

Tafel 1.
System Fe — O — C.

Temp. ° C	Gleichgewicht $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}}$			Gleichgewicht $\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}$			Gleichgewicht $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}}$		
	Log. der Gleichgewichtskonstante $\log k_{2pk}$	Num. k_{2pk}	Vol.-Proz. CO	Log. der Gleichgewichtskonstante $\log k_{3pk}$	Num. k_{3pk}	Vol.-Proz. CO	Log. der Gleichgewichtskonstante $\log k_{4pk}$	Num. k_{4pk}	Vol.-Proz. CO
1100	+ 0,737	5,468	15,49	— 0,449	0,356	73,85	—	—	—
1000	+ 0,643	4,396	18,54	— 0,395	0,403	71,30	—	—	—
950	+ 0,590	3,891	20,45	— 0,365	0,432	69,85	—	—	—
900	+ 0,533	3,412	22,70	— 0,331	0,467	68,23	—	—	—
850	+ 0,471	2,958	25,10	— 0,295	0,507	66,40	—	—	—
800	+ 0,402	2,524	28,40	— 0,256	0,555	64,30	—	—	—
750	+ 0,327	2,123	32,05	— 0,213	0,612	62,00	—	—	—
700	+ 0,243	1,750	36,40	— 0,165	0,684	59,40	—	—	—
650	+ 0,153	1,422	41,32	— 0,112	0,773	56,40	—	—	—
600	+ 0,051	1,125	47,10	— 0,053	0,885	53,15	— 0,026	0,942	51,50
550	—	—	—	—	—	—	— 0,008	0,982	50,48
500	—	—	—	—	—	—	+ 0,013	1,030	49,31
450	—	—	—	—	—	—	+ 0,036	1,086	47,90
400	—	—	—	—	—	—	+ 0,063	1,156	46,45

System Fe — O — H.

Temp. ° C	Gleichgewicht $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}}$			Gleichgewicht $\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}$			Gleichgewicht $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}}$		
	Log. der Gleichgewichtskonstante $\log k_{2pw}$	Num. k_{2pw}	Vol.-Proz. H_2	Log. der Gleichgewichtskonstante $\log k_{3pw}$	Num. k_{3pw}	Vol.-Proz. H_2	Log. der Gleichgewichtskonstante $\log k_{4pw}$	Num. k_{4pw}	Vol.-Proz. H_2
1100	+ 1,151	14,16	6,59	+ 0,029	1,069	49,8	—	—	—
1000	+ 0,966	9,247	9,75	— 0,019	0,957	51,15	—	—	—
950	+ 0,862	7,278	12,55	— 0,045	0,902	52,55	—	—	—
900	+ 0,750	5,624	15,11	— 0,074	0,843	54,27	—	—	—
850	+ 0,627	4,236	19,47	— 0,107	0,782	56,18	—	—	—
800	+ 0,492	3,105	24,38	— 0,141	0,723	58,11	—	—	—
750	+ 0,345	2,213	31,19	— 0,179	0,662	60,18	—	—	—
700	+ 0,183	1,524	39,30	— 0,215	0,610	62,20	—	—	—
650	+ 0,002	1,005	50,00	— 0,268	0,540	65,02	—	—	—
600	— 0,199	0,632	61,25	— 0,320	0,479	67,71	— 0,286	0,518	65,9
550	—	—	—	—	—	—	— 0,389	0,408	70,04
500	—	—	—	—	—	—	— 0,506	0,312	76,20
450	—	—	—	—	—	—	— 0,639	0,230	81,85
400	—	—	—	—	—	—	— 0,791	0,162	85,70

2. zum Reduktionsmechanismus, also Reaktionsweg, weil der Abbau des höchsten Oxydes nicht stufenweise erfolgt. Das Hochofengleichgewichtsdiagramm läßt nur erkennen, daß wir in allen Ofenhorizontalen eine stark reduzierende Atmosphäre vorfinden (Kurve I, der Fig. 1), die schnell zur Bildung von metallischem Eisen führen müßte, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug wäre und nicht noch durch „passive Widerstände“ (Verschlackung, Verminderung der freien Oberfläche durch Sinterung und Adhäsionserscheinungen, Gasundurchlässigkeit des Erzes) gehemmt würde.

Aus diesen Ausführungen ziehen wir das Ergebnis, daß die vom Eisenhüttenmann gewünschte Aufklärung des Reduktionsmechanismus aus dem Gleichgewichtsdiagramm nicht zu erwarten ist.

Viel wichtiger erscheint es, das Schergewicht der Erforschung der Reduktionsvorgänge auf die Beobachtung der Verschlackung einerseits, der Sinterung, der Adhäsionserscheinungen (kurz, des Einflusses der freien Oberfläche) und des unterschiedlichen Verhaltens von Feinerz und grobstückigem Erz hinsichtlich der Gasdiffusion und Gasberührung zu legen.

Als wichtigstes Problem erscheint für die Kenntnis des Reduktionsmechanismus die Erforschung der Anordnung des O-Atomes im Gitter bei den verschiedenen Oxyden und die Loslösung bzw. Umstellung desselben im Reduktionsverlauf, eine Aufgabe, die der Röntgenographie zufällt.

[A. 63.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol.

Von Dr. JOSEF WIMMER.

Aus dem Laboratorium des Konsortiums für elektrochemische Industrie München.

(Eingeg. 30./4. 1925.)

In wässriger Lösung werden Alkohole gewöhnlich durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes bestimmt. Diese Methode ist wegen ihrer Einfachheit die gebräuchlichste und bei genauer Bestimmung des spezifischen Gewichtes recht zuverlässig, wenn wirklich ein reines Alkohol-Wassergemisch vorliegt. Sobald jedoch infolge von Anwesenheit anderer Substanzen die physikalische Methode nicht mehr anwendbar ist und chemische Methoden zur Bestimmung herangezogen werden müssen, wird die Alkoholbestimmung umständlich und schwierig. Am häufigsten wird dann die Oxydation des Alkohols mit Chromsäure benutzt. Der Alkohol wird mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert, und die unverbrauchte Chromsäure mit Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert. Eine andere Methode beruht auf der Überführung der Alkohole in Äthyl- bzw. Methyljodid. Alle diese Methoden erfordern sehr genaues Arbeiten und nehmen viel Zeit in Anspruch, so daß sie für viele Zwecke wenig geeignet sind.

Durch die folgende Methode ist es nun möglich, Methyl- und Äthylalkohol mit ziemlich großer Genauigkeit

zu bestimmen. Die Methode beruht darauf, daß die Alkohole mit einem großen Überschuß an Ameisensäure verestert, und die Ester durch Abdestillieren aus dem Gleichgewichtssystem entfernt werden. Da die Ameisensäureester beträchtlich niedriger siedend als die Alkohole und die Ameisensäure, können sie durch Fraktionierung praktisch quantitativ abgetrennt werden. Infolge dieser fortwährenden Entfernung der einen Komponente des bestehenden Gleichgewichtes, entsteht immer von neuem Ameisensäureester so lange, bis der Alkohol bis zum letzten Rest als Ester überdestilliert ist.

Die alkoholhaltige Flüssigkeit wird also mit einem Überschuß von Ameisensäure und etwas Schwefelsäure

als Katalysator versetzt und durch eine kleine Fraktionierkolonne mit mäßiger Geschwindigkeit destilliert, solange noch Ester übergeht. Der Ester wird in eine mit eingestellter Natronlauge beschickte Peligotröhre übergetrieben und dort sofort wieder quantitativ verseift. Darauf wird die

Natronlauge zurücktitriert, und der Alkohol aus der verbrauchten Lauge berechnet.

Die Ameisensäure wurde bei den folgenden Versuchen in vier- bis achtfachem Überschuß zugegeben; bei großer Verdünnung durch Wasser wurde die Ameisensäuremenge noch erhöht. Zu den Analysen ist auch techn. Ameisensäure verwendbar. Als Katalysator wurde 0,5 ccm konz. Schwefelsäure zu der wässrigen alkoholischen Flüssigkeit gegeben. Die Apparatur bestand aus einem $\frac{1}{4}$ -Liter-Rundkolben, der mit einer mit Glaskugeln gefüllten und einem Dephlegmator versehenen Fraktionierkolonne verbunden war. (Siehe Figur). Der Dephlegmator wurde durch langsames Durchleiten von Wasser dauernd gekühlt. Unmittelbar an das Ansatzrohr der Kolonne war die Peligotröhre angeschlossen. Die Dauer der Destillation betrug etwa $\frac{1}{4}$ Stunde.

Es erwies sich als notwendig, die letzten Reste der Ester mit einem indifferenten Gasstrom überzutreiben. Durch Blaszählen beim Durchleiten durch eine dazwischengeschaltete Waschflasche wurde die Geschwindigkeit des Gasstromes in der Weise reguliert, daß in der Sekunde etwa 2—3 Blasen auftraten. Die Dauer des Durchleitens betrug etwa 10 Minuten. Ohne Zuhilfenahme des Gasstromes werden die Werte, wie nebenstehende spiele zeigen, zu niedrig.

I. Bestimmung des Methylalkohols.

Die Methode wurde für die Bestimmung des Methanols in rein wässriger Lösung, bei Gegenwart von Aceton und von Formaldehyd angewandt,

1. in wässriger Lösung.

Die Methanolwasserlösungen wurden hergestellt durch Einwiegen von reinem Methanol in ein Meßkölbchen und Auffüllen mit Wasser bis zur Marke. Es wurde zunächst ohne Durchleiten eines Gasstromes destilliert, bis das Thermometer die angegebene Temperatur zeigte. Bei diesem Zeitpunkt steigt das Thermometer rasch an.

Methanol		Methanolgehalt der Lösung		Methanolverlust	Ameisensäuremenge:	Endtemp. der Destillation
angew. g	gef. g	angew. g in 100 ccm	gef. g in 100 ccm	Proz. des angew. Methanols	auf 1 Mol Methanol	
2,5225	2,368	12,61	11,84	6,1	6 Mol	40°
2,5225	2,3968	12,61	11,98	4,9	6 "	40°
2,5225	2,3968	12,61	11,98	4,9	6 "	50°
1,5844	1,5072	15,84	15,07	4,8	8 "	40°
1,5844	1,5072	15,84	15,07	4,8	8 "	50°
1,5844	1,487	15,84	14,87	6,1	4 "	50°
1,5844	1,4208	3,9	3,5	10	10 "	50°
1,5844	1,3696	1,58	1,36	13	20 "	50°
2,8496	2,6912	8,01	7,72	5,5	8 "	40°

Man sieht daraus, daß die Werte immer zu niedrig sind, unabhängig vom Ameisensäureüberschuß und selbst bei kleiner Erhöhung der Endtemperatur. Deshalb wurden die nächsten Versuche in der Weise ausgeführt, daß zunächst die Hauptmenge des Esters überdestilliert und dann der Rest durch einen langsamen Stickstoffstrom, wie vorher erwähnt, übergetrieben wurde. Durch einige blinde Versuche wurde festgestellt, daß unter diesen Verhältnissen bis zu einer Temperatur von 70° durch den Stickstoffstrom Ameisensäure bei Gegenwart von Wasser nicht mitgerissen wird. Die auf diese Weise gefundenen Werte stimmen für die meisten praktischen Zwecke ausreichend genau.

Mit N₂-Strom:

Methanol		Methanolgehalt		Methanolverlust	Ameisensäure	Endtemperatur
angew. g	gef. g	gegeben	gef.	Proz.	auf 1 Mol Methanol	
1,5831	1,5456	15,83	15,45	2,3	8 Mol	50°
1,5831	1,536	15,83	15,36	2,9	8 "	50°

2. neben Aceton.

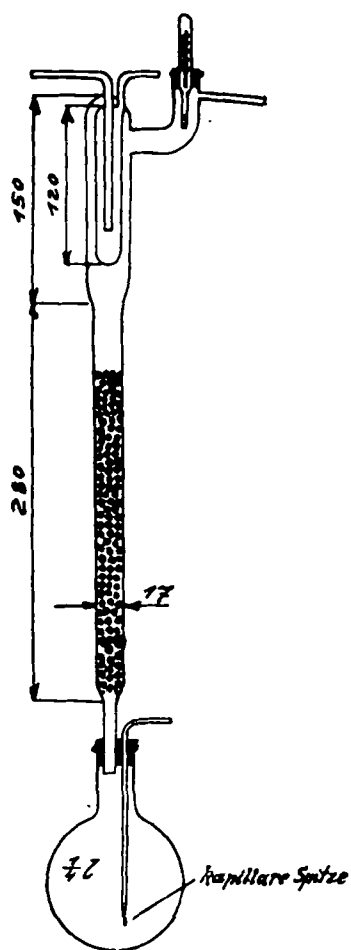
Da Aceton in der Kälte auf $\frac{1}{1}$ Natronlauge nicht merklich einwirkt, können die Alkoholbestimmungen auch neben Aceton ausgeführt werden. Das anwesende Aceton wirkt sogar günstig insofern, als die Methylformiatreste durch seinen Dampf übergespült werden, und der Gasstrom überflüssig wird.

Beispiele:

Methanol		Methanolgehalt		Methanolverlust	Ameisensäure	Acetongehalt
angew. g	gef. g	gegeben g in 100 ccm	gef. g in 100 ccm	Proz.	auf 1 Mol Methanol	Vol.-Proz.
1,5831	1,5232	15,83	15,23	3,7	8 Mol	etwa 20
1,5831	1,568	15,83	15,68	0,9	8 "	

3. neben Formaldehyd.

Von besonderer Bedeutung ist die Methode für die Bestimmung des Methanols in Formaldehydlösungen. Für diesen Zweck sind mehrere Methoden vorhanden, nach denen Methylalkohol zwar mit genügender Genauigkeit bestimmt werden kann, jedoch nur mit einem Zeitaufwand von mehreren Stunden.



Fast allen von diesen Methoden ist gemeinsam, daß der Formaldehyd in irgendeiner Weise z. B. nach Gnehm und Käufer mit sulfanilsaurem Natrium oder nach Bamberger mit Bisulfat oder nach der Methode des Vereins für chem. Industrie Mainz mit starker Natronlauge in nicht flüchtige Verbindungen übergeführt, der Methylalkohol abdestilliert und aus dem spez. Gewicht des Destillats bestimmt wird. Eine Kritik an den einzelnen Methoden zu üben liegt nicht in der Absicht der vorliegenden Arbeit.

Die Ameisensäureestermethode wurde in folgender Weise auf ihre Zuverlässigkeit geprüft.

Durch Auflösen von Paraformaldehyd und Zusatz einer gewogenen Menge reinen Methanols wurden Formaldehydlösungen von bekanntem Methanolgehalt hergestellt. Diese Lösungen wurden sodann nach der beschriebenen Methode auf Methylalkohol untersucht.

Bei der Analyse wurde genau so verfahren, wie bei der Bestimmung von Methanol in rein wässriger Lösung.

Bei der Destillation geht auch in erheblicher Menge Formaldehyd über. Um die Zersetzung des Formaldehyds durch die Natronlauge auf ein zu vernachlässigendes Maß zu vermindern, wurde die Vorlage mit Eis gekühlt.

Beispiele:

10 ccm Formaldehydlösung $\left\{ \begin{array}{l} 34,4 \text{ g in 100 ccm Formaldehyd} \\ 15,77 \text{ g in 100 ccm Methanol} \end{array} \right\}$
wurden mit 0,5 ccm H_2SO_4 und 15 ccm reiner Ameisensäure versetzt und destilliert.

Methanol		Methanolgehalt		Methanol zuviel	Ameisen- säure auf 1 Mol Methanol	Endtem- peratur
angew. g	gef. g	angew. g in 100 ccm	gef. g in 100 ccm			
1,5778	1,6288	15,77	16,28	3,2	8	40
1,5778	1,6288	15,77	16,28	3,2	8	40
1,5778	1,6132	15,77	16,13	2,2	8	40

Die Zahlen werden bei Formaldehyd etwas zu hoch. Es ist also eher schädlich, mit einem Gasstrom die Reste überzuspielen, da die fortwährend entweichenden Formaldehyddämpfe den Ester quantitativ und auch Spuren von Ameisensäure übertreiben.

II. Äthylalkohol.

Die Arbeitsmethode ist genau dieselbe wie bei Methylalkohol. Die Destillationstemperatur wird bis 70° gesteigert. Oberhalb 70° besteht die Gefahr, daß Ameisensäure mitgerissen wird.

Äthanol		Äthanolgehalt		Äthanol- verlust	Ameisen- säure auf 1 Mol Äthanol	Endtem- peratur
angew. g	gef. g	angew. g in 100 ccm	gef. g in 100 ccm			
1,5335	1,462	15,33	14,62	4,6	8	70 ohne N_2
1,5335	1,5042	15,33	15,04	2,4	8	70 mit N_2

Die Zeitdauer für eine Analyse beträgt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Zur Untersuchung der Alkohole, auf etwaige noch vorhandene Verunreinigungen ist die Methode zu ungenau. Sie eignet sich jedoch sehr gut zur Feststellung des ungefähren Alkoholgehaltes in einem Rohprodukt.

Die vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Consortiums für elektrochemische Industrie, München ausgearbeitet. Ich möchte an dieser Stelle Dr. Mugdan für seine Anregungen und die Förderung, die er der Arbeit zuteilwerden ließ, bestens danken. [A. 67.]

Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd.

Von Dr. J. D. BUKSCHNEWSKI, beeidigter Handelschemiker, Inhaber d. öffentl. chem. Lab. Dr. G. Weiß, Hamburg.

(Eingeg. 10./5. 1925.)

Es gibt zwei in ihrer Art vollkommene Methoden der Chlorbestimmung in Benzaldehyd (ich verweise auf die Berichte von Schimmel & Co.¹⁾ und auf den Bericht von Dr. J. Voigt, Griesheim²⁾), und doch scheint es, als ob die für den Handel wünschenswerte Sicherheit bei dieser Bestimmung noch nicht vorhanden ist.

Die im Mai d. J. erfolgte Untersuchung einer an sich kleinen Partie in mehreren Laboratorien zeitigte recht verschiedene Resultate:

- 0,005 % Cl (Kalischmelzverfahren nach vorausgegangener qualitativer Prüfung, Verbrennung unterm 2-Liter-Glas usw.).
- 0,11 % Cl (Verbrennung mit Fidibus und nachfolgender colorimetrischer Bstimmung).
- 0,17 % Gesamt-Cl (Schiedsanalyse, Verfahren nicht näher bezeichnet).
- 0,065 % Cl (nach nicht näher bezeichnetem Verfahren).
- a. 0,025 % Cl (Verbrennung im mit Sauerstoff gefüllten etwa 3 l fassenden Glas und nachfolgender colorimetrischer Bestimmung).
- b. 0,025 % Cl (Verbrennung in der Stahlbombe, nach unten näher bezeichnetem Verfahren).
- c. 0,048 % Cl (Verbrennung in der Stahlbombe, nach unten näher bezeichnetem Verfahren).

Die Unstimmigkeit der Ergebnisse zunächst der Analysen Nr. 1—3 veranlaßte mich, meine calorimetrische Bombe zur Verbrennung zu benutzen. Als Resultat von einigen 20 Verbrennungen einschließlich blinder Versuche empfehle ich folgende Arbeitsweise:

Die Wände der gründlichst gereinigten Bombe werden mit 5—10 ccm destillierten Wassers benetzt, der Zünddraht angebracht, der Platin- oder Quarztiegel mit 2 g Substanz beschickt und die Bombe geschlossen. Hierauf wird Sauerstoff eingepreßt, und zwar bis auf 25 Atm. Druck. Die so vorhandene Sauerstoffmenge gewährleistet vollständige Verbrennung der 2 g Substanz. Es ist ratsam, die Bombe vor der Zündung durch Eintauchen in Wasser auf Dichtigkeit zu prüfen. Nach der Zündung läßt man die Bombe $\frac{1}{2}$ —1 Minute stehen, um möglichst viel von dem zu Anfang hineingebrachten Wasser zu verdampfen, und stellt sie dann in kaltes Wasser. Nach 5—6 Minuten hat sich der Wasserdampf kondensiert und allen gebildeten Chlorwasserstoff mitgerissen — hier ist zu bemerken, daß ich auch beim allervorsichtigsten Ablassen des Überdruckes aus der Bombe nie eine Chlorreaktion in der Vorlage bekommen habe. — Die Druckgase werden mit Hilfe eines Einleiterschlauches durch einen mit 20 ccm salpetersaurer $\frac{1}{100}$ n-Silbernitratlösung beschickten 300 oder 400 ccm fassenden Erlenmeyerkolben geleitet. (Dauer 8 bis 10 Min.) Nachdem der Druck ausgeglichen ist, wird das Rohr abgespült und entfernt, und der Erlenmeyer unter einen größeren Trichter gestellt. Von der geöffneten Bombe werden zunächst die an der Innenfläche des Deckels haftenden Tropfen abgespült, und anschließend auch der Verbrennungstiegel und die Elektroden. Zum Schluß wird der tiegelartige Teil der Bombe ausgespült. Insgesamt beträgt die Flüssigkeit im Erlenmeyer jetzt 120,

¹⁾ Jahrg. 1920, S. 67—69; 1921, S. 56—61; 1922, S. 95—96; 1923, S. 94—96.

²⁾ Z. ang. Ch. 35, 654—655 [1922].