

schen Vorrichtung, die mit 200—300 cm³ aktiver Kohle beschickt werden muß. Um im Anfang keine Gasverluste zu haben ist es empfehlenswert, die Beschickung der obersten Kugel mit einigen Kubikzentimetern flüssigen Sulfurylchlorids anzufeuchten. Dann tritt sofort die Vereinigung der beiden Gase zu Sulfurylchlorid ein. Während H. Danneel die quantitative Vereinigung der reagierenden Gase durch Kühlung mit Eis, oder noch besser mit Eiskochsalz erreicht, arbeiten wir bei der Temperatur des Leitungswassers, also zwischen 8° und 20°; dafür ist aber die Schicht der aktiven Kohle, durch welche die Gase hindurchziehen müssen, in dem von uns angewendeten Kugelkühler erheblich länger, so daß auch wir eine vollständige Vereinigung von Chlor und Schwefeldioxyd erreichen.

Der Kugelkühler mit der Beschickung von aktiver Kohle steht auf einer Saugflasche von 0,5 bis 1,0 l Inhalt, deren offener Stutzen durch ein Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeit gesichert ist. Chlor und Schwefeldioxyd werden aus der Bombe entnommen und gehen durch Schwefelsäurewaschflaschen, die als Blasenzähler dienen. Die beiden Gase treten durch ein T-Stück, das

auf den Kugelkühler aufgesetzt ist, ein. Reguliert man die Gasgeschwindigkeit so, daß drei bis vier Blasen in der Sekunde durch die Waschflaschen gehen, so fallen nach 15—20 min die ersten Sulfuryltropfen in die Saugflasche, und man erhält bei dieser mäßigen Geschwindigkeit in der Stunde ungefähr 150 g Sulfurylchlorid. Durch Verstärkung des Gasstromes kann die stündliche Ausbeute natürlich noch gesteigert werden. Für präparative und Demonstrationszwecke reicht jedoch die angegebene Gasgeschwindigkeit vollkommen aus.

Das so gewonnene Rohprodukt ist schon an und für sich recht rein und braucht nur einmal fraktioniert werden, wobei die Ausbeute sich nur wenig verringert.

Gegenüber dem Danneelschen Verfahren erblicken wir den Vorteil unserer Anordnung in der Benutzung einer einfacheren Apparatur, in der Verwendung von wenig aktiver Kohle und der Unabhängigkeit von Eis. Sie eignet sich nicht nur zur Darstellung laboratoriumsmäßiger Mengen von Sulfurylchlorid, sondern auch zur Demonstration eines katalytischen Verfahrens in Schule und Vorlesung. [A. 169.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Nachweis und quantitative Bestimmung geringer Wassermengen in Äthylalkohol.

Von Dr. F. SCHÜTZ und Dr.-Ing. W. KLAUDITZ,

Laboratorium Wesseling der Königsberger Zellstoff-Fabriken und Chemische Werke Koholyt Aktiengesellschaft.

(Eingeg. 28. 11. 1930.)

In den letzten Jahren ist in einer Reihe von Staaten die Verwendung von Alkohol als Motorbetriebsstoff, und zwar in Mischung mit Benzin oder Benzol, durchgesetzt worden, um der Einfuhr fremder Erzeugnisse entgegenzuwirken. Da der Alkohol nur in fast wasserfreiem Zustand mit den genannten Stoffen mischbar ist, hat die Herstellung von absolutem Alkohol in großtechnischem Maßstabe einen recht bedeutenden Umfang erreicht. Im Zusammenhang damit ergab sich die Notwendigkeit, mit Hilfe einer einfachen und leicht ausführbaren Untersuchungsmethode in den technisch in Frage kommenden Konzentrationen auch geringe Wassergehalte zu bestimmen.

Der bisher am meisten gebräuchliche Weg, nämlich die indirekte Bestimmung des Wassergehalts durch das spezifische Gewicht, versagt im vorliegenden Falle gänzlich, da es sich nicht um chemisch reinen Alkohol, sondern um ein technisches Erzeugnis handelt. Hier beeinflußt selbst ein verhältnismäßig kleiner Gehalt an fremden Beimengungen die Dichte in bedeutend höherem Maße, als es durch Spuren von Wasser der Fall ist. In letzter Zeit wurde als Ersatz mehrfach die ebenfalls physikalische und indirekte Methode von Crismér¹⁾ vorgeschlagen, der den Wassergehalt aus der kritischen Lösungstemperatur der Alkohol-Petroleum-Gemische bestimmt. Auch diese Methode hat Nachteile, da einerseits der Verlauf der Entmischungstemperaturkurve für jede Petroleumsorte von neuem festgelegt werden muß und andererseits die im technischen Alkohol vorkommenden Verunreinigungen (Methanol) die Bestimmung beeinflussen.

Die Suche nach einem brauchbaren Weg führte uns zu einer Prüfung aller derjenigen Methoden, die auch zur Entfernung des Wassers bei der Herstellung von wasserfreiem Alkohol dienen, sei es durch Abtrennung auf

physikalischem Wege, sei es durch chemische Bindung oder Spaltung des Wassers.

Von den physikalischen Methoden zur Wasserabtrennung kommt hier nur das Verfahren der Wasserabscheidung durch Destillation mit wasserfreiem und reinem Benzol nach Young²⁾ in Frage. Schon das Auftreten einer ternären Mischung vom Siedepunkt 64,85° läßt mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Wasser im Alkohol schließen. Mit Hilfe dieser Methode gelang es, wie wir gefunden haben, durch wiederholte Abscheidung von Vorläufen bei Verarbeitung von mehreren kg Alkohol Wassermengen von weniger als 1/10% aus hochprozentigem Alkohol in Substanz zu isolieren und schließlich zur Wägung zu bringen. Das allerdings recht umständliche und zeitraubende Verfahren hat vor den übrigen Nachweis- und Bestimmungsmethoden den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß die Anwesenheit des Wassers durch das Auftreten des Minimumsiedepunktes bewiesen und der nachzuweisende Stoff, also das Wasser, schließlich in Substanz isoliert werden kann. Für Bestimmungen im technischen Betriebe ist das Verfahren selbstverständlich zu umständlich.

Von den rein chemischen Methoden zur Wasserabtrennung in Äthylalkohol kommen solche Reaktionen in Frage, die das Wasser entweder binden oder zersetzen. Für analytische Zwecke scheidet die in der Technik und im Laboratorium am meisten benutzte Methode, die Entwässerung mit gebranntem Kalk, vollständig aus, da sich einerseits das durch den Kalk gebundene Wasser schlecht bestimmen läßt und andererseits die Entwässerung nach den Versuchen von Mendelejef³⁾ und Crismér¹⁾ infolge Umkehrbarkeit der Reaktion nur bis zu einem Gleichgewichtszustande erfolgt und daher nicht vollständig ist. Durch eigene Versuche haben wir diese Befunde bestätigen können.

¹⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 18, 18—54 [1904] (Chem. Ztrbl. 1904, I, 1479).

²⁾ Journ. chem. Soc. London 81, 707 [1902].

³⁾ Pogg. Ann. 138, 103, 230.

Von den weiteren chemischen Entwässerungsmethoden, die zum Nachweis von Spuren von Wasser in Äthylalkohol bzw. anderen organischen Flüssigkeiten⁴⁾ vorgeschlagen wurden, seien hier folgende erwähnt:

Nach Biltz⁵⁾ erkennt man die Anwesenheit von Wasser durch eine colorimetrische Reaktion: weißes Kaliumbleijodid wird unter Bildung von gelbem Bleijodid durch Wasser zerlegt. Nach Henle⁶⁾ bewirkt die Feuchtigkeit die Zersetzung von Aluminiumäthylat unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd. Diese Methode gestattet zwar, noch 0,05% Wasser in Äthylalkohol zu erkennen, ist jedoch aus naheliegenden Gründen für quantitative Bestimmungen nicht zu verwenden. Wirth⁷⁾ mißt den Wassergehalt von Alkoholen, indem er auf gasvolumetrischem Wege die Wassermenge bestimmt, die bei der Einwirkung von Calciumhydrid auf feuchten Alkohol sich bildet. Auf die Anwendbarkeit speziell für Äthylalkohol scheint das Verfahren nicht geprüft worden zu sein. Kurz nach Beendigung vorliegender Arbeit erschien eine Arbeit von Adickes⁸⁾, in der eine neue Methode zur Bereitung von wasserfreiem Alkohol sowie der Nachweis und die Bestimmung von Wasser in Äthylalkohol beschrieben wird. Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß selbst bei dem geringsten Wassergehalt des Alkohols Anisensäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat fast momentan verseift wird. Die Schwerlöslichkeit des Natriumformiats im äthylathaltigen Alkohol gestattet die gravimetrische Bestimmung desselben und daraus die Berechnung des Wassergehaltes.

Wir haben eine sehr einfache und zuverlässige Methode zur Wasserbestimmung in Äthylalkohol und anderen organischen Flüssigkeiten ausgearbeitet, die wir hiermit bekanntgeben, weil sie wohl auch für weitere Kreise von Interesse sein dürfte. Sie basiert auf der schon von Dupré⁹⁾ gemachten Beobachtung, daß man durch Zusatz von Calciumcarbid zu feuchten Substanzen und Messung des dabei entwickelten Acetylenvolumens den Wassergehalt ermitteln kann. Unter Modifizierung der Dupré'schen Methode haben wir das entwickelte Acetylen einer einfachen titrimetrischen Bestimmung zugänglich gemacht. Das bei der Einwirkung von Calciumcarbid frei werdende Acetylen wird in Aceton aufgefangen, danach in Acetylenkupfer übergeführt, das nach dem von Willstätter¹⁰⁾ angegebenen Verfahren nach Umsetzung mit Ferrisulfat als Ferrosulfat mit Hilfe von Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt wird.

Experimenteller Teil.

Die erforderliche Apparatur läßt sich leicht zusammenstellen. Sie besteht aus einem Rundkolben, auf dem mit Hilfe einer Schliffverbindung ein schräg aufsteigender Rückflußkühler befestigt ist. Am anderen Ende des Kühlers ist ebenfalls mit Hilfe einer Schliffverbindung das Absorptionsgefäß angeschlossen (vgl. die Abbildung^{10a}). Das Verbindungsrohr zwischen Kühler und Absorptionsgefäß ist mit feinstückigem Marmorkalk

⁴⁾ In diesen Betrachtungen sind ausschließlich die Verhältnisse beim Äthylalkohol berücksichtigt.

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2182 [1907].

⁶⁾ Ebenda 53, 719 [1920].

⁷⁾ Dtsch. Oel-Fett-Ind. 1921, 147.

⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2753 [1930].

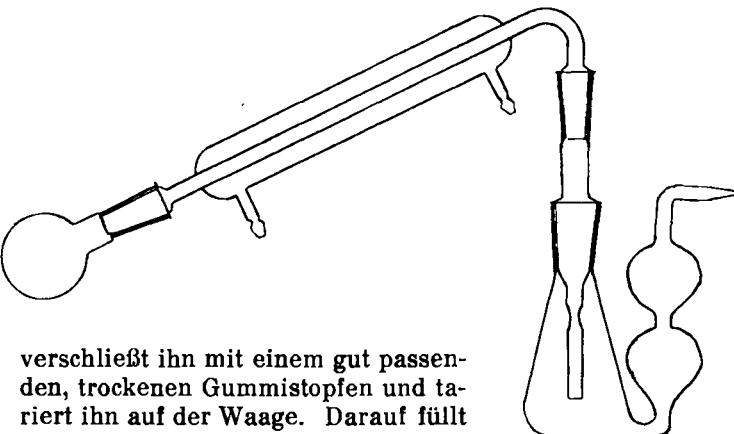
⁹⁾ Analyst 31, 213 [1906].

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 939 [1920].

^{10a)} Der Apparat wird von der Firma Ströhlein in Düsseldorf hergestellt.

gefüllt, um den Alkohol während der Reaktionszeit gegen Zutritt von Feuchtigkeit zu sichern. Die Größe des Kolbens wird der Menge des zur Bestimmung kommenden Alkohols angepaßt, welche je nach dem Wassergehalt bei der Untersuchung eines 99–100%igen Alkohols etwa 10–100 g beträgt.

Glasrohr mit Kühler und Kolben werden in einem Trockenschrank vollkommen von Feuchtigkeit befreit. Den trockenen Kolben läßt man im Exsikkator abkühlen,



verschließt ihn mit einem gut passenden, trockenen Gummistopfen und taert ihn auf der Waage. Darauf füllt man schnell den zu prüfenden Alkohol ein, verschließt wieder und wählt aus. Eine Genauigkeit der ersten Dezimale genügt dabei in den meisten Fällen. Die zur Untersuchung bestimmte Alkoholmenge ist so zu bemessen, daß man mit 10–40 cm³ $\text{nm}^{\frac{1}{10}}$ -Kaliumpermanganat auskommt, entsprechend einer Wassermenge von 18–72 mg. Doch erhält man auch bei geringerem Kaliumpermanganatverbrauch noch einwandfreie Werte. Zu dem abgewogenen Alkohol fügt man 10–15% seiner Gewichtsmenge pulverisiertes Calciumcarbid¹¹⁾. Darauf wird das Rohr aus dem Trockenschrank genommen und der Kolben sofort angeschlossen. Am anderen Ende wird das mit 30–40 cm³ Aceton beschickte Absorptionsgefäß angesetzt und alsdann der Alkohol 1½–2 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Um das noch im Kolben und Rohr vorhandene Acetylen in die Vorlage zu überführen, läßt man das Kühlwasser ablaufen und destilliert einige Kubikzentimeter Alkohol in die Vorlage. Die Acetylenlösung wird darauf in 50 cm³ einer nach L. Ilosvay¹²⁾ bereiteten Cuprosalzlösung gegossen, die noch etwas mit Wasser verdünnt wird. Das abgeschiedene Acetylenkupfer läßt man unter öfterem Umschütteln 5 min stehen, filtriert es dann auf einem Glasfiltriertiegel ab und wäscht aus. Sodann gießt man auf das Filter 40 cm³ einer sauren Ferrisalzlösung¹³⁾ und röhrt um, bis sich alles gelöst hat. Das grüne Filtrat wird mit $\text{nm}^{\frac{1}{10}}$ -Kaliumpermanganat titriert. Im übrigen sei auf die Originalarbeit von Willstätter¹⁰⁾ verwiesen. 1 cm³ $\text{nm}^{\frac{1}{10}}$ -Kaliumpermanganat entspricht 0,0018 g Wasser. Die Durchführung einer Bestimmung erfordert etwa 3 h.

Um die Zuverlässigkeit dieser Wasserbestimmungsmethode zu prüfen, war es erwünscht, Alkohole von genau bekanntem Wassergehalt zu verwenden, die man am zweckmäßigsten durch Mischen von annähernd 100%igem Alkohol mit Wasser bzw. 99- oder 98%igem Alkohol in den gewünschten Konzentrationen

¹¹⁾ Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist es zulässig, das technische Handelsprodukt zu verwenden, das man durch Aussieben vorher von Staub befreit. Die harten Stücke werden in einem Stahlmörser möglichst rasch fein gepulvert und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt.

¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 2698 [1899].

¹³⁾ Hergestellt aus 100 g Ferrisulfat + 200 g konz. Schwefelsäure und Auffüllen auf 1 l.

mit großer Genauigkeit herstellen konnte. In der Tabelle sind die Ergebnisse einer Reihe von Bestimmungen wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den teilweise mehrfach gefundenen Werten ist recht gut und zeigt, daß sich der Wassergehalt mit einer gewissen Genauigkeit der zweiten Dezimale ermitteln läßt. Die Wasserwerte sind im Vergleich zu den berechneten durchschnittlich etwas geringer. Untersuchte man dagegen Alkohol, der längere Zeit mit Calciumcarbid am Rückflußkühler gekocht war, so erhielt man keine Fällung von Acetylenkupfer oder

Angewandte Alkohole			Einwaage g	Verbrauchtes KMnO ₄ cm ³ n/10	
g	%	g			
100	99,985	5,683	93,90	16,5	31,9
100	99,976	2,436	93,90	23,1	20,9
100	99,985	24	98,23	13,15	25,5
				15,8	30,3
100	99,985	18	98,23	16,7	25,4
				21,3	99,717
100	99,976	8	98,23	38,1	99,726
				38,2	99,731
100	99,985	3	98,23	81,9	99,863
					99,863
					99,934
					99,938

höchstens einen schwach rötlichen Farbton der Kupferoxydullösung und bei dem weiteren Verlauf der Untersuchung zweifelhafte Ergebnisse bzw. Zahlen, die allenfalls noch einen Wassergehalt in Prozenten der dritten Dezimale möglich erscheinen lassen. Auch verdünnte Alkohole unter 99% lassen sich in der Weise bestimmen, daß man sie zuvor mit gewogenen Mengen von hochprozentigem Alkohol von bekanntem Wassergehalt bzw. mit trockenen Kohlenwasserstoffen, etwa Benzol, vermischt.

Auch zur Ermittlung der Feuchtigkeit in anderen Flüssigkeiten oder Substanzen ist diese Methode sicher bei entsprechender Versuchsanordnung geeignet. Wir haben z. B. damit die Löslichkeit von Wasser in Benzol¹⁴⁾ und Toluol zu bestimmen versucht.

Benzol mit Wasser bei 19,5° gesättigt:

17,6 g Benzol = 5,9 cm³ KMnO₄.
39,6 g Benzol = 12,9 cm³ KMnO₄. Wassergehalt: 0,060, 0,059%.

Toluol mit Wasser bei 18° gesättigt:

47,2 g Toluol = 12,6 cm³ KMnO₄.
76,25 g Toluol = 19,15 cm³ KMnO₄. Wassergehalt: 0,048, 0,045%. [A. 158.]

¹⁴⁾ Groschuff, Ztschr. Elektrochem. 17, 348 (Chem. Ztrbl. 1911, I, 1741).

Zum Nachweis von Spuren aktiven Chlors oder aktiven Sauerstoffs in Geweben.

Von Dr. K. SCHWARZE, Leipzig.

Technische Abteilung des Laboratoriums für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 22. Oktober 1930.)

Der einwandfreie Nachweis kleinster Rückstände von aktivem Chlor bzw. aktivem Sauerstoff in Geweben stößt sehr oft auf Schwierigkeiten, da die vorhandenen Spuren in den Capillarräumen des Gewebes ziemlich fest und der Reaktion unzugänglich gebunden sind. Mitunter ist der Nachweis auch ganz undurchführbar, da man derartige Rückstände, selbst bei außer Frage stehender Überbleiche oder Chlorbeschädigung, im Gewebe innerhalb kurzer Zeit nicht mehr nachweisen kann; sie sind aber besonders dann oft analytisch nicht mehr zu fassen, wenn die Stoffe in der Zwischenzeit mehrfach gewaschen wurden. Am ehesten gelingt in diesen Fällen noch die Reaktion an den Stellen, an denen das Gewebe durch Nähte in stärkerer Schicht vorliegt, da an diesen Stellen die Rückstände sich die längste Zeit halten.

Nach P. Heermann¹⁾ arbeitet man folgendermaßen: „Der Nachweis geschieht durch Aufdrücken von Jodkaliumstärkepapier auf mineralsauer angefeuchtete Ware oder durch Einlegen von verdächtigen

¹⁾ P. Heermann, Färberei- und textile chemische Untersuchungen, 5. Aufl., S. 349. Julius Springer, Berlin 1929.

Abschnitten oder Eintauchen verdächtiger Stellen in mineralsaure Jodzinkstärkelösung. Ist aktives Chlor oder aktiver Sauerstoff vorhanden, so tritt entweder durchweg oder stellenweise, auch punktförmig, Blaufärbung ein.“

Es wurde die Erfahrung gemacht, daß bei Anwesenheit nur geringer Spuren von aktivem Chlor bzw. aktivem Sauerstoff der Nachweis nach dieser Methode nicht möglich ist.

Gut kommt man jedoch zum Ziele unter Anwendung eines kleinen Kunstgriffs: Legt man das mit verdünnter, chenuisch reiner Mineralsäure gut angefeuchtete Gewebe, das man beiderseits mit Jodkaliumstärkepapier bedeckt, zwischen zwei saubere Glasplatten und preßt diese unter der Spindelpresse, so erhält man noch eine einwandfreie Reaktion in Fällen, in denen durch gewöhnliches Aufdrücken von Jodkaliumstärkepapier ein Nachweis nicht mehr zu erreichen ist.

In diesem Zusammenhang sei ferner erwähnt, daß Spuren von Säure oder Alkali in Geweben sich oftmals mit geeigneten Indikatorpapieren nach der gleichen Methode noch nachweisen lassen. [A. 147.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Festsitzung des elektrotechnischen Vereins und der Heinrich-Hertz-Gesellschaft zur Förderung des Funkwesens E. V., Berlin.

Berlin, 18. November 1930.

Vorsitzender: Dr. Fey er aben d.

Im großen Sitzungssaal des ehemaligen Herrenhauses hielt der Elektrotechnische Verein gemeinsam mit der Heinrich-Hertz-Gesellschaft zur Förderung des Funkwesens eine Feststellung ab. Die Heinrich-Hertz-Medaille in Bronze, die für hervorragende Förderung des Funkwesens verliehen wird, erhielten Generaldirektor Adolf Franke (Siemens & Halske) und Kommerzienrat Dr. e. h. Paul Mamroth (AEG.) für die tatkräftige Unterstützung der Arbeiten von Braun und

Slaby, die die Grundlagen des deutschen Funkwesens wurden, sowie für ihre Bestrebungen, die zur Gründung der Telefunkengesellschaft führten. Die silberne Heinrich-Hertz-Medaille, die für hervorragende Arbeiten von Rundfunkliebhabern verliehen wird, erhielt Theodor Eckert, Deggendorf. Die goldene Heinrich-Hertz-Medaille, die für hervorragende wissenschaftliche Arbeiten verliehen wird, fiel Prof. Dr. August Carolus, Leipzig, zu für seine Anwendung der trägeheitslosen Verfahren in der Bildfernübertragung und im Fernsehen. —

Prof. Dr. E. Regener, Stuttgart: „Durchdringende Höhenstrahlung und kosmisches Geschehen“¹⁾.

Seit etwa achtzehn Jahren ist uns eine Energieart bekannt geworden, die unter dem Namen „durchdringende Höhen-

¹⁾ Vgl. auch L. Meitner, „Höhenstrahlung“, diese Ztschr. 42, 345 [1929].