.6	0.78534
Diff.	+0.1	-0.1	-0.6	-0.00002

Versuch Nr. 11.

$$k_m \text{ gef.} = 0.45; \quad k \text{ ber.} = 0.460.$$

<i>t</i> gef.	0.7	2.2	3.1	4.0	0.78552	0.78525
<i>t</i> ber.	0.8	2.2	3.4	3.7	0.78532	0.78523
Diff.	-0.1	± 0	-0.3	+0.3	+0.00020	+0.00002

Die Übereinstimmung kann, wenn man die großen Versuchsfehler¹ in Betracht zieht, wie die ungleichmäßige Temperatur des Wasserbades (etwa $\pm 2^\circ$) und die Schwierigkeit, den Zeitpunkt des Reaktionsbeginnes genau festzustellen, noch als eine hinreichende bezeichnet werden.

¹ Abgesehen von dem eingangs besprochenen eventuellen Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf.

3. Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk bei Zimmer-temperatur.

Nachstehender bei zirka 20 bis 22° ausgeführte Versuch beweist die Zulässigkeit der am Schlusse von Abschnitt 1 gemachten Annahme. Unter t' führe ich die nach der oben mitgeteilten Formel berechnete Zeit an, die der Alkohol beim Kochen im Wasserbade zur Erreichung der angegebenen Konzentrationen benötigen würde. Der mit Alkohol und Kalk beschickte Kolben wurde während der ganzen Versuchsdauer wiederholt umgeschüttelt.

Tabelle 13.

$$A = 3.500; \quad K = 1.972; \quad \frac{K}{A} = 0.563.$$

t	t'	$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts- prozent	$w-x$	k
0	0	0.80732	92.30	3.450	—
5	0.025	0.80692	92.44	3.385	0.00164
23.3	0.256	0.80370	93.62	2.845	0.00357
29.2	0.35	0.80256	94.04	2.655	0.00390
46.0	0.70	0.79894	95.34	2.047	0.00493
69.4	1.17	0.79488	96.74	1.438	0.00547
77.0	1.32	0.79388	97.09	1.283	0.00558
93.7	1.79	0.79137	97.95	0.904	0.00621
118.5	2.35	0.78938	98.64	0.596	0.00644
142.4	2.64	0.78808	99.08	0.402	0.00602
168.0	3.38	0.78718	99.37	0.275	0.00654
213.5	4.42	0.78614	99.71	0.127	0.00672
309.5	4.85	0.78587	99.79	0.092	0.00509
574.9 ¹	6.75	0.78537	99.95	0.022	0.00384

Zur Dichtenbestimmung wurde der Alkohol durch ein Faltenfilter filtriert; dabei zieht er etwas Feuchtigkeit an.

¹ Von dem nunmehr abdestillierten Alkohol zeigte die erste Fraktion (zirka 50 cm³) $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78532 = 99.97\%$; die Hauptmenge $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78520 = 100\%$.

Unter $t=0$ ist in obiger Tabelle die Dichte des Alkohols unmittelbar nach dem Eingießen in den mit Kalkstücken beschickten Kolben und nach dem Filtrieren gegeben; der ursprüngliche, nicht filtrierte Alkohol zeigte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.80722$; 92.33 Gewichtsprozent; $w = 3.436$. Bei den folgenden Bestimmungen wurde, um die Feuchtigkeit des Filtrierpapiers auszuschließen, der erste Trichterinhalt zurückgegossen und die Dichte von dem mittleren Anteil des zweiten bestimmt.

Wie man aus obiger Tabelle sieht, nehmen die Konstanten anfangs rasch zu, was wohl von der Vergrößerung der Oberfläche des Kalks bei seinem teilweisen Zerfall zu Pulver herrührt; immerhin war selbst bei den letzten Bestimmungen noch der bei weitem größte Teil des Kalks in Stücken vorhanden.

Zum Vergleich¹ führe ich noch einen von Soubeiran ausgeführten Versuch an: Er ließ 5 l Alkohol von 94.5 Volumprozenten mit $2\frac{1}{2}$ kg Kalk drei Tage lang bei 15° zusammenstehen; »der hierauf abfiltrierte Alkohol zeigte 95.5 Volumprozent; das Gemisch wurde jetzt einer Wärme von 35 bis 40° ausgesetzt, nach 24 Stunden zeigte der Alkohol 99.5 Volumprozent und nahm durch längeres Stehenlassen nicht mehr an Stärke zu.« Daraus würde sich für 15° $k = 0.00121$, für 37.5° $k = 0.0398$ berechnen; der Temperaturkoeffizient wäre 16.8%, somit $k_{21^\circ} = 0.00307$, während sich aus meinem Versuch, allerdings für einen um 12% größeren Wert von $\frac{K}{A}$, nach etwa 72 Stunden (3 Tagen) $k_{21^\circ} = 0.0055$, also etwa doppelt so groß ergibt. Dabei ist der Temperaturkoeffizient Soubeiran's eher zu hoch bemessen, da, wie mein Versuch zeigt, die Konstanten anfangs auch bei gleichbleibender Temperatur ansteigen.

Nach meiner oben mitgeteilten Formel würde sich für den Versuch der Tabelle 13 beim Kochen im Wasserbad $k = 0.325$ berechnen; daraus folgt, wenn man die Bestimmung nach

¹ Bei einem anderen Versuch fand ich für $\frac{K}{A} = 0.755$ bei 18 bis 21° $k = 0.010$.

$t = 93 \cdot 7^{\text{h}}$ zu Grunde legt, ein Temperaturkoeffizient zwischen 21° und 80° von $7 \cdot 0\%$, während nach der im Abschnitt 1 gemachten Annahme — Verdoppelung bei je 10° — der Temperaturkoeffizient $7 \cdot 2\%$ sein müßte. Für $k_{37 \cdot 5^{\circ}}$ würde sich $= 0 \cdot 019$ ergeben.

Durch die letzten Bestimmungen von Nr. 13 ist auch der Schluß obiger Bemerkung Soubeiran's, daß Alkohol durch Stehen über Kalk bei Zimmertemperatur nicht stärker als $99 \cdot 5$ Volumprozent wird, widerlegt.

4. Über die Verluste an Alkohol beim Entwässern mit Kalk.

Soubeiran¹ bemerkt: »Bei Anwendung des Kalks habe ich immer einen Verlust an Alkohol erlitten, der, wenn ich mit größeren Mengen arbeitete, so bedeutend war, daß ich bald auf dieses Mittel verzichtete.« In dem von ihm angeführten Beispiel, wo er 1 l Alkohol von 84 Volumprozenten über 500 g feinpulvertem Ätzkalk abdestillierte und so 880 cm³ von 94 Volumprozenten erhielt, beträgt indessen der Verlust nur zirka $1 \cdot 6\%$ des ursprünglich vorhandenen absoluten Alkohols.

Ich fand den Verlust bei mehrstündigem Kochen unter Rückflußkühlung wesentlich größer. Diese vom Kalk zurückgehaltene Alkoholmenge ermittelte ich in der Weise, daß ich bei einigen Versuchen das Gewicht des Rückstandes im Kolben bestimmte, nachdem die Destillation nach dem Übergang des weitaus größten Teils des Alkohols noch zirka zwei Stunden, schließlich bei auf 90 bis 100° erhitztem Wasserbad, fortgesetzt worden war.

So erhielt ich bei Versuch Nr. 9 aus 2853 g Alkohol von $92 \cdot 25$ Gewichtsprozenten ein Destillat von 2460 g von $99 \cdot 99$ Gewichtsprozenten; die Gewichtszunahme des Kolbeninhaltes betrug 383 g, es waren also 10 g durch Verschütten oder Verdampfen verloren gegangen. Die 2853 g $92 \cdot 25$ prozentigen Alkohols gaben bis zur Entwässerung auf $99 \cdot 99$ Gewichtsprozent 221 g Wasser ab; demnach wurden vom Kalk $383 - 221 = 162 \text{ g}^2$ absoluter Alkohol zurückgehalten, ent-

¹ L. c.

² Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß auch die zirka 4 l des nicht von Kalk erfüllten Kolbeninhaltes — der Kolben tauchte bis zum Hals ins Wasser-

sprechend $6\cdot15\%$ des in den verwendeten $3\cdot5\text{l}$ enthaltenen absoluten Alkohols (2630g). Es betrug der Verlust $0\cdot084\text{g}$ Alkohol pro Gramm Kalk, von dem 1932g (552g pro Liter) zugesetzt worden waren.¹

Bei Versuch Nr. 10 betrug die Gewichtszunahme 270g , die 1632g des ursprünglich verwendeten $92\cdot17\%$ prozentigen Alkohols gaben bis zum Entwässern auf $99\cdot97\%$ Gewichtsprozent 127g Wasser ab, es wurden also 143g Alkohol $=9\cdot51\%$ des vorhandenen absoluten Alkohols (1504g) zurückgehalten. Da 1200g Kalk zugesetzt worden waren (600g pro Liter), wurden pro Gramm Kalk $0\cdot119\text{g}$ Alkohol zurückgehalten.

Noch weit größer war der Verlust bei Nr. 11. Hier betrug die Gewichtszunahme 670g ; die 2445g Alkohol von $92\cdot56\%$ Gewichtsprozent gaben bis zur Rektifizierung auf $99\cdot99\%$ Gewichtsprozent 182g Wasser ab; demnach betrug der Verlust 488g Alkohol oder $21\cdot56\%$ des absoluten Alkohols (2263g). Da 2450g Kalk ($0\cdot817\text{g}$ pro Liter) verwendet worden waren, wurden pro Gramm Kalk $0\cdot199\text{g}$ Alkohol zurückgehalten. Es nehmen also die Verluste mit steigenden relativen Kalkmengen rasch zu.

Mendelejeff empfiehlt, das Destillat von absolutem Alkohol in Fraktionen aufzufangen, da er für die erste und letzte Fraktion höhere spezifische Gewichte fand als für die Mittelfraktionen. Ich gebe hier das von ihm angeführte Beispiel:²

1. Fraktion	$0\cdot78963$	bei	$\frac{20^\circ}{4^\circ}$	C.
2. »	$0\cdot78946$	»	»	
3. »	$0\cdot789442$	»	»	
4. »	$0\cdot789456$	»	»	
5. »	$0\cdot789442$	»	»	
6. »	$0\cdot789472$	»	»	

bad — mit Alkoholdampf bei zirka 90 bis 100° erfüllt waren, was zirka $\frac{1}{4}$ Mol oder 6 bis 7g Alkohol entspricht, die sich dann beim Erkalten kondensierten und so die vom Kalk zurückgehaltene Alkoholmenge größer erscheinen ließen, als es bei kleineren Gefäßen der Fall gewesen wäre.

¹ Bei Versuch Nr. 13 betrug der Verlust $0\cdot094\text{g}$ Alkohol pro Gramm Kalk.

² L. c.

Die Abweichung der letzten von den Mittelfractionen ist innerhalb der Grenze der Versuchsfehler, die Mendelejeff bei 20° in Maximo mit 0·000038 angibt. Die Abweichung der ersten Fraktion ist allerdings bedeutend. Vielleicht rührt sie davon her, daß die zuerst überdestillierten Parien noch zu kurze Zeit mit Kalk bei der erhöhten Temperatur in Berührung waren. Bei meinen Versuchen blieb der Unterschied in der Dichte der einzelnen Fraktionen innerhalb der Versuchsfehler,¹ obschon die Abweichungen im gleichen Sinne wie bei Mendelejeff lagen. So zeigten bei Versuch Nr. 9 die zuerst überdestillierten 80 g eine Dichte von $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78528$; die Hauptmenge (2120 g) $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78526$ (= 99·99 Gewichtsprozent), während ich für die letzte Fraktion (260 g), die innerhalb von 2 Stunden übergegangen war, wobei auch die Temperatur des Wasserbades beträchtlich über 85° (schließlich bis 100°) gestiegen war, $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78527$ fand.

Mit Rücksicht darauf hielt ich daher das Auffangen in Fraktionen für überflüssig. Auch Erlenmeyer² sagt, er habe nach dem Kochen unter Rückflußkühlung das gesamte Destillat, auch die erste und letzte Fraktion, »wasserfrei« bekommen.

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß die von L. W. Winkler³ empfohlene Entwässerung des Alkohols mit Calcium wenigstens kaum rascher zum Ziele — Alkohol von 99·9 Gewichtsprozenten und darüber — führt als das Trocknen mit Kalk. Denn er geht bereits von 98- bis 99prozentigem Alkohol aus und schreibt mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und zweimalige Destillation für absoluten, einmalige für 99·9prozentigen Alkohol vor. In 6 bis 7 Stunden aber kann man 92prozentigen Alkohol mit Kalk (600 g pro Liter) praktisch vollkommen entwässern (bis 99·97—99·99 Gewichtsprozent).

¹ Mit Ausnahme etwa des Versuchs Tabelle 13 (Anmerkung).

² L. c.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 38, 3612 (1905).

Zusammenfassung.

Es werden über die Abhängigkeit der Entwässerungsgeschwindigkeit des Alkohols von 92 bis 93 Gewichtsprozenten beim Kochen unter Rückflußkühlung von der pro Liter Alkohol angewandten Kalkmenge $\left(\frac{K}{A}\right)$ Versuche angestellt. Diese Geschwindigkeit ist von $\frac{K}{A}$ unabhängig — sicher bis 99·5 Gewichtsprozent —, solange dessen Wert zwischen 0·25 und 0·4 bleibt, steigt auf etwa das Dreifache, wenn $\frac{K}{A}$ von 0·4 auf 0·5 erhöht wird und nimmt bei weiterer Vergrößerung des Wertes von $\frac{K}{A}$ noch weiter, aber viel langsamer zu.

Für $\frac{K}{A} > 0·5$ weisen die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Konstanten innerhalb der einzelnen Versuchsserien eine leidliche Konstanz auf, für $\frac{K}{A} \cong 0·4$ sinken sie sehr stark, wenn 99·5 Gewichtsprocente erreicht sind.

Die Verluste an Alkohol, die man bei dieser Art des Entwässerns erleidet, nehmen mit steigender relativer Kalkmenge $\left(\frac{K}{A}\right)$ rasch zu.

Als das geeignetste Verhältnis zwischen Kalk und Alkohol ergeben sich etwa 0·55 kg Kalk pro Liter Alkohol von 92 bis 93 Gewichtsprozenten; damit erhält man nach etwa $3\frac{1}{2}$ Stunden solchen von 99·5 Gewichtsprozenten, nach zirka 6 Stunden solchen von 99·9 Gewichtsprozenten und darüber.

Bei noch größerer relativer Kalkmenge geht zwar die Entwässerung noch rascher vor sich, die vom Kalk zurückgehaltene Alkoholmenge ist aber dann weit größer.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Wegscheider für sein Interesse an meiner Arbeit auch an dieser Stelle bestens zu danken.