

**Zur Kenntnis der Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte von Äthylalkohol-Wassergemischen bei Temperaturen von 120 bis 180°. (Auszug.)\***

Von Dr.-Ing. THEODOR KLEINERT.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 3. November 1932.)

J. A. Grumbel<sup>2)</sup> hat bereits Gleichgewichtsuntersuchungen an Alkohol-Wassergemischen bei Drücken bis 15 at und zwar durch Verdampfen unter konstantem Druck vorgenommen (Isobaren). Dagegen untersuchte ich die Verdampfung bei konstanten Temperaturen (Isothermen), so daß die Versuchsmethoden und -anordnungen dementsprechend voneinander abweichen. Weiterhin wurden meine Untersuchungen auf etwas höhere Drücke (bis etwa 20 at) und auf hohe Alkoholkonzentrationen ausgedehnt. Die Phasenlehre fordert für das Zweiphasengleichgewicht eines aus zwei Komponenten bestehenden Systems zwei Freiheitsgrade; eine theoretische Behandlung läßt bestimmte Ergebnisse demnach nicht erwarten, so daß die Gleichgewichte rein experimentell bestimmt werden mußten.

½ Stunde lang keine Schwankungen ( $\pm 0,1^\circ \text{C}$ ) gezeigt hatte. Um ein Absinken der Temperatur im Druckgefäß beim Verdampfvorgang zu verhindern, wurde eine bestimmte geringe, in eigenen Vorversuchen festgestellte Verdampfgeschwindigkeit eingehalten. Die Temperatur im Ölbad wurde mittels eines von der Reichsanstalt geeichten Thermometers, der Druck im Gleichgewichtsgefäß mittels eines Kolbenmanometers gemessen. Die Probenahme aus Dampf und Flüssigkeit wurde stets gleichzeitig und völlig gleichmäßig vorgenommen.

Auf diese Weise wurden die **Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte** verschiedener Äthylalkohol-Wassergemische bei den Temperaturen 120°, 140°, 160° und 180° C bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in den Diagrammen 1 (Abb. 2) und 2 (Abb. 3) graphisch dargestellt.

Die Kurven weisen eine Wendetangente auf und schneiden die Diagonale in Punkten, die den Zusammensetzungen der azeotropischen Mischungen entsprechen und welche in besonderen Versuchsreihen bestimmt wurden. Mit steigender Temperatur und zunehmendem Druck sinkt der Alkoholgehalt des Dampfes, ein Ergebnis, das auf Grund früherer Untersuchungen<sup>3)</sup> bei Atmo-

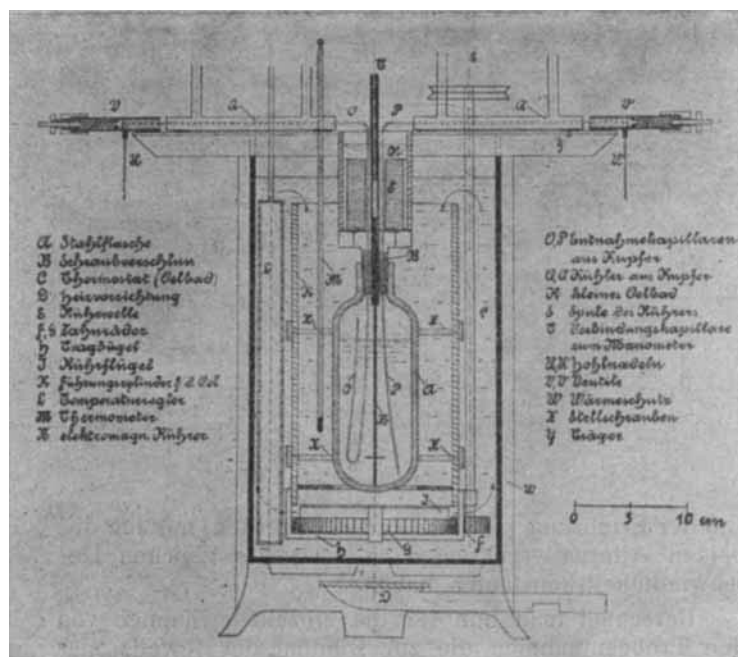


Abb. 1.

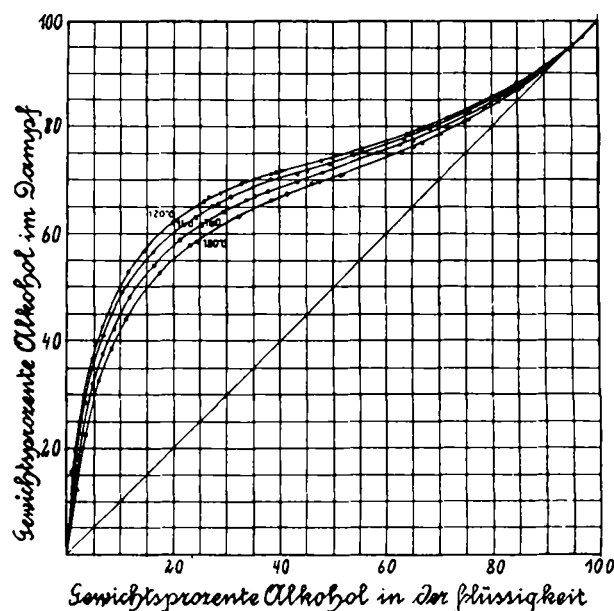
Die **Versuchsapparatur** besteht aus der innen stark verzinnnten Stahlflasche A, deren Schraubenverschluß B die Entnahmecapillaren für Dampf (O) und Flüssigkeit (P) und den elektromagnetischen Rührer N trägt. Das ganze Gleichgewichtsgefäß ist in ein genau temperiertes Ölbad eingesenkt. Die Dampf- und Flüssigkeitsproben werden in den Kühlern Q, Q' auf die gewünschten Temperaturen und mittels der an den Ventilen V, V' angeschlossenen Hohnadeln U, U' direkt in die Pyknometer gebracht. Um das Dampfentnahmeröhrchen mit Sicherheit auf der Temperatur der Flüssigkeit zu halten und fälschende Kondensationen bei der Dampfentnahme auszuschalten, ist es U-förmig gebogen durch die Flüssigkeit geführt.

Die Gleichgewichtsbestimmungen wurden unter dauerndem Rühren der flüssigen Phase und immer erst dann vorgenommen, nachdem die Ölbadtemperatur etwa

\* ) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beihft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 2 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 31. Januar zum Sonderpreis von RM. 1,20 statt RM. 1,50. Enthält 8 Abb. Bestellscheine im Anzeigenteil.

<sup>1)</sup> Herrn Prof. Dr.-Ing. F. Böck bin ich für vielfache Förderung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Joh. A. Grumbt, Siede- und Tausisobaren von Äthylalkohol-Wasser-Gemischen für Drücke bis 15 at, Techn. Mechanik u. Thermodynamik 1, 309, 349 [1930].



**Abb. 2.**

Diagramm 1: Änderungen der Dampfzusammensetzung in Abhängigkeit vom Alkoholgehalt der Flüssigkeitsphase.

sphärendruck und vermindertem Druck im allgemeinen zu erwarten war und auch mit den Ergebnissen von *Grumbt*<sup>4)</sup> im Einklang steht. Gegenüber den Zahlentafeln von *Grumbt* weichen meine Ergebnisse jedoch ab, und zwar ergeben sich für die Dampfzusammensetzungen durchweg etwas niedrigere, für die Dampfdrücke zum größten Teil etwas höhere Werte. Es stellen die Siede- und Tausoothermen (Abb. 3) die Verbindungslinien jener Dampfdrucke dar, unter welchen bei den gegebenen Temperaturen das Sieden der Flüssigkeitsgemische bzw. die Kondensation der Dämpfe erfolgt. Die Siedeisothermen erscheinen nach oben, die Tausoothermen nach unten gekrümmt. Die starke Isothermenkrümmung ist

<sup>3)</sup> H. Masing, Chem.-Ztg. 32, 745 [1908].

<sup>4)</sup> А. а. О.

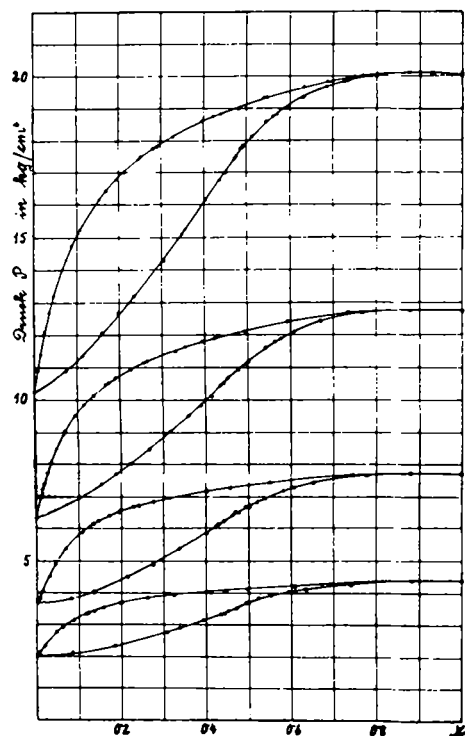


Abb. 3.

Diagramm 2: Siede- und Tausisothermen. (Dampfdrucke in kg/cm², Alkoholgehalt in Molenbrüchen<sup>5)</sup>.)

zweifelloso eine Folge der polaren Natur<sup>6)</sup> der Gemischbestandteile. Das Bestehen von Molekülanhäufungen ist

$$^5) X = \frac{\frac{Ga}{Ma}}{\frac{Ga}{Ma} + \frac{Gb}{Mb}}$$

<sup>6)</sup> P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.

wahrscheinlich, und zwar sind diese teils als Eigen-, teils als Mischassoziationen aufzufassen.

Auch die Lage der „azeotropischen“ Punkte in dem untersuchten Druckbereich sollte festgestellt werden. J. Wade und R. W. Merriman<sup>7)</sup>, bzw. Merriman<sup>8)</sup> hatten bei Untersuchungen in den Druckgrenzen von 70 bis 1451,3 mm Hg gefunden, daß das „ausgezeichnete“ Gemisch mit steigendem Druck wasserreicher wird. In Ergänzung dazu sollte das Verhalten desselben bei höheren Temperaturen und Drücken untersucht werden, und zwar wurden die azeotropischen Mischungen nach der Methode der Annäherung experimentell bestimmt. Die bei den vier Versuchstemperaturen gewonnenen Ergebnisse sind in beistehender Zahlentafel zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß der Wassergehalt im begünstigten Gemisch mit

Azeotropische Mischungen.

Temperatur °	Druck kg cm²	Gew.-Proz. Alkohol	Gew.-Proz. Wasser
120	4,41	95,05	4,95
140	7,73	94,91	5,09
160	12,77	94,80	5,20
180	20,11	94,73	5,27

steigender Temperatur und zunehmendem Druck weiter anwächst, daß die Geschwindigkeit dieses Anwachsens aber gleichzeitig rasch abnimmt. In den zwischen begünstigtem Gemisch und konzentriertem Alkohol liegenden Gemischen ist der Dampf wasserreicher als die Flüssigkeit. Die Unterschiede in den Zusammensetzungen der beiden Phasen sind jedoch sehr gering. [A. 108.]

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 99, 997.

<sup>8)</sup> Ebenda 103, 628.

## Die Nachenthärtung des Speisewassers mit Phosphat innerhalb der Wasserreinigung. (Auszug.)<sup>\*)</sup>

Von Dr. W. WESLY, I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen.

(Eingeg. 12. November 1932.)

Seit einigen Jahren wird in steigendem Maße der Zusatz von Phosphat zum vorenthärteten Speisewasser empfohlen. Die Zugabe erfolgt meist hinter der Wasserreinigung, nachdem das Wasser durch Kalksoda, Soda-natronlauge oder andere Stoffe enthärtet und filtriert ist. Wir suchten im Laboratorium und im Großbetrieb festzustellen, ob bei Zusatz von Phosphat innerhalb der Wasserreinigungsanlage eine Verminderung der sonst durch Alkali allein erzielten Resthärte erreichbar ist, oder, was das gleiche ist, ob die restliche Härte rascher mit Phosphat als mit den üblichen Chemikalien in Reaktion tritt.

### 1. Versuche im Laboratorium mit stehendem Wasser.

In vier mit Rückflußkühler, luftdichtem Rührer und Thermometer versehenen Kolben wurden jeweils 4×1,5 Liter Rohwasser von bekannter Härte und bekanntem Kohlensäuregehalt 1, 2, 3 und 4 Stunden mit wechselnden Mengen Alkali vorenthärtet. In Vergleichsversuchen ließen wir nach einstündiger Vorenthärtung mit den gleichen Chemikalien Phosphat, entsprechend der vorhandenen Resthärte, bis zu einer Gesamtreaktionsdauer von 4 h einwirken. Temperatur 90° C. Nach Beendigung

<sup>\*)</sup> Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 1 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 31. Januar zum Sonderpreis von RM. 2,— statt RM. 2,50. Enthält 18 Abb. Bestellscheine im Anzeigenteil.

des Versuches wurde das Wasser zur Ermittlung der Resthärte<sup>1)</sup> rasch abgekühlt. Das verwendete Rohwasser enthielt: 7,56° vorübergehende Härte, 1,95° Magnesia-härte, 2,24° bleibende Härte. Die Versuche<sup>2)</sup> hatten folgendes Ergebnis: Das Phosphat ruft in 1 h eine weitergehende Enthärtung als äquivalente Mengen Alkali hervor. Bei längerer Reaktionszeit erfolgt keine weitere nennenswerte Verminderung der Resthärte. Dagegen geht unter der Einwirkung des Alkalis allein die Resthärte noch weiter zurück. Die Verbesserung der Enthärtung durch Phosphatzusatz ist infolgedessen, prozentual ausgedrückt, nach 1 h größer als nach 4 h, d. h. bei kleinen, zur Verfügung stehenden Reaktionsräumen läßt sich die Enthärtung durch Phosphatzusatz wesentlich beschleunigen. Ferner zeigte sich, daß die enthärtungsverbessernde Wirkung des Phosphates mit steigender Alkalität fällt. Gegenüber großen Alkaliüberschüssen, die aber den Betrieb stark gefährden würden und daher in Wirklichkeit nicht vorkommen, tritt praktisch keine Verbesserung ein. Umgekehrt folgt daraus, daß die durch geringe Alkaliüberschüsse erzielte Resthärte durch Phosphat noch beträchtlich herabgesetzt werden kann, was sonst nur durch außerordentlich hohe Alkalität erreicht werden könnte. Die bei den Ver-

<sup>1)</sup> Nach unserer Methode: Ztschr. analyt. Chem. 90, 23 [1932].

<sup>2)</sup> Bezüglich der einzelnen Versuchsdaten sei auf die Originalarbeit im Beiheft zur „Angewandten Chemie“ Nr. 1 verwiesen.