

Darstellung von Estern des Iso-Propylalkohols, sek.-Butylalkohol und Amyl-Alkohol mit Essig.- Propion- u. Buttersäure.

Das Ziel der Arbeit ist die Herstellung von i.-Propylacetat, sek.-Butylacetat, Amylacetat, i.-Propylpropionat, sek.-Propylpropionat, i.-Propylbutyrat und sek.-Butylbutyrat. i.-Propylalkohol und sek.-Butylalkohol werden im eigenen Betrieb in grösster Reinheit wasserfrei hergestellt. Die Eigenerzeugung von Amylalkohol, Propionsäure und Buttersäure wird gegebenenfalls später aufgenommen. Die Essigsäure wird eingekauft. Die erzeugten Ester sollen möglichst rein sein, insbesondere frei von Säure, Alkohol und Wasser; ihre Herstellung soll tunlichst auf kontinuierlichem Wege erfolgen.

Die bekannte Veresterungsreaktion $\text{Alkohol} + \text{Säure} = \text{Ester} + \text{Wasser}$ strebt einem Gleichgewicht zu, das durch das Massenwirkungsgesetz bedingt ist. Die Reaktion verläuft bei praktisch anwendbaren Konzentrationen von Alkohol und Säure niemals quantitativ. Aus dem resultierenden Gemisch von Alkohol, Säure, Ester und Wasser lässt sich der Ester nicht durch eine einfache Destillation erhalten. Dies ist bedingt durch das Auftreten von konstant siedenden Gemischen zwischen den vier Reaktionsteilnehmern. Die genaue Kenntnis der verschiedenen möglichen azeotropen Gemische ist die Voraussetzung für die Lösung der oben gestellten Aufgabe. Unter geschickter Ausnutzung dieser Azeotropen lässt sich der Ester anreichern und endlich rein darstellen.

Die azeotropen Gemische ; Dreiecksdiagramme.

Die Ermittlung der Azeotropen geschieht durch Destillation der Gemische von zwei oder drei Komponenten an einer Füllkörperkolonne, deren Anordnung und Masse aus Abbildung I zu ersehen sind. Zum

Einsatz gelangen etwa 250 ccm Gemisch. Die Methodik soll an zwei Beispielen erläutert werden.

Man gibt i.-Propylpropionat mit Wasser zusammen und unterwirft das Gemisch einer Destillation. Bei jeweils 5 ccm Destillat wird die Temperatur abgelesen. Je 15 ccm Destillat werden zu einer Fraktion zusammengefasst und zur Analyse aufbewahrt. Trägt man die Destillatmengen als Abszisse und die zugehörigen Temperaturen als Ordinate in einem Koordinatensystem auf, so erhält man eine Siedekurve (Syst. Nr.8).

In unserem Beispiel steigt die Temperatur schnell auf $85,2^{\circ}$, um dort lange Zeit konstant zu bleiben. Bei 200 ccm macht die Kurve einen scharfen Knick. Die Temperatur steigt auf 100° , dem Siedepunkt des Wassers, um hier wiederum konstant zu bleiben. Die einzelnen Proben, die während der konstanten Temperatur von $85,2^{\circ}$ anfallen, werden analysiert. Die Analyse ergibt in unserem Beispiel 85 % Ester und 15 % Wasser. Der Versuch zeigt also, dass i.-Propylpropionat mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, das bei $85,2^{\circ}$ siedet und sich aus 85 % Ester und 15 % Wasser zusammensetzt.

Mischt man i.-Propylpropionat mit Alkohol und Wasser und nimmt die Siedekurve auf (System Nr. 14), so erkennt man 2 Gemische: Das erste bei $80,2^{\circ}$, das zweite bei $85,2^{\circ}$. Ersteres besteht nach der Analyse aus 48,0 % Ester, 40,0 % Alkohol und 12,0 % Wasser. Das zweite ist identisch mit dem obenbeschriebenen Gemisch i.-Propylpropionat-Wasser.

Es gibt nun Gemische, die sich in 2 Schichten trennen; Z.B. das Azeotrope i.-Propylpropionat-Wasser. Die obere Schicht ist hier fast reiner Ester, die untere Schicht fast reines Wasser. Andere

Gemische dagegen sind homogen wie etwa das ternäre Gemisch 1.-Propylpropionat-1.-Propylalkohol-Wasser.

Nach dieser hier kurz skizzierten Methode wurden die einzelnen Kombinationen systematisch untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt. Die Zahl der ersten Spalte gibt die Systemnummer an, die bei den folgenden Ausführungen der Kürze und der Übersichtlichkeit halber zur Bezeichnung der einzelnen azeotropen Gemische verwandt wird. In der zweiten Spalte findet man den Grundstoff und in der dritten Spalte die Stoffe verzeichnet, die mit dem Grundstoff gemischt sind. Die Siedepunkte in Spalte 4 sind alle auf 760 mm Hg umgerechnet; nach der Formel:

$$\text{Korrektur} = 0,00012 (760-p) (273+t)$$

(Young-Prahl, Theorie und Praxis der Destillation, Berlin 1932)

Die letzte Spalte verweist auf einige Literaturstellen. Für die meisten Systeme ist eine Siedkurve beigegeben, die man unter der betreffenden Systemnummer findet.

Für die ternären Gemische Ester-Alkohol-Wasser sind Dreiecksdiagramme aufgenommen worden. Aus diesen Diagrammen kann man ersehen ob ein Gemisch bestimmter Zusammensetzung inhomogen oder homogen ist, d.h., ob es zwei Schichten bildet oder nicht.

Die Aufnahme der Dreiecksdiagramme wird folgendermassen durchgeführt: Man stellt eine Reihe von Alkohol-Estergemischen her, angefangen von einem Gewichtsteil Alkohol gemischt mit neun Gew.-Teilen Ester bis zu einem Gew.-Teil Ester gemischt mit neun Gew.-Teilen Alkohol. Zu den einzelnen Gemischen gibt man bei genau 20° aus einer Bürette Wasser zu, bis die Probe eine Trübung zeigt, die auch bei kräftigem Schütteln nicht mehr verschwindet. Auf diese Weise ermittelt man eine Reihe von Punkten, die an der Grenze der Homogenität liegen. Bestimmt man noch die Löslichkeit

von Ester im Wasser und von Wasser im Ester, so kann man aus den erhaltenen Werten das gesamte Dreiecksdiagramm aufstellen.

Analyse der Azeotropen.

Für die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten eines Systems braucht man in der Hauptsache zwei Bestimmungsmethoden, die Verseifungszahl (VZ) und die Hydroxylzahl (OHZ) (Ver. 70. 2553).

1. System Ester-Wasser.

Handelt es sich um die Analyse eines Esters, der wenig Wasser gelöst enthält, ermittelt man durch die VZ den Prozentgehalt an Ester. Die Differenz zu 100 ergibt dann den Wassergehalt. Vermutet man die Anwesenheit von etwas Alkohol, so behandelt man zur Entfernung des Wassers die Probe mit geblühtem Kaliumsulfat oder mit wasserfreiem Kaliumcarbonat. Durch Bestimmung der OHZ erhält man den Alkoholgehalt. Dieser Wert ist dann vom Wasser abzuziehen. Es ist auch möglich, das Wasser durch die OHZ zu bestimmen. Allerdings gilt dies nur für geringe Wassergehalte. In dem Wasser der unteren Schicht bei dem System Ester-Wasser bestimmt man durch die VZ den Estergehalt.

2. System Ester-Alkohol.

Die VZ ergibt den Estergehalt, die OHZ den Alkoholgehalt. Bei wasserfreien Proben müssen sich beide Werte, von Analysefehlern abgesehen, zu 100 ergänzen. Ist aber noch wenig Wasser vorhanden, so wird dies bei der OHZ mitbestimmt. In diesem Falle ermittelt man anschließend an die OHZ-Bestimmung noch die VZ des bei der OHZ-Bestimmung gebildeten Esters. Aus der Differenz kann man den Alkoholgehalt ermitteln.

3. System Ester-Alkohol-Wasser.

Die Analyse dieses ternären Gemisches ist nicht einfach. Die Me-

thodik schliesst viele Fehlermöglichkeiten in sich ein. Die VZ ergibt zwar einwandfrei den Estergehalt, die grossen Wassermengen jedoch bedingen einen grossen Fehler bei der OHZ-Bestimmung, so dass diese Methode allein keine einwandfreien Werte liefert. Das Wasser lässt sich aber einigermaßen genau durch Ausfällen mit wasserfreie Kaliumcarbonat bestimmen. In der wasserfreien Probe gibt dann OHZ den Alkoholgehalt. Leichter kann man noch dadurch zum Ziel kommen, dass man durch Zusatz von Wasser den Trübungspunkt ermittelt. Die aufgestellten Dreiecksdiagramme geben dann die Werte für das durch Wasserzusatz neuerhaltene Gemisch an. Aus dem Estergehalt der ursprünglichen Probe und der Zugewetzten Wassermenge lässt sich durch einfache Rechnung die Zusammensetzung der Probe ermitteln.

Allgemeines über die Veresterung. Katalysatoren.

Die Reaktion zwischen Alkohol und Säure geht selbst beim Kochen sehr langsam. Zur Beschleunigung setzt man Katalysatoren zu. Als solche eignen sich besonders Schwefel- und Phosphorsäure. Auch die sauren Salze dieser Säuren sollen nach Angaben der Literatur geeignet sein. Bei unseren Versuchen wurden nur die beiden Säuren als Katalysatoren verwandt. Man kann jedoch keiner vor der anderen einen Vorrang einräumen, wenn man die Katalysatorwirkung allein betrachtet. Aus Korrosionsgründen allerdings ist die Phosphorsäure im technischen Betrieb geeigneter. Versuche haben gezeigt, dass V4A-Stahl gegen Phosphorsäure als Katalysator beständig ist, während Schwefelsäure erhebliche Korrosionswirkung zeigt. Bis zu einer gewissen Grenze bewirken grössere Katalysatormengen eine steigende Beschleunigung der Reaktion. Das Optimum an Katalysator kann aber nicht ausgenützt werden, weil die grossen Säuremengen

eine Olefinabspaltung in der Alkoholmolekel bewirken. Besonders der sek.-Butylalkohol ist in dieser Beziehung recht empfindlich. Mengen bis zu 2 Gew.-Prozent sind jedoch unbedenklich. Unsere Versuche ergaben, dass bei dieser Konzentration die Olefinabspaltung nur gering ist. Für drei Mol sec.-Butylalkohol während 6 Stunden 1/175 Mol.

Zur Verschiebung des Estergleichgewichtes wendet man entweder Alkohol oder Säure im Überschuss an. Es zeigte sich jedoch, dass ein Überschuss an Säure günstiger ist, als ein Überschuss an Alkohol. Es besteht die Möglichkeit, dass die H⁺Ionen der organischen Säure ebenfalls eine katalytische Wirkung ausüben. Dazu kommt aber noch der Umstand, dass die azeotropen Siedepunkte zwischen Säure und Wasser erheblich höher liegen, als die azeotropen Siedepunkte Alkohol-Wasser. Dadurch wird die Temperatur im Veresterungsgemisch erhöht. Die Temperaturerhöhung bewirkt aber ihrerseits eine Beschleunigung der Veresterung.

Spezielle Darstellungsmethoden.

1. 1.-Propylacetat.

In dem Kolben (1), der aus Figur 2 ersichtlichen Apparatur, füllt man ein Gemisch von 12 Mol konz. Essigsäure und 2 Mol 1.-Propylalkohol. Als Katalysator gibt man 2 Gew.% Phosphorsäure zu. Das Gemisch wird etwa eine Stunde gekocht, ohne Destillat abzuziehen. Dies erreicht man durch Schliessen des Hahnes (3b). Hierdurch leitet man die Veresterung ein und erhält zu Beginn des kontinuierlichen Betriebes einen kleinen Vorrat an Ester. Über die mit Raschigringen gefüllte Kolonne (2) gelangen die Dämpfe nach (3), wo sie mittels der Hähne (3a u. 3b) ohne zu kondensieren beliebig geteilt werden können. (Die Trennung in der Gasphase ist bei einer

Laboratoriums-Apparatur sehr wesentlich. Bei der Teilung eines zwei Schichten bildenden flüssigen Destillates würde ein einfacher Hahn als Abscheider wirken). Ein Teil gelangt über Kühler (4) als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne zurück. Der andere Teil gelangt über Kühler (5) in den Abscheider (6). Nach Tab. 1 muss das ternäre Gemisch Syst.Nr. 6 bei $76,2^{\circ}$ abdestillieren. Da das binäre Gemisch Syst.Nr. 4 nur einen um $0,5^{\circ}$ höheren Siedepunkt aufweist, geht ein Teil des letzteren schon mit über. Je besser aber die Fraktionierwirkung der Kolonne und je grösser der Rücklauf ist, desto mehr reines ternäres Gemisch destilliert über. Da das binäre Gemisch mehr Ester enthält als das ternäre, ist eine besonders gute Fraktionierung garnicht anzustreben. Man hält deswegen den Rücklauf am besten in mittleren Grenzen; etwa 5 Teile Rücklauf und ein Teil Destillat. Kleiner darf man den Rücklauf nicht werden lassen, weil sonst die Gefahr besteht, dass Essigsäure in das Destillat gelangt. Das übergehende ternäre Gemisch, verunreinigt mit etwas binärem, trennt sich im Abscheider in zwei Schichten: Eine obere esterreiche und eine untere wasserreiche. Aus der oberen Schicht des Abscheiders müssen zur Darstellung des reinen Esters der Alkohol und das Wasser entfernt werden. Zu diesem Zweck gelangt die obere Schicht in die 2. Kolonne (7). Hier destilliert wiederum das ternäre Gemisch Syst.Nr. 6 ab, das zum Teil als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne (7) zurückläuft, zum anderen Teil wieder in den Abscheider zurückgelangt. Dieses Destillat entfernt nicht die gesamte eingespeiste Alkoholmenge. Um den restlichen Alkohol zu entfernen, nimmt man an der Kolonne (7) in geeigneter Höhe eine Seitenfraktion ab, die in ihrer Zusammensetzung dem bei $80,1^{\circ}$ siedenden binären Gemisch

Ester-Alkohol (Syst. Nr.5) entspricht. Das aus 52 % Alkohol und 48 % Ester bestehende Gemisch wird in den Kolben (1) zurückgeführt. In dem Kolben (8) sammelt sich dann der reine Ester an, der über Hahn (9) kontinuierlich abgelassen wird.

Das ternäre Gemisch, das aus dem Kolben(1) abdestilliert; enthält auf 1 Mol Ester 0,9 Mole Wasser. Bei der Veresterung entsteht aber für ein Mol Ester ein Mol Wasser. Um das gesamte Reaktionswasser zu entfernen, muss dem Veresterungskolben noch etwas Ester zugeführt werden. Dies geschieht durch das binäre Gemisch, das als Seitenfraktion der Kolonne (7) entnommen wird. Die folgende Rechnung zeigt aber, dass durch das binäre Gemisch allein nicht das gesamte Reaktionswasser abgeführt wird. Es ist darum nötig, noch einen kleinen Anteil aus der oberen Schicht des Abscheiders auf den Kopf der Kolonne (2) zu geben.

Unter der Voraussetzung, dass sich innerhalb der gesamten Apparatur das richtige Gleichgewicht eingestellt hat, nimmt man an, dass 100 Gew.-Teile Destillat aus (1) in den Abscheider gelangt sind.

- (1) 100 Teile Destillat = 73,00 E + 15,00 A + 12,00 W teilen sich in:
- (2) 5,5 " unt.Schicht = 0,11 E + 0,72 A + 4,67 W und
- (3) 94,5 " obere " = 72,89 E + 14,28 A + 7,33 W.

Diese obere Schicht gelangt nach Kolonne (7), wo das gesamte Wasser als ternäres Gemisch abdestilliert:

- (4) 61,1 Teile = 44,58 E + 9,19 A + 7,33 W
- als Rest verbleiben:

- (5) 33,4 Teile = 28,31 E + 5,09 A + 0,0 W.

Aus diesem Rest wird als Seitenfraktion der Alkohol entfernt:

- (6) 9,79 Teile = 4,70 E + 5,09 A demnach verbleiben:
- (7) 23,61 " = 23,61 Ester.

Bei der Bildung der 73 Teile E. in Zeile 1 entstehen ..12,7 T. W.
Durch das ternäre Gemisch werden verbraucht12,0 T. W.
Demnach Überschuss an Wasser..... 0,7 T. W.
4,7 Teile E. der Seitenfraktion Zeile 6 brauchen..... 0,6 T. W.
Demnach Überschuss an Wasser..... 0,1 T. W.

Diese 0,1 Teile Wasser müssen durch einen entsprechenden Zusatz der oberen Schicht des Abscheiders entfernt werden.

Für jedes Mol abgezogenen Reinester müssen ein Mol Essigsäure und ein Mol Alkohol aus dem Vorratsgefäß (10) in den Kolben (1) nachgefüllt werden. Dieses Nachfüllen geschieht kontinuierlich.

Die untere Schicht des Abscheiders wird periodisch in einer kleinen Kolonne aufgearbeitet. Dabei geht zunächst das ternäre Gemisch (6) über. Eine einfache Rechnung zeigt aber, dass der Estergehalt nicht ausreicht, um den gesamten Alkohol zu entfernen. Hierfür gibt man noch den entsprechenden Teil Reinester zu, so dass zuletzt reines Wasser übrigbleibt.

Nach dieser Methode wird der eingeführte Alkohol quantitativ auf kontinuierlichem Wege in den Ester überführt.

In der aus Abb. 2 ersichtlichen Laboratoriumskolonnen wurde der Ester praktisch dargestellt. In 5 Stunden erhielten wir 720 g Reinester.

2. sek.-Butylacetat.

Die Methodik zur Herstellung von sek.-Butylacetat ist die gleiche, wie beim 1.-Propylacetat. Auch hier destilliert ein ternäres Gemisch (Syst.Nr.20), das sich im Abscheider in zwei Schichten trennt! Abweichend vom 1.-Propylacetat führt dieses Gemisch pro Mol Ester 2,29 Mole Wasser mit sich, während bei der Veresterung nur ein Mol Wasser entsteht. In diesem Falle muss man zur Entfernung des Esters noch Wasser zufügen. Dieses Wasser entnimmt man der unteren

Schicht des Abscheiders. Die obere Schicht des Abscheiders gelangt in Kolonne (7), wo ihr das Wasser und ein Teil des Alkohols als ternäres Gemisch entzogen wird, das in den Abscheider zurückgelangt. Der restliche Alkohol wird auch hier als Seitenfraktion (Syst.Nr.19) entfernt. Der reine Ester wird durch Ham(9) abgezogen. In der gleichen Geschwindigkeit, wie der reine Ester entfernt wird, fließt aus (10) ein Gemisch von Alkohol und Säure nach. Die Aufarbeitung der restlichen unteren Schicht des Abscheiders geschieht wie beim i.-Propylacetat.

Die, der beim i.-Propylacetat aufgestellten, analoge Rechnung zeigt folgende Werte:

100 Teile tern.Gemisch = 54,0 E + 27,0 A + 19,0 W teilen sich in
 14 " untere Schicht = 0,1 E + 0,7 A + 13,2 W und
 86 " obere " = 53,9 E + 26,3 A + 5,8 W.

In der Kolonne (7) werden als ternäres Gemisch entfernt:

30,6 Teile = 16,3 E + 8,3 A + 5,8 W.

Als Seitenfraktion werden entfernt:

19,3 Teile = 1,3 E + 18,0 A. Als Rest verbleiben:

36,1 " = 36,1 Ester.

Praktisch ausgeführt wurde bei diesem Ester nur der erste Teil des Verfahrens. Die Aufarbeitung der oberen Schicht des Abscheiders wurde also nicht durchgeführt. In 18 Stunden erhielten wir 1.600 g obere Schicht im Abscheider (6).

3. sek.-Butylpropionat.

Die Darstellung dieses Esters schliesst sich im Prinzip an die Methode zur Herstellung der beiden obigen Ester an. Auch hier destilliert zuerst ein ternäres Gemisch ab, das sich im Abscheiden in zwei Schichten trennt. Die obere Schicht gelangt wieder zur

Kolonne (7), wo zuerst das ternäre Gemisch destilliert zum Abscheider zurückgelangt. Als Seitenfraktion kann man in diesem Falle kein binäres Gemisch abnehmen, da das System Alkohol-Ester (Syst.Nr.23) nicht existiert. Dafür aber kann man reinen Alkohol als Seitenfraktion abziehen, den man zum Kolben (1) zurückführt.

100 Teile Destillat = 30,0 E + 48,0 A + 22,0 W teilen sich in:

14,8 " untere Schicht = 0,1 E + 1,9 A + 12,8 W und

85,2 " obere " = 29,9 E + 46,0 A + 9,3 W.

Die obere Schicht gelangt zur Kolonne (7). Dort destillieren ab:

Ternär : = 12,7 E + 20,3 A + 9,3 W und

als Seitenfraktion = 25,7 A

Rest = 12,7 Ester.

Das aus Kolonne (2) destillierende Gemisch führt auf ein Mol Ester 5,8 Mole Wasser mit sich. Diese grossen Wassermengen müssen durch die anfallende untere Schicht des Abscheiders gedeckt werden. Gegebenenfalls setzt man noch Frischwasser zu.

4. Amylacetat.

Die Herstellung von Amylacetat schliesst sich in ihrer Methodik der sek.-Butylacetat-Darstellung an. Die einzelnen azeotropen Gemische sind noch nicht untersucht, so dass über den zahlenmäßigen Verlauf der Darstellungen keine genauen Angaben gemacht werden können. Der praktische Versuch zeigte indes die Möglichkeit, der kontinuierlichen Darstellung.

5. 1.-Butylbutyrat und sek.-Butylbutyrat.

Die Darstellung dieser beiden Ester kann nicht nach der bisherigen Methode erfolgen. Im Falle des sek.-Butylbutyrat hat das ternäre

Gemisch (Syst.Nr.28) nur einen Gehalt von 2 % Ester. Beim 1.-Propylbutyrat haben unsere Versuche die Existenz eines ternären Gemisches zwar wahrscheinlich gemacht, jedoch liegt der Siedepunkt des Systems etwas höher, wie der Siedepunkt 1.-Propylalkohol-Wasser, so dass man höchstens undefinierte Gemische erhält. Zur periodischen Darstellung dieser Ester kann man so verfahren, dass man nach der eingesetzten primären Veresterung den überschüssigen Alkohol mit dem gebildeten Wasser abdestilliert. Darauf destilliert das Gemisch Ester-Wasser. Von nun an setzt man so wenig Alkohol kontinuierlich zu, dass die Esterbildung schneller erfolgt, als der Alkohol abdestillieren kann. Der Säureüberschuss wird hier sehr gross gemacht, Etwa 10 Mole Säure auf ein Mol Alkohol.

Bei dieser Arbeitsweise wird dauernd ein binäres Gemisch Ester-Wasser abdestilliert, dessen Aufarbeitung keine Schwierigkeiten mehr bieten kann.

Im Falle des 1.-Propylbutyrat wurde die Möglichkeit dieser Methode durch eigene Versuche erwiesen. Etwa 4 Stunden lang wurde kontinuierlich ein Gemisch von Ester und Wasser abdestilliert. Bei unseren Versuchen war der Ester allerdings noch etwas Alkoholhaltig. Die völlige Entfernung des Alkohols wurde praktisch nicht ausprobiert.

6.) 1.-Propylpropionat.

Bei der Darstellung dieses Esters wird wieder ein ternäres Gemisch (Syst.Nr.10) abdestillieren. Dieses ternäre Gemisch aber ist homogen. Es wird allerdings möglich sein, durch einen geeigneten Zusatz von Wasser das Destillat in zwei Schichten zu trennen. Die obere Schicht müsste dann ähnlich wie bei den Acetaten in der zweiten Kolonne aufgearbeitet werden.

Tab. 113 I.

Nr.	Grundstoff:	Gemischt mit:	Kp 760	D ₂₀ 30°C	Dichte 20°C	untere Schmelz	Zusammensetzung in Gew.-%		Bemerkungen:
							obere Schmelz	untere Schmelz	
1	i.-Propylalkohol	Wasser	82,9	0,7387	0,8700	---	---	Beilstein B.I S. 362	
2	i.-Propylacetat	Wasser	80,4	0,8156	0,8590	---	---	Beilstein B.I S. 361	
3	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
4	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
5	i.-Propylalk.	---	---	---	---	---	---	Ind. Eng. Chem. 15, 1031	
6	Wasser + iso-Propylalkohol	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
7	i.-Propylprop.	---	---	---	---	---	---	Beilstein BII, S. 241	
8	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
9	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
10	Wasser + iso-Propylalkohol	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
11	i.-Propylbutyrat	---	---	---	---	---	---	Beilstein BII, S. 271	
12	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
13	i.-Propylalk.	---	---	---	---	---	---	Kein azeotrop. Gemisch	
14	Wasser + iso-Propylalkohol	---	---	---	---	---	---	liegt nicht tiefer als Nr. 2	
15	sec.-Butylalk.	---	---	---	---	---	---	Beilstein B I, S. 371	
16	Wasser	---	---	---	---	---	---	Ind. Eng. Chem. 15, 1030	
17	sec.-Butylacet.	---	---	---	---	---	---	Beilstein BII, S. 131	
18	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
19	sec.-Butylalk.	---	---	---	---	---	---	Ind. Eng. Chem. 15, 1032	
20	Wasser + sec.-Butylalkohol	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
21	sec.-Butylprop.	---	---	---	---	---	---	Beilstein BII, S. 241	
22	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
23	sec.-Butylalk.	---	---	---	---	---	---	kein azeotr. Gemisch	
24	Wasser + sec.-Butylalkohol	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
25	sec.-Butylbutyr.	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
26	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
27	sec.-Butylalk.	---	---	---	---	---	---	kein azeotr. Gemisch	
28	Wasser + sec.-Butylalkohol	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
29	Amylalkohol	---	---	---	---	---	---	Ind. Eng. Chem. 15, 1032	
30	Wasser	---	---	---	---	---	---	eigene Werte	
31	Amylacetat	---	---	---	---	---	---	kein azeotrop. Gemisch	

2253

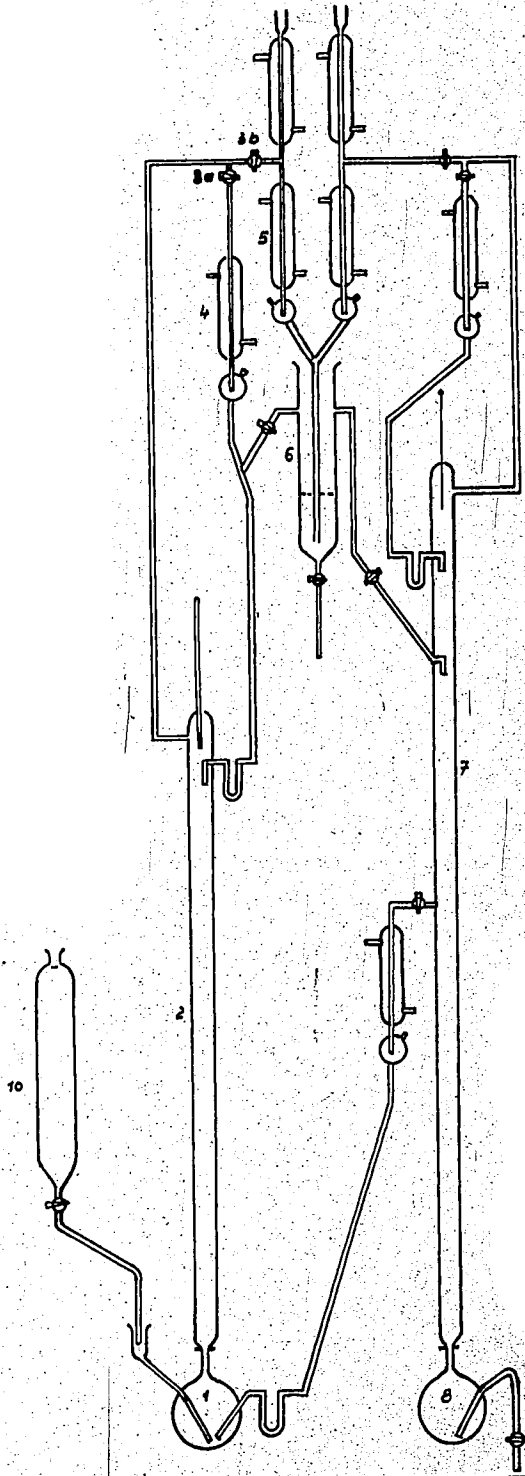
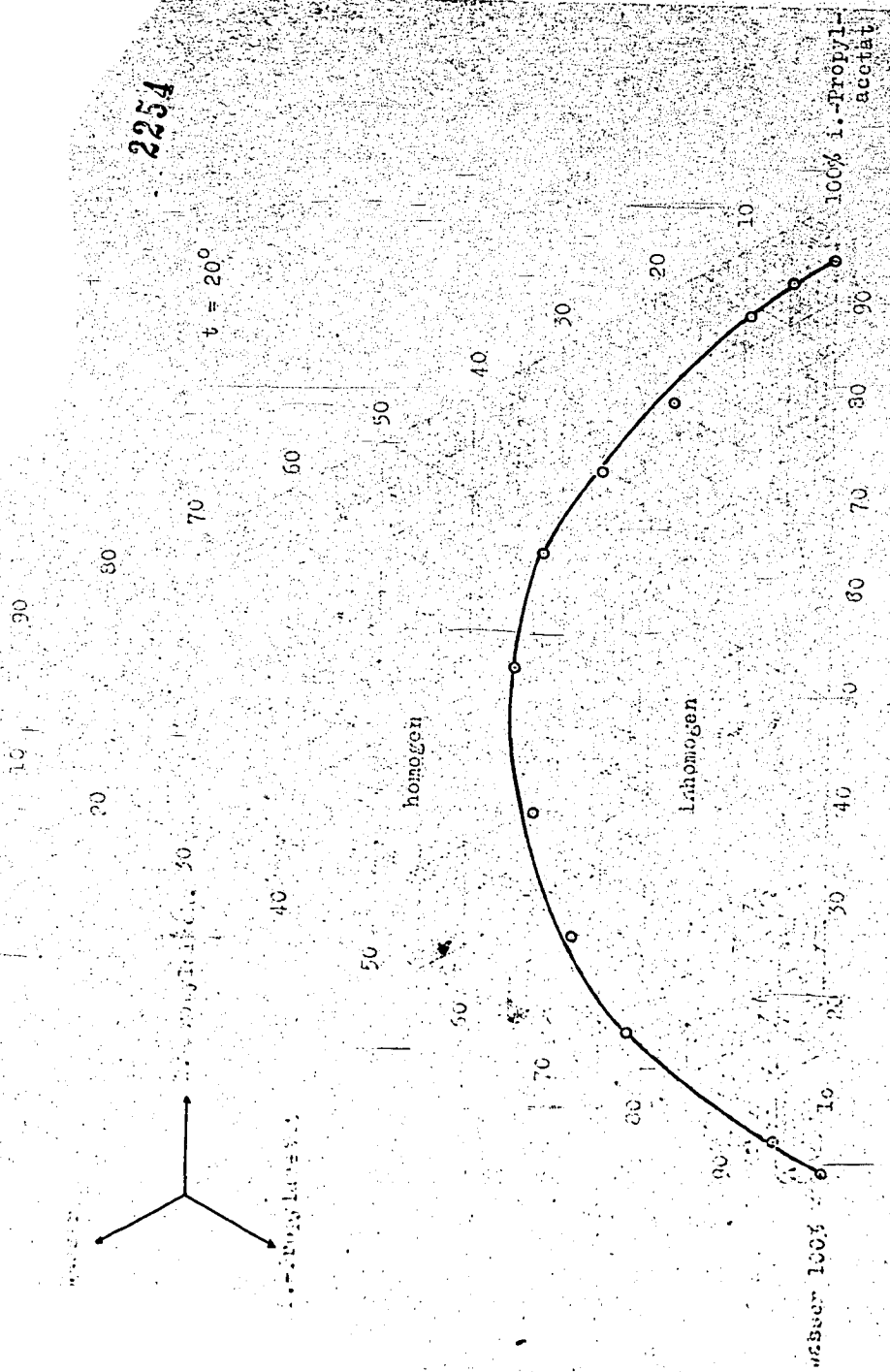


Fig. 2

M = 1:10

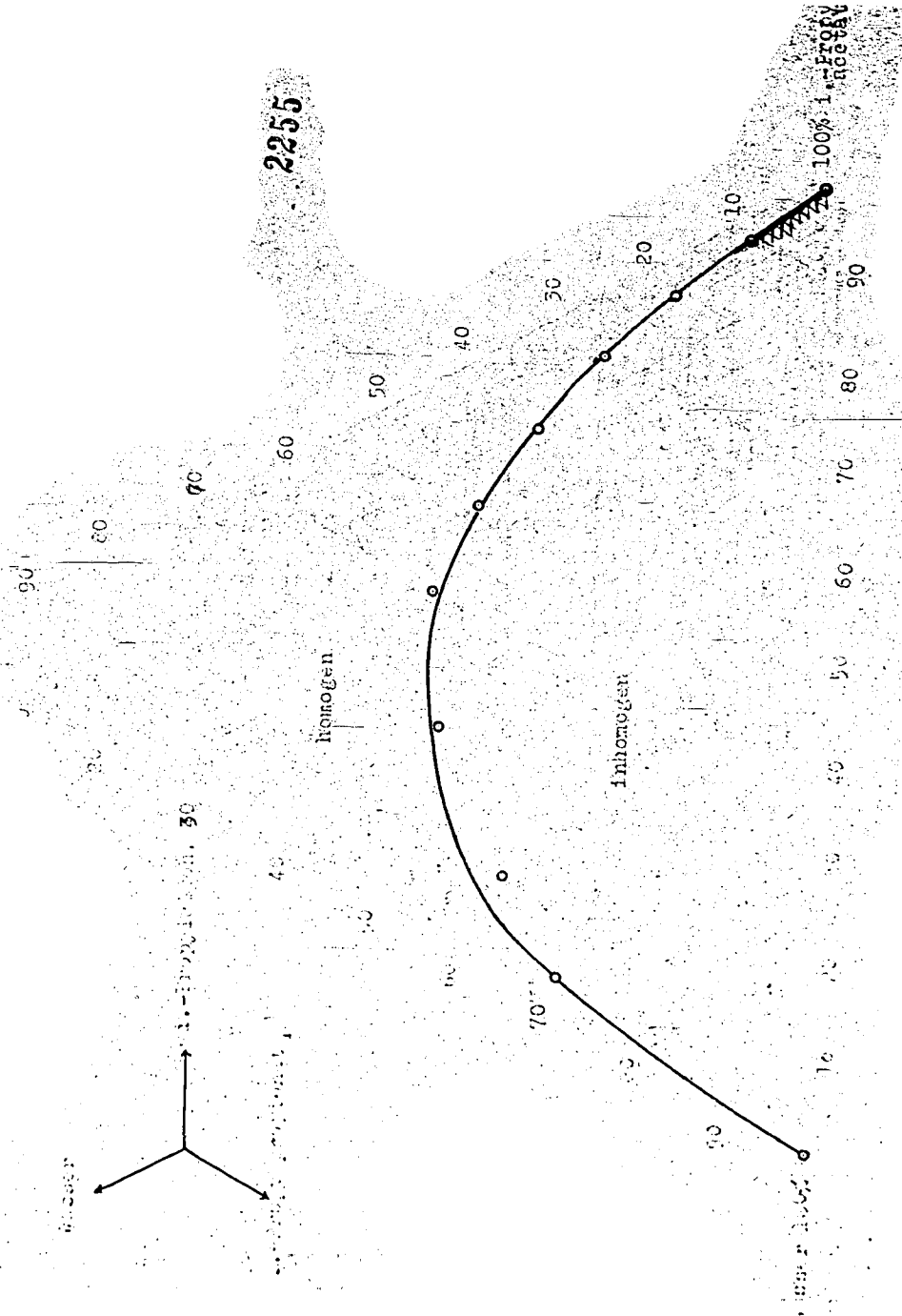
2254

t = 20°



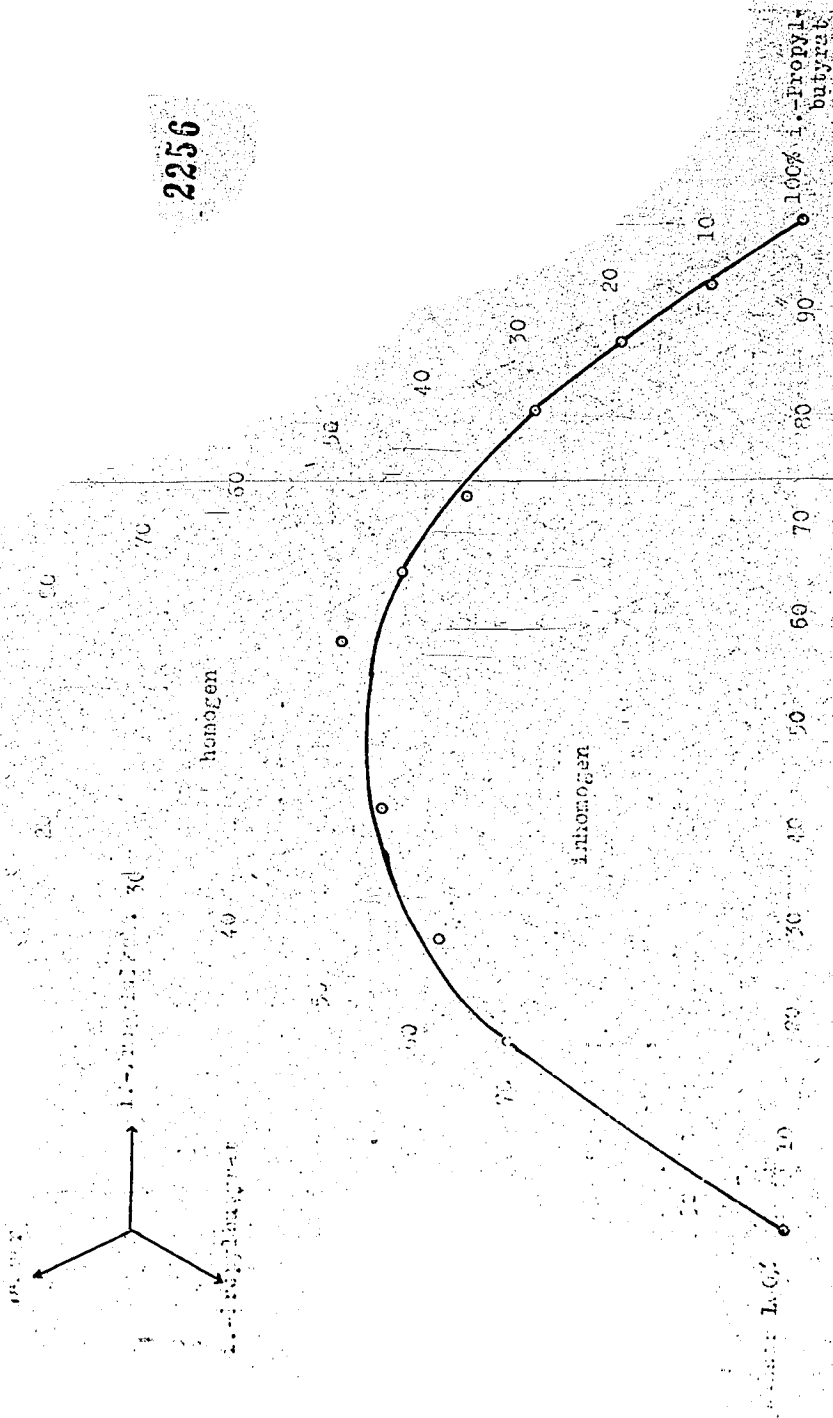
Handwritten notes:
 2254 -
 Gausky

2255



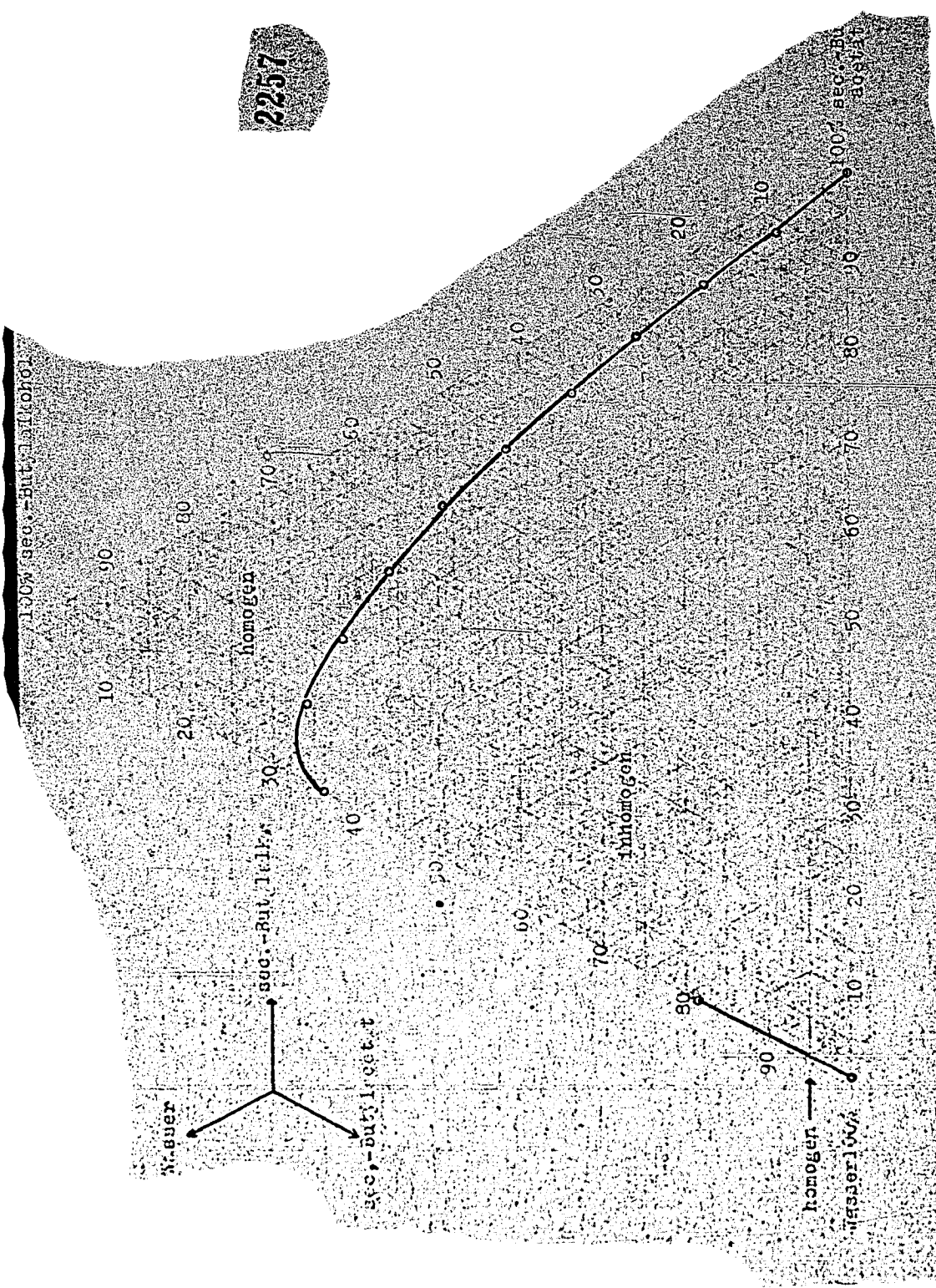
Handwritten notes:
homogen
inhomogen
fächer

2256



Handwritten:
Dissolved
M.S. -
factory

2257



2258

100% sec.-Butylalkohol

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

homogen

$t = 20^{\circ}$

sec.-Butylalk.

sec.-Butylpropionat

inhomogen

60 50 40 30 20 10

homogen

Wasser 100%

100% sec.-Butylalk.

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

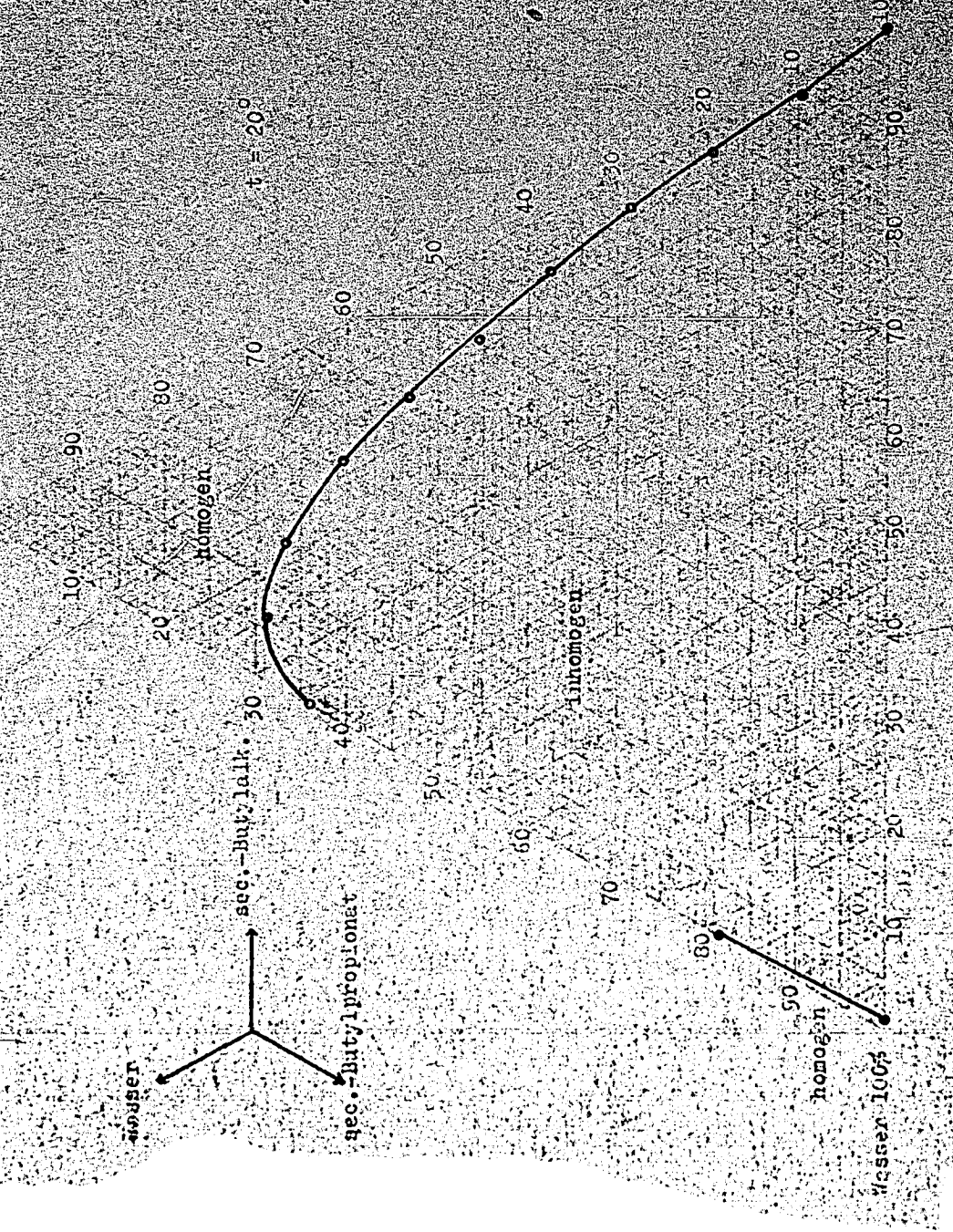
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10



100% sec.-butylalkohol

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

homogen

sec.-Butylalkoh. 30

sec.-Butylbutylal

inhomogen

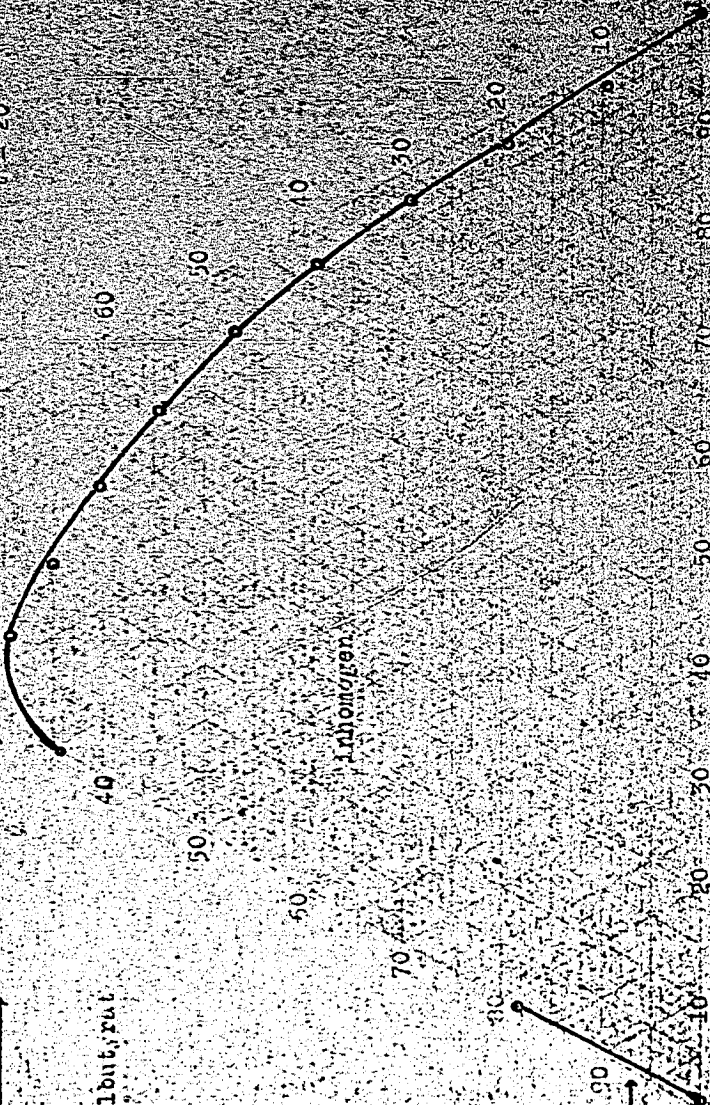
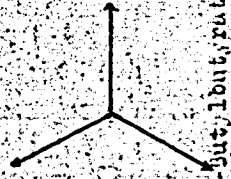
70 60 50 40 30 20 10

homogen

100% sec.

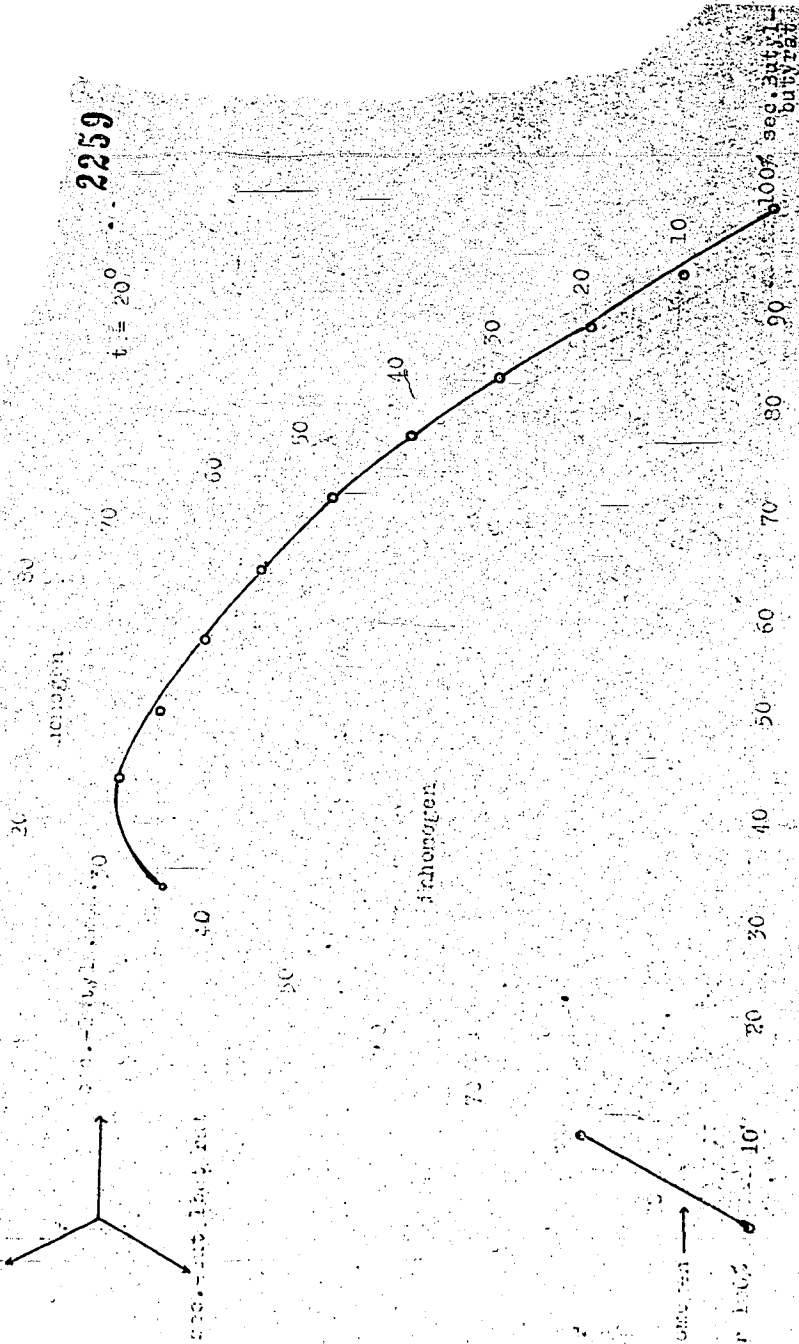
t = 20°

Wasser



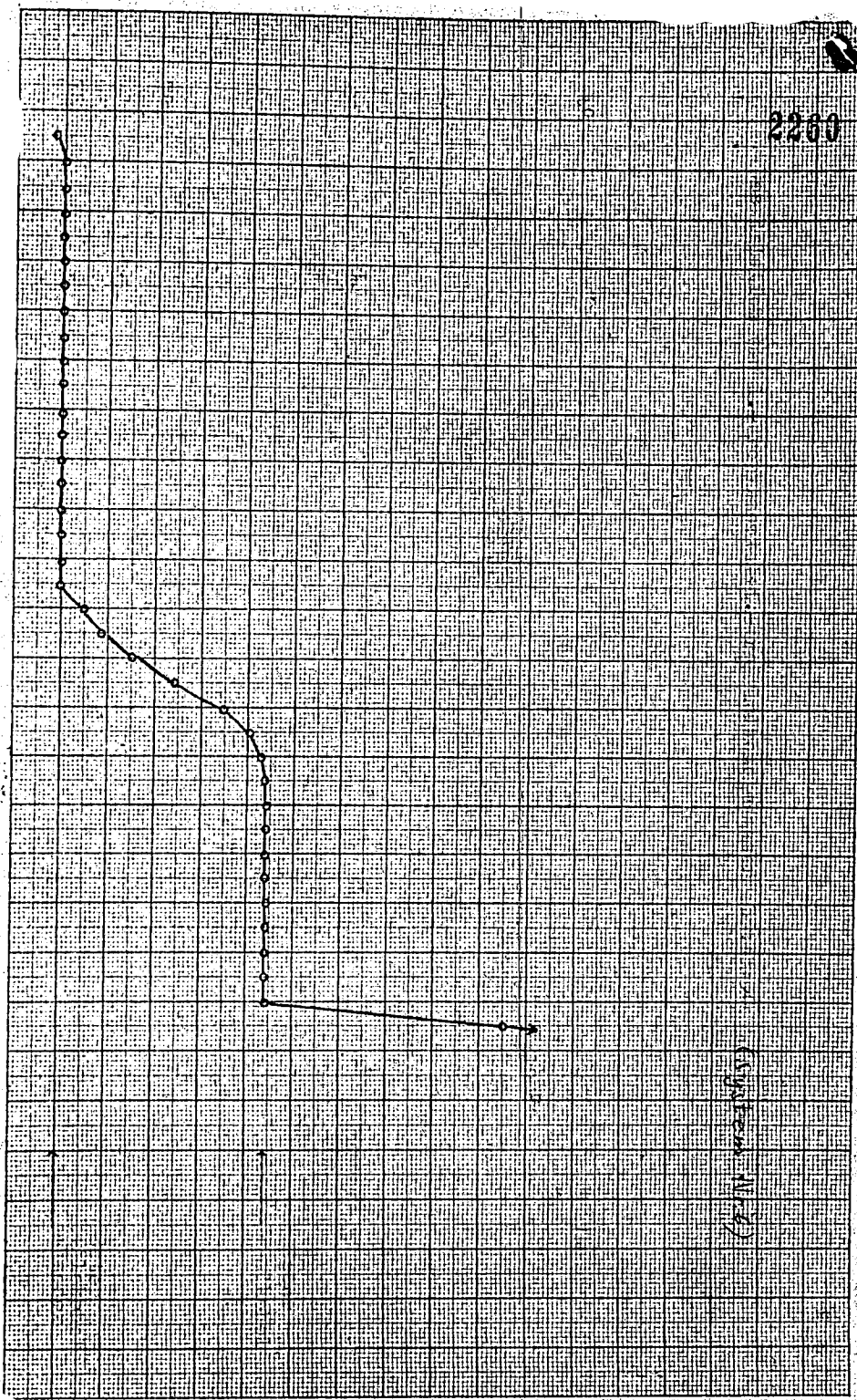
2259

t = 20°



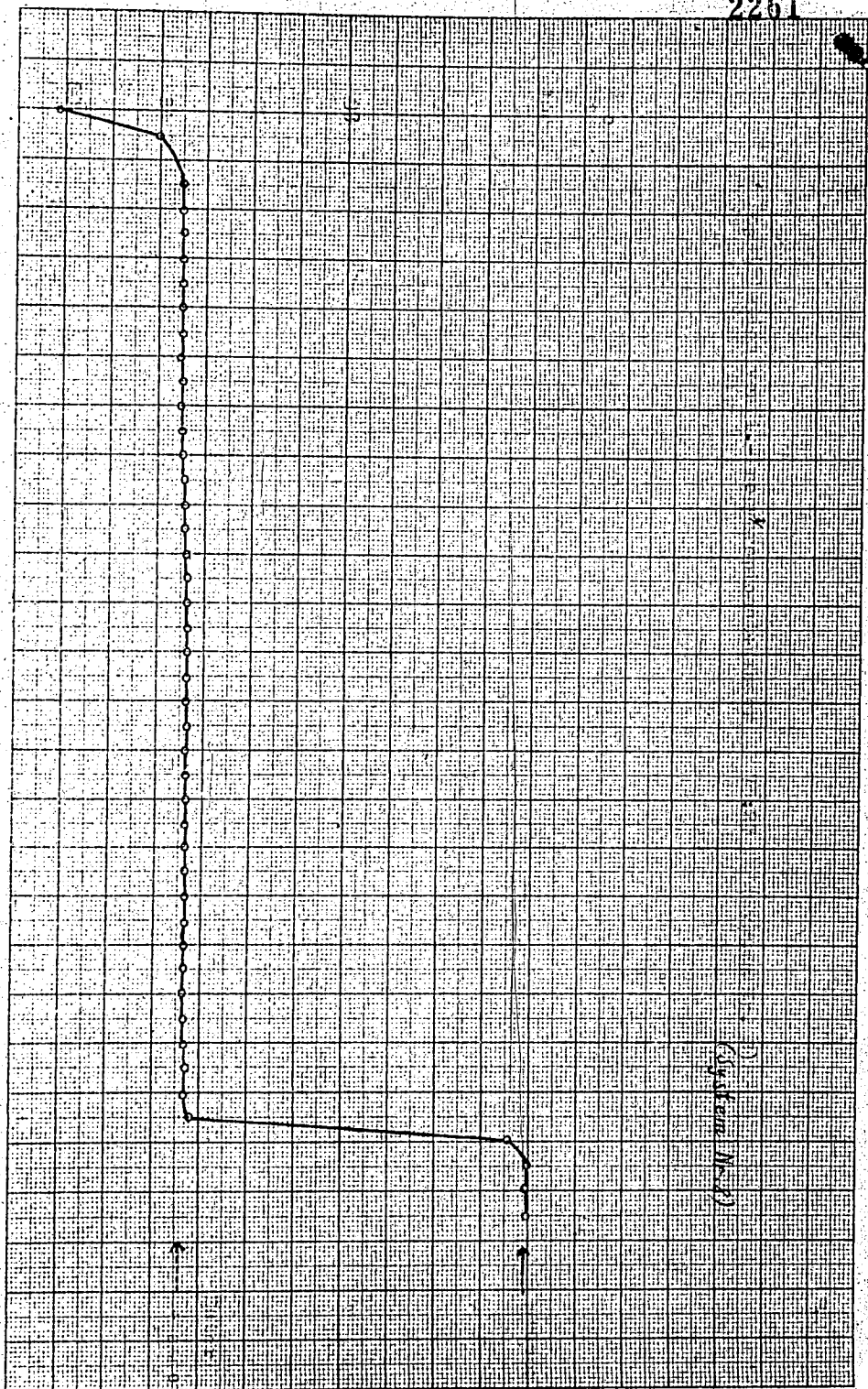
W. H. C. C. C.
 2259 -
 G. A. B. C.

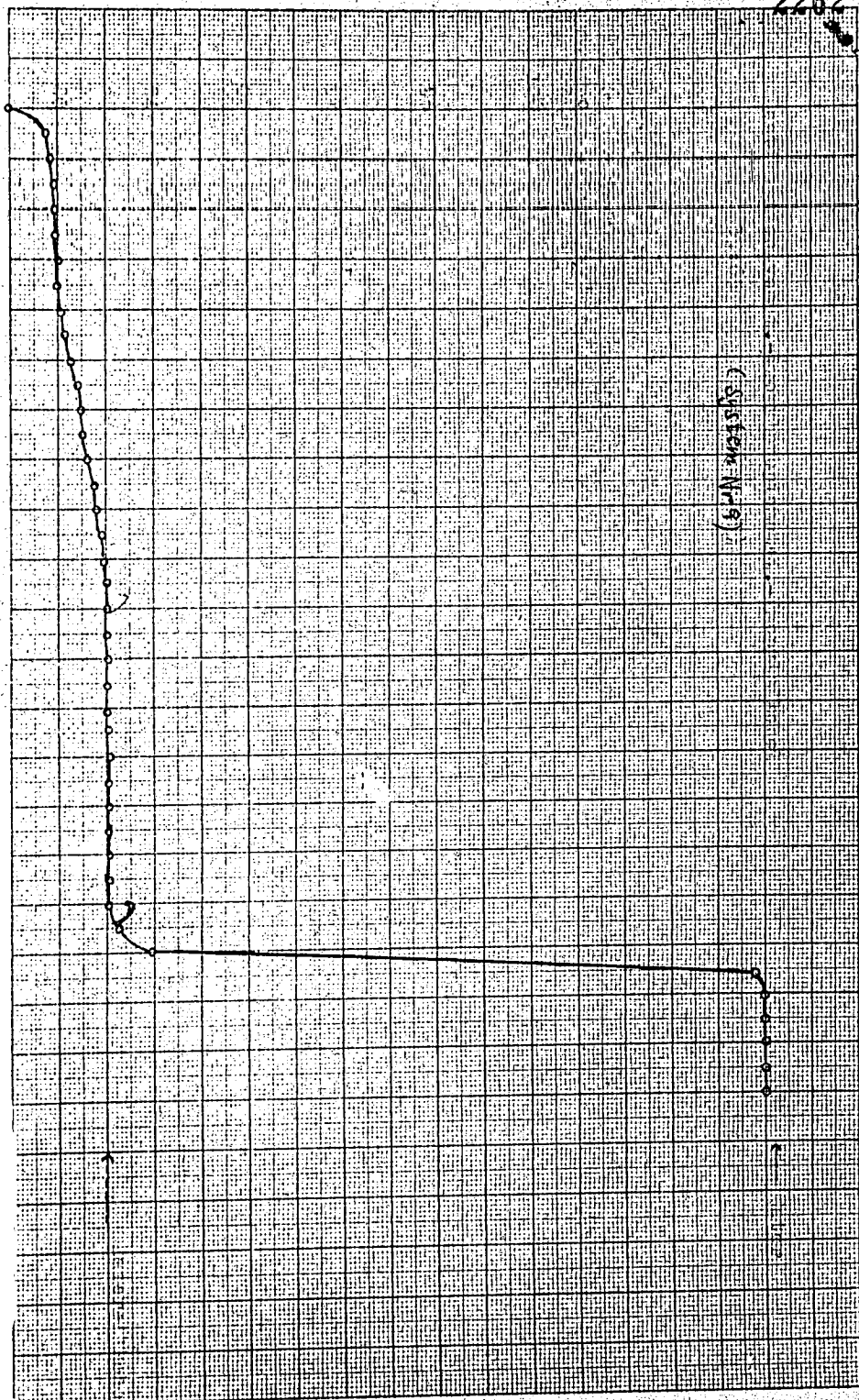
2260



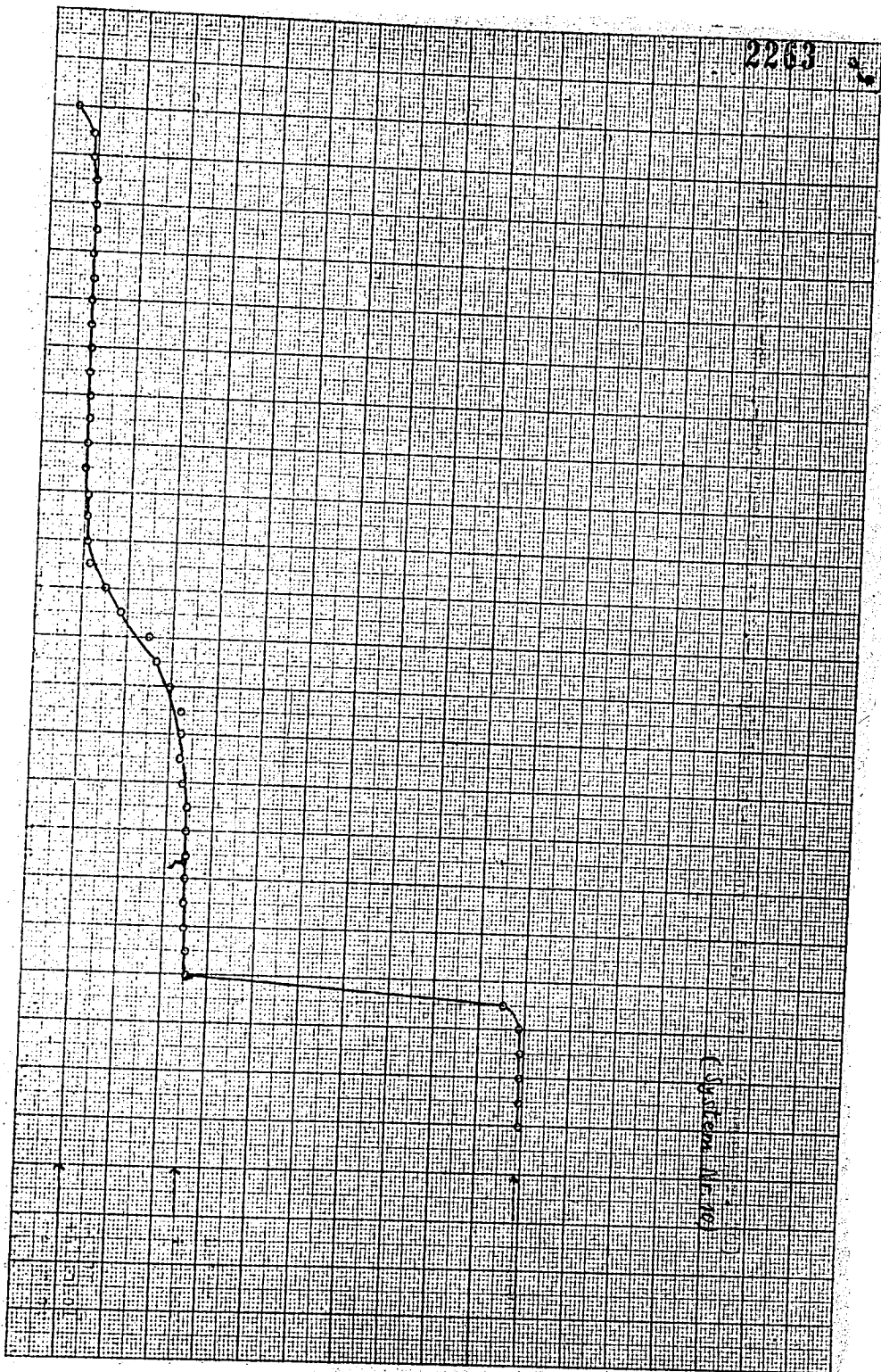
(2-11-1951)

2261



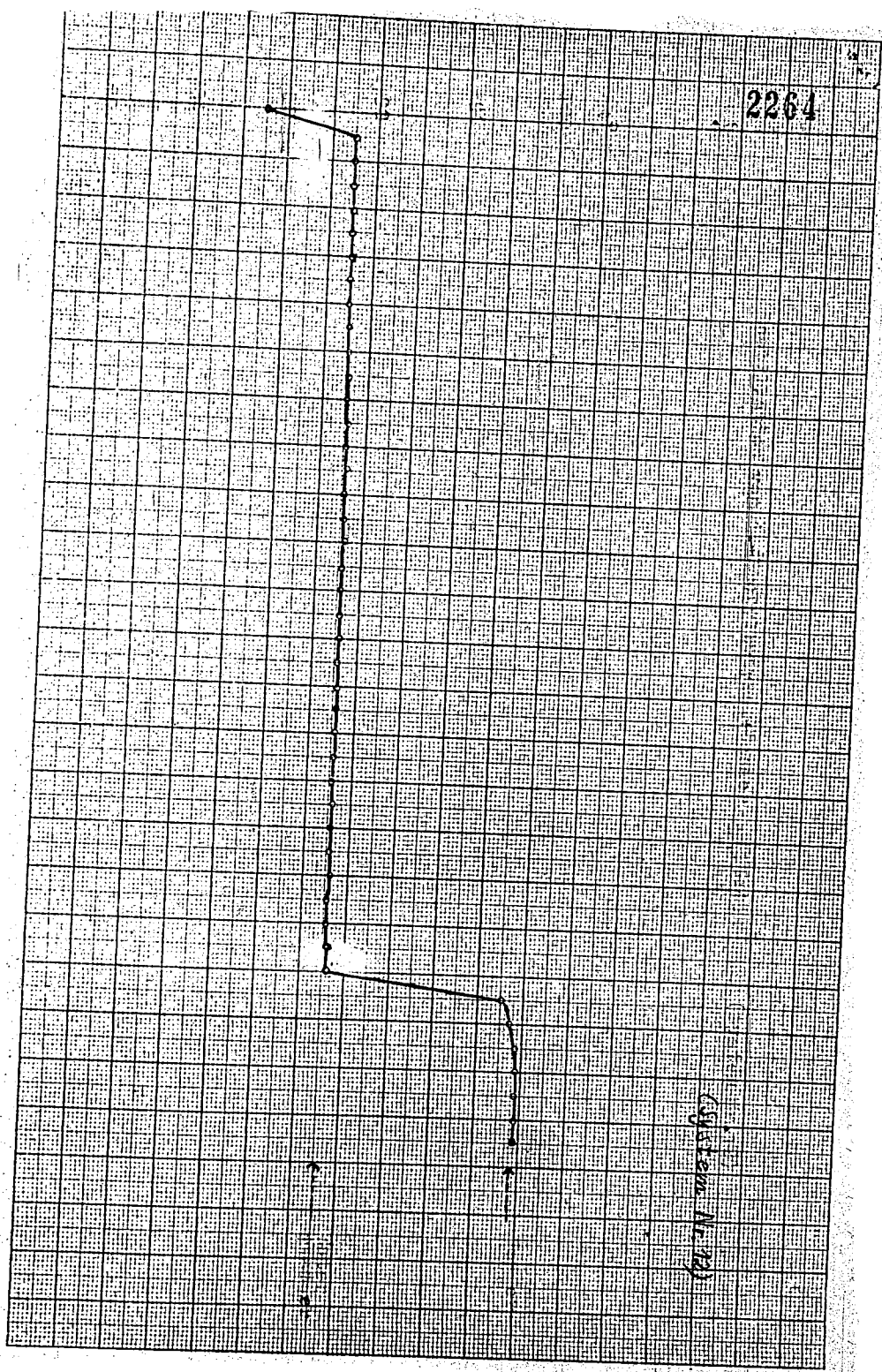


2263

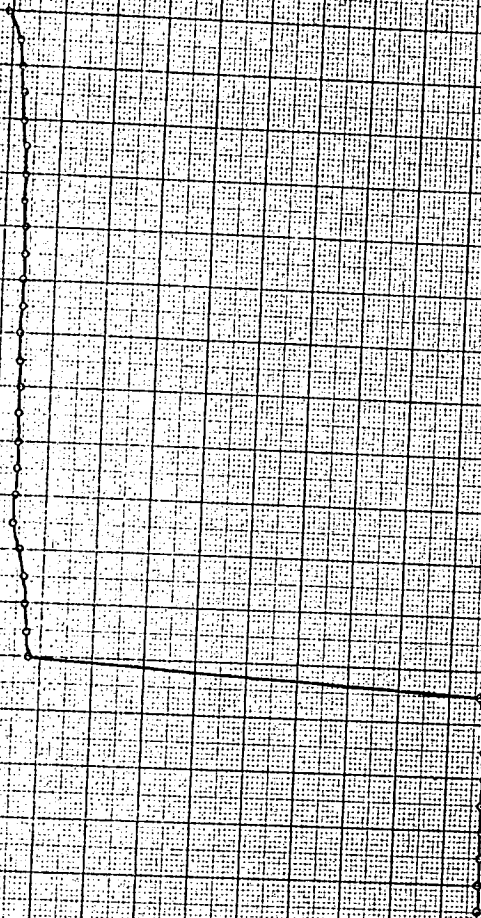


2264

(System N. 23)

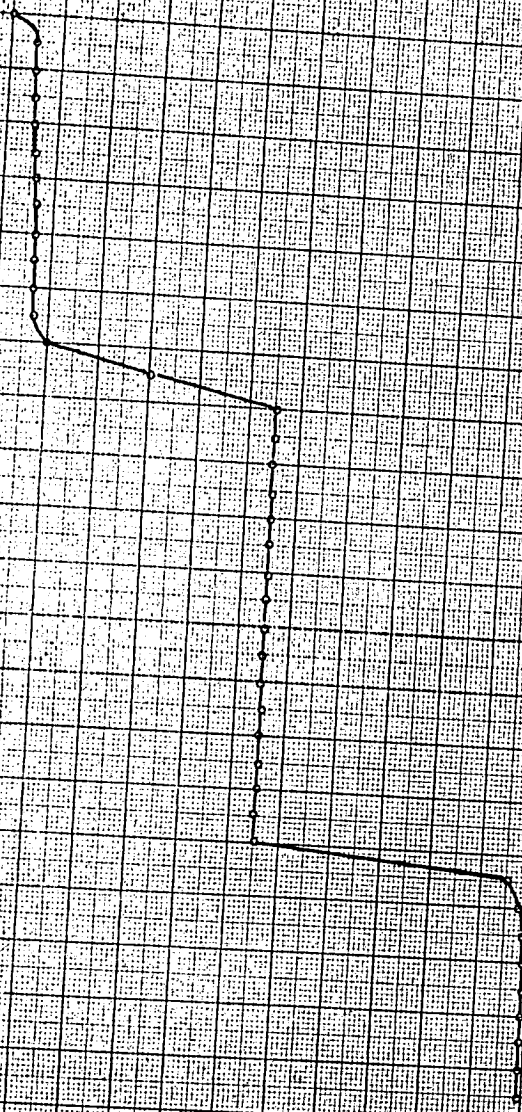


2265



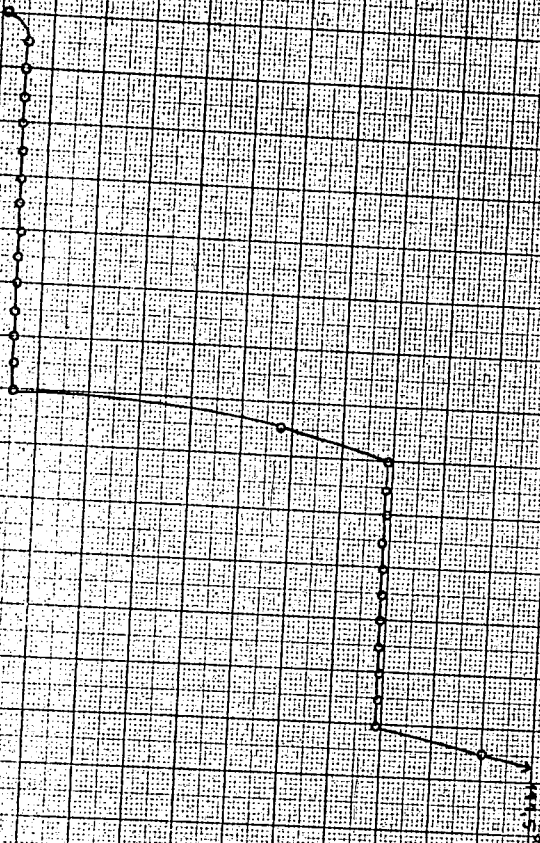
(System No. 43)

2266

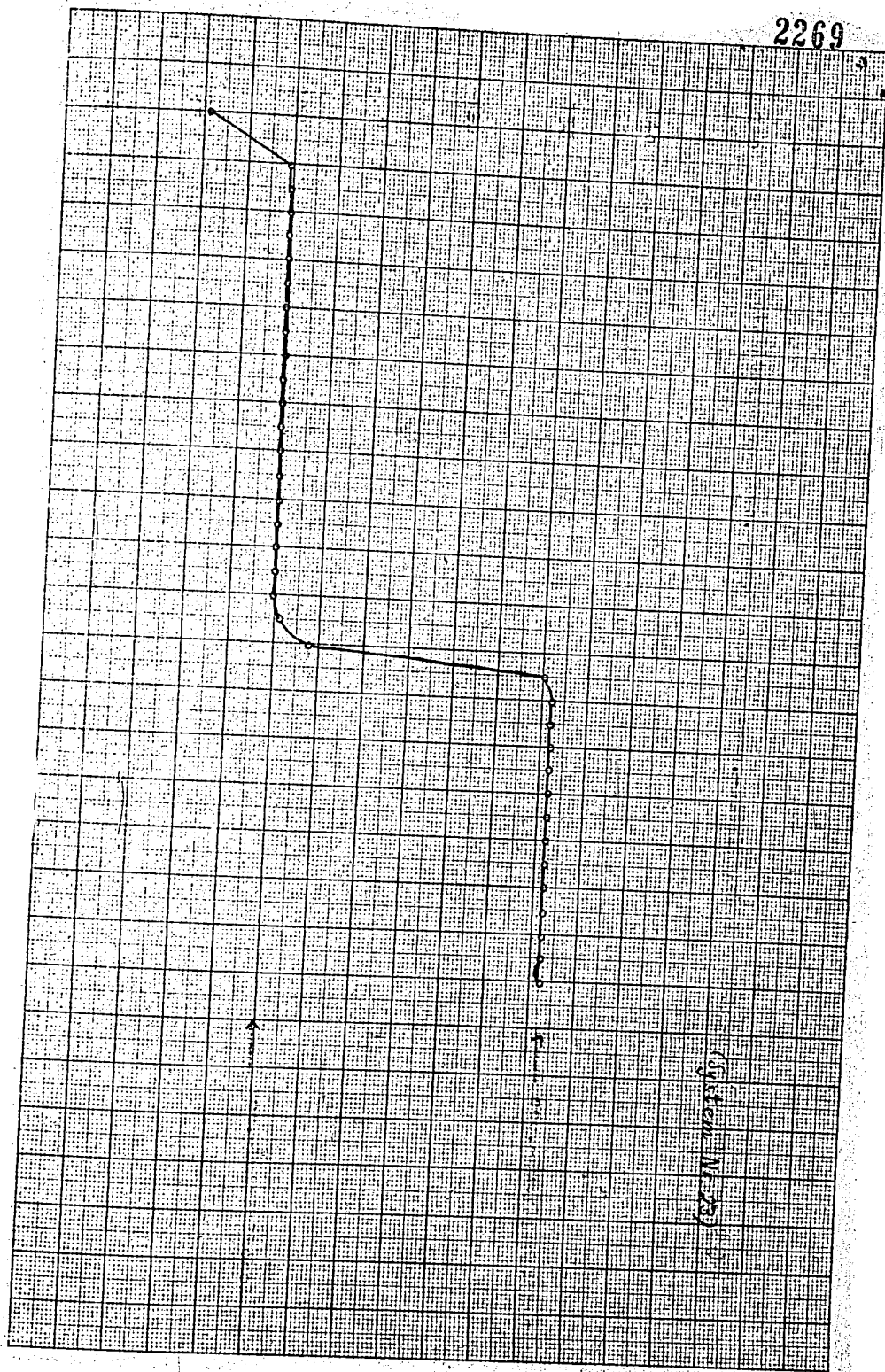


CHURCHMAN

2254



10/10/11/2019



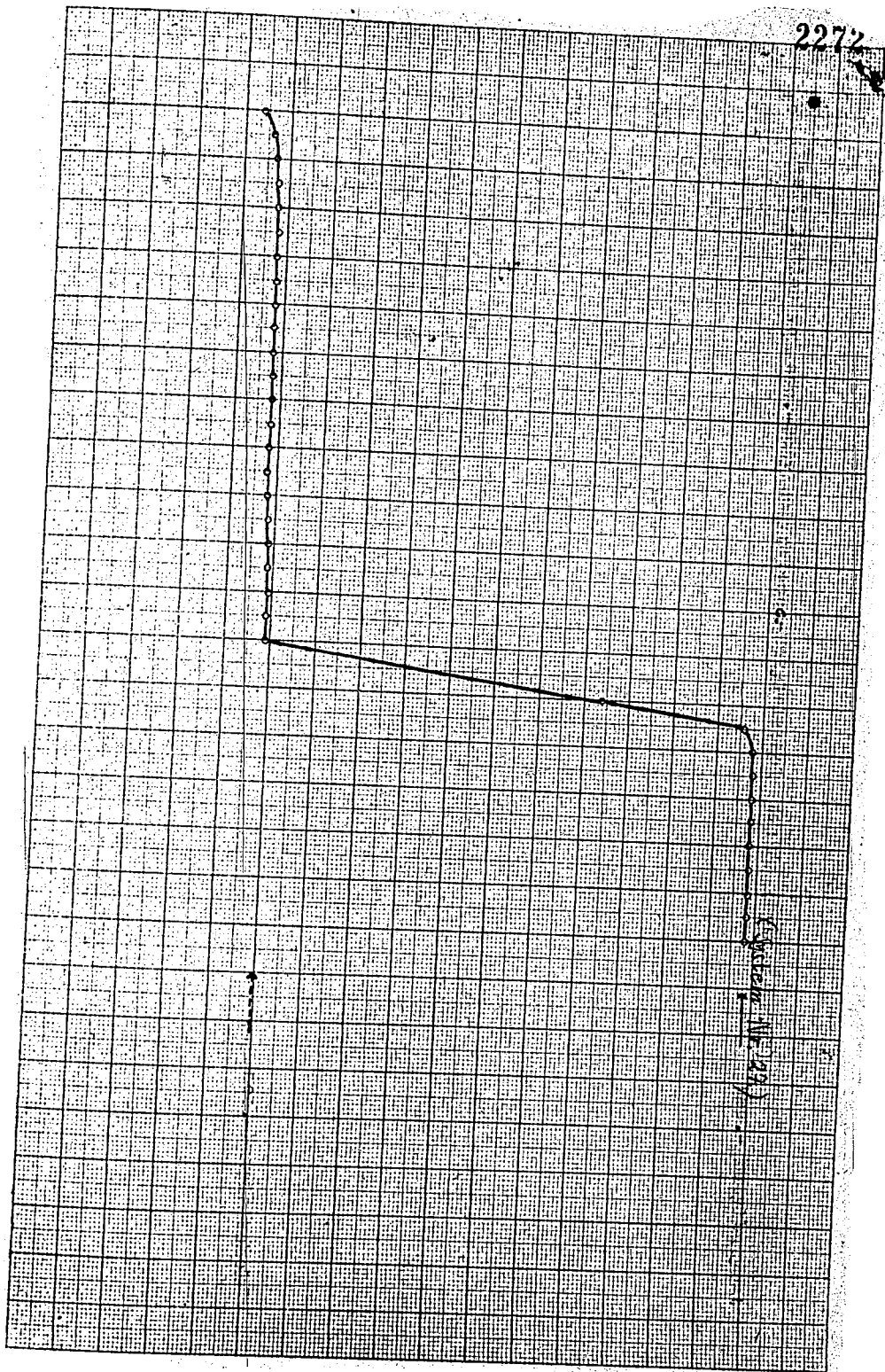
(System No. 25)

2271



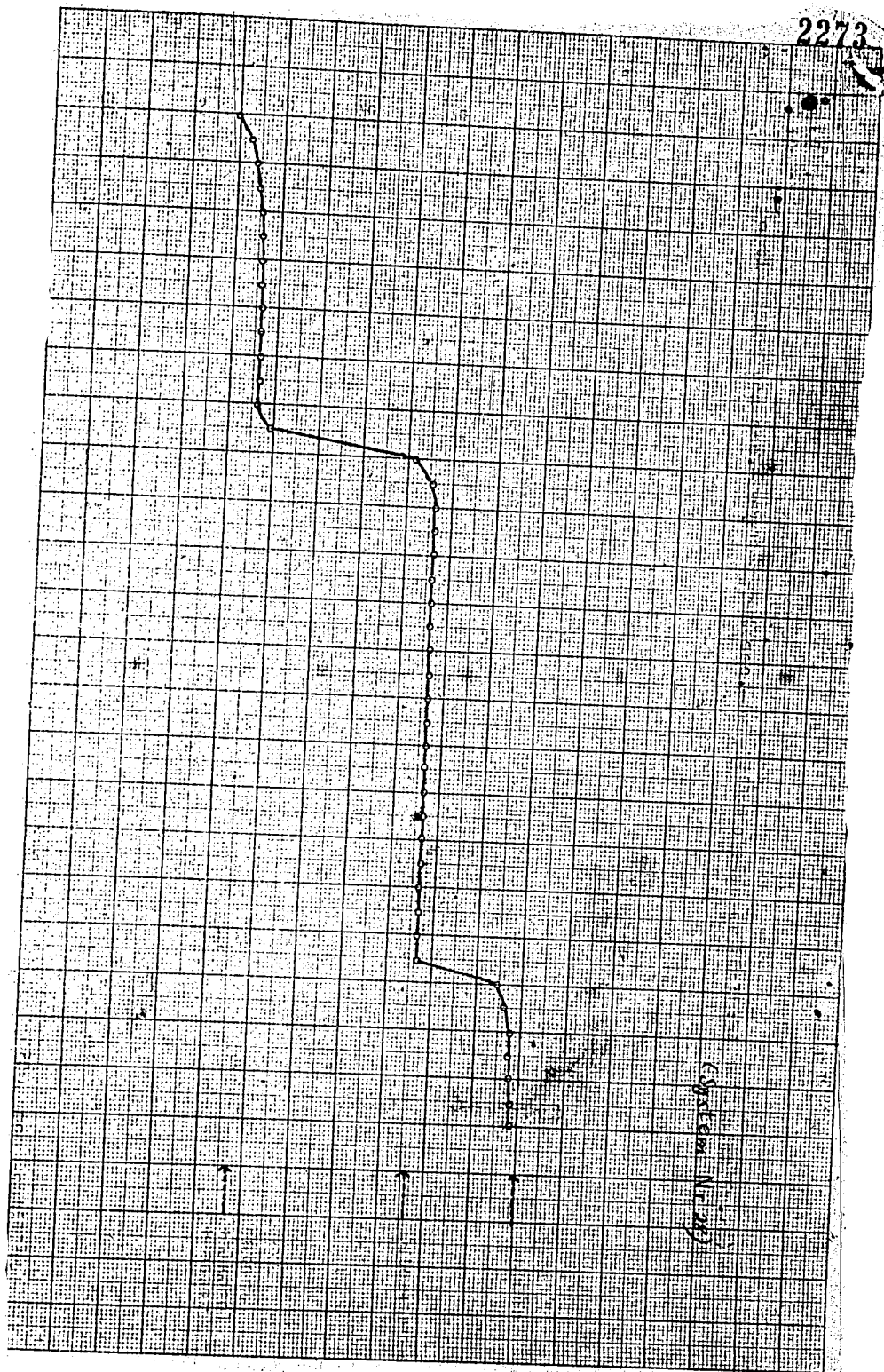
EX-11-10-1-1880

2272



(S. W. 197)

2273



System No. 2273