

Über das Trocknen von feuchtem Äther

von

E. v. Siebenrock.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Oktober 1909.)

Für das Trocknen von feuchtem Äther, welches eine sehr häufige präparative Operation ist, stehen ziemlich viele Mittel zur Verfügung. Wenn gewisse Stoffe in Äther neben dem Wasser gelöst sind, können aber einige dieser Mittel nicht verwendet werden; Chlorcalcium nicht, wenn gewisse Ester vorhanden sind, da unlösliche Doppelverbindungen entstehen, Kaliumcarbonat nicht, wenn leicht verseifbare Ester in Äther gelöst sind. Speziell für den letzteren Fall ist als Trockenmittel wasserfreies Natriumsulfat vorgeschlagen und in neuester Zeit fast ausschließlich verwendet worden.

Prof. Skraup hat mich aufgefordert, die Wirkungsweise des genannten Sulfates festzustellen und mit der anderer Trockenmittel zu vergleichen.

Der trockene, bei meinen Versuchen verwendete Äther wurde aus käuflichem durch Destillation über Ätzkali und wiederholtes Destillieren über Natrium gewonnen. Bei jeder Destillation wurde ein beträchtlicher Vorwurf entfernt und ein beträchtlicher Teil nicht übergetrieben.

Der feuchte Äther wurde derart hergestellt, daß in einem Gefäß von der Form eines größeren Densimeters 50 g Äther genau gewogen und aus einer Bürette die berechnete Menge Wasser zugefügt wurde. Der mit Wasser gesättigte Äther blieb längere Zeit stehen um des völligen Absetzens der Wasser-

tröpfchen sicher zu werden. Der trockene und der feuchte Äther wurden in Glasgefäßen mit sehr gut eingeschliffenen Stöpseln aufbewahrt.

Es ist selbstverständlich, daß sogenannte chemische Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes von Äther kaum praktikabel sind.

Da mir bei Beginn meiner Arbeit entgangen war, daß die Siedepunktserniedrigung des Äthers durch gelöstes Wasser schon studiert worden ist,¹ habe ich diese nochmals untersucht. Bei Anwendung des Siedepunktapparates von Landsberg-Lehner fand ich für Äther von 0·25⁰/₀, 0·5⁰/₀, 1⁰/₀ und 1·25⁰/₀ Wasser Erniedrigungen von 0·14°, 0·26°, 0·31° und 0·32°, welche groß genug wären, um mit Hilfe dieser Methode den Feuchtigkeitsgehalt des Äthers auf etwa ein Zehntelprozent und darunter bestimmen zu können. In Zeiten rasch wechselnden Barometerstandes machen aber die Druckänderungen Schwierigkeiten. Der Siedepunkt des Äthers wird schon durch kleine Änderungen sehr beeinflußt und mir standen Apparate zu ihrer Messung nicht zur Verfügung.

Ich habe deshalb versucht, den Feuchtigkeitsgehalt aus dem spezifischen Gewicht zu berechnen. Das spezifische Gewicht wurde sowohl mit einer Mohr'schen Wage von Nemetz in Wien als mit einem Densimeter, das bei 4° 38·3636 g Wasser faßte, ermittelt. Das Densimeter war soweit dicht, daß es, mit Äther von 15° gefüllt, bei einer Außentemperatur von 18° sein Gewicht nach 10 Minuten nur um 0·001 g verminderte. Bei rascher Wiegung konnte der Fehler also unter ein Milligramm gedrückt werden. In allen Fällen wurde bei 15° C. gearbeitet. Die Resultate stimmen im ganzen recht gut überein.

Spezifisches Gewicht bei 15°.

	Mohr'sche Wage	Densimeter
Äther trocken	0·7193	{ 0·7187 0·7190

¹ Nernst, Zeitschrift physik. Chem., 8, 134; Lemberger, Zeitschrift physik. Chem., 13, 502.

	Mohr'sche Wage	Densimeter
Äther mit Wasser:		
0·25% ₀	0·7201	0·7197
0·50% ₀	0·7211	0·7208
1·00% ₀		0·7226
1·125% ₀ (gesättigt) .		0·7231

Spezifisches Gewicht bei 0°.

Äther trocken	{ 0·7316
	{ 0·7299

Bei der Mohr'schen Wage, deren Senkkörper bei 15° 3·600 g trockenen und 3·604 g $\frac{1}{4}$ prozentigen Äther verdrängte, waren die beobachteten Gewichtsunterschiede sehr klein, sie waren viel größer beim Densimeter, dessen Inhalt beispielsweise 27·5756 bei trockenem Äther, 27·6131 bei $\frac{1}{4}$ prozentigem wog. Ich habe deshalb bei der Bestimmung in der Folge ausschließlich die densimetrische Methode angewendet.

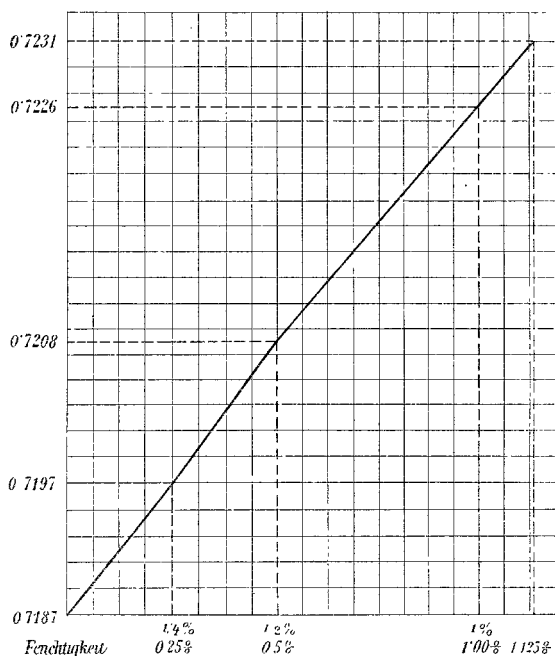
Ich möchte noch bemerken, daß kein einziges der von mir probeweise verwendeten Pyknometer soweit ätherdichte Schliffe hatte, daß es für meine Zwecke verwendbar gewesen wäre. Aus der beigefügten Figur zeigt sich, daß aus dem spezifischen Gewicht feuchten Äthers durch Interpolation der Feuchtigkeitsgehalt berechnet werden kann. Aus der konstruierten Kurve geht hervor, daß die Dichteänderung nicht ganz linear verlaufen und daß bei einem Wassergehalt von 0·5%₀ ein leichter Druck zu beobachten ist. Nach dieser Figur ist für bei 15° mit Wasser gesättigten Äther der Wassergehalt mit 1·125%₀ berechnet.

Von Trockenmitteln wurden untersucht: Chlorcalcium, Kaliumcarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlorkalium, Karnallit, Gips und Sylvin.

Mit Ausnahme von Gips wurden alle Mittel durch starkes Erhitzen entwässert, die gesinterte Masse noch heiß zerkleinert und noch heiß in eine erwärmte Metalltrommel mit zwei Sieben gebracht, von welchen das eine pro Längenzoll 26, das andere 40 Fäden hatte. Die auf dem letzteren zurückbleibenden Körner wurden rasch in gut schließende Gläser gebracht.

Beim Zusammenbringen von Trockenmitteln und mit Wasser gesättigtem Äther wurde die ungefähr gewünschte Menge des Mittels in ein sorgfältig getrocknetes Gefäß mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, durch Zurückwiegen genau bestimmt und dann die durch Berechnung ermittelte Menge von feuchtem Äther von 15° eingewogen.

Bei dieser Berechnung wurde die Annahme gemacht, daß das Trockenmittel mit der im gesättigten Äther vorhandenen



Wassermenge sich zu der Krystallwasserverbindung vollständig vereinigen konnte, die in den einzelnen Fällen angegeben ist.

In den meisten Fällen wurde an diesen Versuch ein zweiter gefügt, in welchem die Menge des Trockenmittels verdoppelt wurde, und ein dritter, in welchem der Äther zunächst mit der einfachen Menge getrocknet, dann rasch abgegossen und in einem zweiten Gefäß abermals mit der einfachen Menge nochmals getrocknet wurde.

Da mir geeignete Schüttelvorrichtungen nicht zur Verfügung standen, habe ich mir so geholfen, daß das Gefäß in

welchem der gesättigte Äther und das Trockenmittel eingefüllt waren, im Thermostaten von 15° durch 20 Minuten belassen, dann durch 6 Minuten geschüttelt, wieder für 20 Minuten in den Thermostaten gebracht und wieder 4 Minuten geschüttelt wurde. Nachdem das Gefäß wieder eine Zeit in Thermostaten gestanden war, wurde das spezifische Gewicht bei 15° ermittelt. Es sei zugefügt, daß fast in allen Fällen ein Teil des getrockneten Äthers (bis 100 cm^3) abdestilliert wurde. Die Rückstände waren niemals wiegbar.

Chlorcalcium. Aufnahme von 6 Mol H_2O .

Das Chlorcalcium wurde in einer Nickelschale geglüht, bis die Masse zu einem festen Klumpen zusammengesintert war.

Trockenmittel	Äther	Spezifisches Gewicht	Der Äther enthält noch Wasser
Einfache Menge:			
1·1329 g	97·79 g	0·7199 ¹	} 0·250/0
1·7858 g	153·80 g	0·7195	
Doppelte Menge auf einmal:			
1·8519 g	79·91 g	0·7198 ²	} 0·200/0
2·4774 g	107·08 g	0·7198	
Einfache Menge zweimal:			
1·5088 g	130·65 g	0·7194 ²	} 0·100/0
1·4769 g	127·90 g	0·7192	

Kaliumcarbonat. $1\frac{1}{2}$ Mol H_2O .

Das käufliche wasserfreie Salz, chemisch rein, wurde wie das Chlorcalcium geglüht.

	Äther	Spezifisches Gewicht	Der Äther enthält noch Wasser
Einfache Menge:			
3·6973 g	64·01 g	0·7200 ³	0·250/0
Doppelte Menge auf einmal:			
9·0273 g	78·21 g	0·7196 ⁴	0·150/0
Einfache Menge zweimal:			
3·6157 g	62·59 g	0·7196 ⁴	0·150/0

¹ Der trockene Äther hatte das spezifische Gewicht 0·7187.

² Der trockene Äther hatte das spezifische Gewicht 0·7190.

³ Der verwendete absolute Äther hatte das spezifische Gewicht 0·7190.

⁴ Der verwendete absolute Äther hatte das spezifische Gewicht 0·7190.

Natriumsulfat. 10 Mol H₂O.

	Äther	Spezifisches Gewicht	Der Äther enthält noch Wasser
Einfache Menge:			
1·0958 g	122·54 g	0·7226 ¹	} 1·00%
0·9613 g	107·48 g	0·7226 ¹	
Doppelte Menge auf einmal:			
1·4731 g	82·72 g	0·7226 ²	0·92%
Einfache Menge zweimal:			
1·1399 g	127·98 g	0·7225 ²	0·88%

Magnesiumsulfat. 7 Mol H₂O.

Magnesiumsulfat wird beim Glühen sehr merklich basisch. Die Entwässerung erfolgte in einem Porzellantiegel mit eingesenktem Thermometer bei 250°. Der unterste zusammengesmolzene Teil des Tiegelinhaltes ist auch unter diesen Umständen basisch geworden.

	Äther	Spezifisches Gewicht	Wasser
Einfache Menge:			
1·0387 g	95·93 g	0·7216 ³	0·64%
Doppelte Menge auf einmal:			
2·00 g	92·86 g	0·7204 ³	0·34%
Einfache Menge zweimal:			
0·6282 g	58·31 g	0·7205 ³	0·36%

Chlorkalium.

Das Chlorkalium wurde im Porzellantiegel geschmolzen, sonst aber wie die bisher beschriebenen Salze verwendet. Einmal käuflicher Sylvin, der eine Spur Eisen und 0·16% Ca (kein Mg) enthält, das andere Mal reines Chlorkalium. Es wurde nur je ein Versuch, und zwar mit der der einfachen Menge Kaliumcarbonat äquivalenten Menge ausgeführt.

¹ Der verwendete absolute Äther hatte das spezifische Gewicht 0·7187.

² Der verwendete absolute Äther hatte das spezifische Gewicht 0·7190.

³ Der trockene Äther hatte das spezifische Gewicht 0·7190.

		Äther	Spezifisches Gewicht	Wasser
Sylvin	3·697 g	64·03	0·7218 ¹	0·700/0
Chlorkalium	3·690 g	64·02	0·7226 ¹	0·920/0

Carnallit. 6 Mol H₂O.

Carnallit habe ich aus den beiden Chloriden von Kalium und Magnesium durch Schmelzen dargestellt. Es wurde nur ein Versuch mit überschüssigem Trockenmittel ausgeführt.

		Äther	Spezifisches Gewicht	Wasser
3·7426 g		64·72 g	0·7209 ¹	0·450/0 .

Gips. 2 Mol H₂O.

Der Gips wurde im Trockenschrank bei 150 bis 160° entwässert und als Pulver zum Trocknen verwendet. Es wurde die doppelte Menge der berechneten verwendet.

		Äther	Spezifisches Gewicht	Wasser
6·9992 g		85·87 ²	0·7228 ¹	0·970/0

In folgender Tabelle sind die ermittelten Zahlen zusammengestellt:

Trockenmittel	Berechnete Menge	Doppelte Menge Wassergehalt	Berechnete Menge zweimal hintereinander
Chlorcalcium	0·250/0	0·200/0	0·100/0
Kaliumcarbonat	0·25	0·15	0·15
Natriumsulfat	1·00	0·92	0·88
Magnesiumsulfat	0·64	0·34	0·36
Sylvin	0·70	—	—
Chlorkalium	0·92	—	—
Calciumsulfat	0·97	—	—
Carnallit (überschüssig) ..	0·45	—	—

¹ Der trockene Äther hatte das spezifische Gewicht 0·7190.

² Infolge eines Rechenfehlers statt der richtigen Menge 82·20 g.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß, wie nicht anders zu erwarten war, Chlorcalcium und Pottasche sehr gut wirken. Weiter hat sich gezeigt, daß das viel empfohlene entwässerte Natriumsulfat sehr mäßig trocknet und daß es bei leicht verseifbaren Stoffen durch Carnallit und Magnesiumsulfat vorteilhaft ersetzt werden kann.

Um Aufschluß zu erhalten, wie sich alkoholhaltiger Äther beim Trocknen verhält, habe ich folgenden Versuch ausgeführt.

400·9 g absoluter Äther wurden mit 43·3 g absolutem Alkohol vermischt. Diese ungefähr 10 Prozent Alkohol haltende Mischung wurde sukzessive mit Wasser vermischt und von der ursprünglichen trockenen Mischung sowie von den wässrigen Mischungen das spezifische Gewicht festgestellt.

	Spezifisches Gewicht bei 15°
Ursprüngliches Gemisch	0·7288
Wasserzusatz 1%	0·7320
2	0·7356
3	0·7386
4	0·7422

Nach Zusatz von 4·5% Wasser trat schon deutliche Trübung ein. Ein Gemisch von 9 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol vermag deshalb nur wenig über 0·4 Teile Wasser zu lösen.

64·1 g des Gemisches, mit 4% Wasserinhalt und 26·45 g Carnallit in der früher angegebenen Weise geschüttelt, hatten dann ein spezifisches Gewicht von 0·7283%, das Gemisch ist deshalb praktisch als trocken anzusehen.