

Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen von Wasser-Alkohol,
Wasser-Alkohol-Schwefelsäure und Wasser-Alkohol-Schwefelsäure-
Ester.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in einem Kolben mit engem Hals, der mit einer Meßteilung versehen war und nach oben in einen weiteren Kolben mit Schliffstopfen übergang, durchgeführt. Die wässrige Alkohollösung oder Alkohol-Wasser-Schwefelsäurelösung oder Alkohol-Wasser-Schwefelsäure-Esterlösung von bestimmter Zusammensetzung wurde in den Kolben (61 ccm) bis zu der Meßteilung gefüllt, eine abgemessene Menge Benzin (5ccm) zugesetzt und umgeschüttelt. Das Benzin war immer im Überschuß. Nach dem Umschütteln wurde die obere Schicht abgelassen, ein Teil abgesaugt und damit die Dichte bestimmt. Da die obere Schicht möglicherweise außer dem Benzin noch Wasser und Alkohol enthalten kann, wurde sie erst mit Natriumsulfat getrocknet und abermals die Dichte bestimmt. Aus der Änderung der Dichten läßt sich auf den meist sehr geringen Wassergehalt schließen. Von der trockenen Benzin-Alkohollösung wurden nun noch die OH-Zahl bestimmt, woraus der Prozenzgehalt an Alkohol errechnet wurde.

Es ist ungenügend eingesetzt Benzin minus ungelöstes Benzin gleich dem gelösten Benzin. Die Menge des gelösten Benzins wurde also aus der Differenz berechnet. Die Menge des ungelösten Benzins erhält man aus dem Volumen der oberen Schicht und der Dichte des getrockneten Benzin-Alkoholgemisches durch Abzug des Alkoholgewichts, das aus der OH-Zahl ermittelt wurde (gefundene OH-Zahl durch OH-Zahl des im Gemisch vorhandenen Alkohols; in der Mischung von Propyl- und Butylalkohol wurde die OH-Zahl des Butylalkohols genommen, weil dieser leichter in das Benzin geht). An sich müßte anstelle des Volumens der oberen Schicht ein anderes Volumen eingesetzt werden, da der oberen Schicht noch das Wasser entzogen wird und dadurch eine Volumänderung eintritt. Bei den vorliegenden Messungen konnte dieser Fehler jedoch wegen des geringen Wassergehalts der oberen Schicht vernachlässigt werden.

Das Endergebnis setzt sich aus 5 Einzelmessungen zusammen:

1. Es wurden 5 ccm Benzin mit einer geeichten Pipette abgemessen.
2. Es wurde in dem mit Meßstrichen von 1 mm Abstand versehenen Rohr (Teilung in 0,1 ccm) die Menge des ungelösten Benzins abgelesen.

3. Erste Dichtebestimmung.
4. Zweite Dichtebestimmung.
5. OH-Zahlbestimmung.

Da bei diesen Einzelmessungen die Zahl der Fehlerquellen verhältnismäßig groß ist, sind die Fehlerabweichungen auch dementsprechend anzusetzen.

Das für sämtliche Versuche angewandte Polymerbenzin war erst gründlich mit Wasser ausgewaschen worden, um etwa noch darin ~~enthaltenen~~ enthaltene Alkoholreste zu entfernen. Es hatte nach dem Trocknen die Dichte 0,753 (20°).

Der *n*-P r o p y l a l k o h o l war von Merck.

Der B u t g l a l k o h o l wurde aus Rohalkoholgemisch gewonnen: Entwässertes Rohalkoholgemisch wurde fraktioniert destilliert. Die von 92-100° übergehende Fraktion wurde mit der 8-10fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, wobei sich das Polymerbenzin als obere Schicht absetzte und abgetrennt wurde. Die in der wässrigen Butylalkohollösung noch vorhandene Trübung wurde mit Knochenkohle entfernt. Aus der klaren Lösung destillierte man ein bei 86° siedendes Gemisch von hohem Alkoholgehalt ab, das mit Kaliumcarbonat und schließlich mit Atzkalk vom Wasser befreit wurde. Durch eine weitere Fraktionierung des benzinfreien, trockenen Alkohols erhielt man schließlich in dem Siedeintervall von 98-99° den reinen Butylalkohol ($n_D^{21,5} = 1,3965$ in Übereinstimmung mit der Theorie. Elementaranalyse berechnet: 64,9 % C 13,5 % H gefunden 64,4 % C 13,6 % H).

Tabelle 1: Löslichkeit von Polymerbenzin in iso-Propylalkohol-Wasser-Gemischen.

Gew.% iso-Propylalkohol		2	5	10	20	25	30
% gelöstes Polymerbenzin bezogen auf:	1. die wässrige Lösung.	0,50	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3
	2. das wasserfreie Alkohol-Benzin-Gem.	22,8	8,3	3,1	1,2	1,2	0,9

Tabelle 2: Löslichkeit von Polymerbenzin in sek-Butylalkohol-Wasser-Gemischen.

Gew.% sek-Butylalkohol		2	5	10
% gelöstes Polymerbenzin bezogen auf:	1. die wässrige Lösung.	0,2	0,4	0,3
	2. das wasserfreie Alkohol-Benzin-Gem.	10,1	8,0	3,3

Tabelle 3: Löslichkeit von Polymerbenzin in iso-Propylalkohol-
sek.-Butylalkohol-Wasser-Gemischen; die beiden Alko-
hole im Verhältnis 1:1.

Gew.% Alkoholgemisch 1:1	2	5	10	20	25	30	1812
% gelöstes 1. die wäss- Polymerben- rige Lö- zin bezogen sung. auf: 2. das wasser- freie Al- kohol-Ben- zin-Gem.	0,4	0,3	0,1	0,5	0,6	0,3	
	18,1	6,1	1,3	2,4	2,2	0,9	

Tabelle 4: Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen von iso-
Propylalkohol-sek.-Butylalkohol-Schwefelsäure-Wasser;
die beiden Alkohole im Verhältnis 1:1.

Gew.% H ₂ SO ₄ in H ₂ SO ₄ - ROH-Wasser-Gemisch	5	10	20	30	40
Gew.% Alkoholgemisch 1:1	3	6	12	17,7	27,9
% gelöstes 1. das Ge- Polymerben- misch. zin bezogen 2. das was- auf: ser-u. säurefreie Alkohol- Benzin-Gem.	2,3	1,6	3,7	3,7	2,4
	7,2	2,5	3,0	2,0	0,9

Tabelle 5: Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen von iso-
Propylalkohol-sek.-Butylalkohol-Schwefelsäure-Ester-
Schwefelsäure-Wasser; die beiden Alkohole ungefähr im
Verhältnis 1:1.

Gew.% H ₂ SO ₄ im Reak- tionsgemisch	4	8	12	16	20	30	40	50
Gew.% Alkoholgemisch 1:1	17	3,5	5,2	7,0	8,7	13,1	17,4	21,8
com Poly- merbenzin auf 100 g unverd. Reak- tionsgem.	0,0	1,4	1,4	1,0	0,83	0,33	0,42	0,0
% gelöstes 1. das Ge- Polymerben- misch. zin bezogen 2. das was- auf: ser-säure- u. ester- freie Al- kohol- Benzin- Gemisch	1,5	0,4	0,4	0,7	0,8	1,2	1,4	1,5
	47	9,5	6,6	9,0	8,7	8,5	7,4	6,4

Tabelle 1 zeigt, daß sich die Löslichkeit des Polymerbensins in
den wässrigen Gemischen zwischen 0,4 und 0,2 % bewegt (Alkohol +
Wasser + Benzin = 100 %).

Setzt man Alkohol + Polymerbenzin der verschiedenen Gemische = 100 %, so erhält man den in der dritten Zeile angegebenen %-Gehalt. Es ist daraus ersichtlich, daß sich bei der kleinsten Alkoholkonzentration die größte Polymerbenzinsmenge löst und man erst über 10 % Alkoholgehalt im Gemisch zu einem Benzingealt unter 3 % im entwässerten Alkohol gelangt. Das Gleiche gilt für Tabelle 2 und 3. Tabelle 4 zeigt eine erheblich größere Löslichkeit des Benzins. Sie liegt zwischen 1,6 und 3,7 % (Alkohole + Wasser + Schwefelsäure + Polymerbenzin ist = 100 %). Die Frage, ob die Meßgenauigkeit ausreicht, um damit die Lage eines Minimums an Löslichkeit bei 10 % H_2SO_4 im Gemisch festzulegen, muß dabei allerdings unbewantwortet² bleiben.

In Tabelle 5, Zeile 3 ist wiedergegeben, wieviel Polymerbenzin sich aus 100 g Reaktionsgemisch ($d=1,279$, 56,7 % H_2SO_4 aus dem Ansatz ber.) bei einer Verdünnung auf den angegebenen %-Gehalt Schwefelsäure ausscheidet. Zwischen 8 und 12 % Schwefelsäure scheidet sich der größte Teil des im Reaktionsgemisch gelösten Polymerbenzins ab. Um nun zu ermitteln, wie groß die Gesamtmenge des im ursprünglichen Reaktionsgemisch enthaltenen Polymerbenzins ist, wurde es auf 10 % Schwefelsäure verdünnt, die obere Schicht abgetrennt und die untere destilliert. Das Destillat wurde mit Wasser auf 13 % Alkohol + Benzin verdünnt. Dabei blieb ungefähr $\frac{1}{8}$ des ursprünglich im Reaktionsgemisch enthaltenen Benzins als obere Schicht ungelöst. Ein weiteres Achtel war noch in der wässrigen Schicht enthalten, die aus Tabelle 3 errechnet wurde.

Es steht also eindeutig fest, daß selbst unter den günstigsten Verdünnungsbedingungen des Reaktionsgemisches noch ein Viertel des ursprünglich im Reaktionsgemisch gelösten Polymerbenzins in Lösung bleibt, was im wasserfreien Alkohol dann einen Gehalt von 7-10 % Polymerbenzin ergibt. In dem ursprünglichen Reaktionsgemisch ($d^{15} = 1,277$, 55,5 % Schwefelsäure nach dem Ansatz ber.) sind also 1,9 - 2,7 Gew.% gelöst.

Früher (Bilanz der Alkoholbildung in den halbertechnischen Versuchen bei der Ruhrchemie 3.8.38) waren aus 10 Aufarbeitungen im Reaktionsgemisch 27,4 % Alkohol + Benzin und aus einer Reihe von Hydroxylzahlen 10 % Benzin im Alkohol-Benzin-Gemisch gefunden worden. Das ergibt 2,7 % Benzin im Reaktionsgemisch, die gleiche Zahl, die auch durch direkte Löslichkeitsmessung gefunden wurde.

HU/Ba.den 18.11.38

38

1814

Alkoholgehalt + Benzol + Wasser = 100%

" " " + Schmelzwasser = 100%

" " " + Mol der Schmelzwasser = 100%

% Benzol + Mol B.P. = 100%

50 % Alkohol (Methanol + Benzol + Wasser + restliche Lösungsmittel = 100%)

