

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die Wasserbestimmung in Alkoholkraftstoffen.

Von Dr. K. R. DIETRICH und Dr. C. CONRAD, Berlin.

Laboratorien der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein und der Reichskraftsprit G. m. b. H., Berlin.

(Eingeg. 25. März 1931.)

Die zunehmende Verbreitung der alkoholhaltigen Motorkraftstoffe hat neuerdings die Frage der quantitativen Wasserbestimmung in diesen leichtsiedenden Flüssigkeiten zum Gegenstand erhöhten Interesses gemacht.

Die Bestimmung von physikalisch-chemischen Konstanten ergibt kein einwandfreies Untersuchungsverfahren, da Motorenbenzol und namentlich Motorenbenzin nicht eindeutige chemische Körper mit feststehenden physikalischen Kennzahlen darstellen. Daher schieden Refraktometrie und Dichtebestimmung, die beide zusammen über die Menge eines Bestandteils in Flüssigkeitsgemischen oft wertvolle Aufschlüsse geben<sup>1)</sup>, aus; auch konnte die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur des Brennstoffgemisches, die als dritte chemisch-physikalische Konstante zur Aufstellung eines Nomogramms zu Hilfe genommen werden kann, nicht zu einem positiven Ergebnis führen, da die Entmischungstemperatur eines Brennstoffgemisches nicht nur von dem Wassergehalt des Alkohols, sondern auch von der Beschaffenheit der Benzine abhängig ist<sup>2)</sup>.

Die Durchsicht der Literatur<sup>3)</sup> auf Untersuchungsverfahren zur Wasserbestimmung in flüssigen und festen Stoffen gab nur wenig Anhaltspunkte für die Wahl der Arbeitsmethode. Ob und wie weit die für die quantitative Wasserbestimmung in festen und flüssigen Körpern ermittelten Methoden für die Wasserbestimmung in Brennstoffgemischen im besonderen anwendbar sind, sei im folgenden durch einen kurzen Hinweis auf das Prinzip der Arbeitsmethoden erörtert. Im wesentlichen kann man die Verfahren in nachstehende Gruppen gliedern:

1. Ermittlung des Gewichtsverlustes, der beim Verdunsten des Wassers auftritt;
2. Ermittlung der Gewichtszunahme von wasserbindenden Stoffen, in die das Wasser der zu untersuchenden Substanz destilliert wird;
3. Messung des aus der zu untersuchenden Substanz abdestillierten Wassers, wobei zur Destillation eine Flüssigkeit zugesetzt wird, die sich mit Wasser nicht mischt, aber mit diesem flüchtig ist;
4. Zusatz chemischer Substanzen, die mit dem Wasser chemisch reagieren, a) unter Farberscheinungen, b) unter Bildung von Niederschlägen, c) unter Entwicklung von Gas;
5. Messung der kritischen Lösungstemperatur nach dem Zusatz von Flüssigkeiten, die sich mit Wasser nicht mischen;
6. Messung der Wärmetönung nach dem Zusatz einer Substanz, die unter Wärmeabgabe das Wasser bindet.

Daß die unter 1. genannte Methode wegen der Leichtflüchtigkeit der flüssigen Brennstoffe ausscheidet, ist ohne weiteres ersichtlich.

<sup>1)</sup> Vgl. Gerard Anne Wetselaar, Dissertation an der Universität Amsterdam, 1927. E. Berl u. L. Ranis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2225 [1927].

<sup>2)</sup> K. R. Dietrich, Autotechnik 12, S. 18, Jahrg. 16.

<sup>3)</sup> S. die Zusammenstellung der Zitate durch F. Henle, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 722 [1920]. A. Cantzler u. S. Rothschild, Ztschr. Unters. Lebensmittel 53, 425 [1927].

Die Anwendung des zweiten Verfahrens ist wegen der möglichen Reaktionsfähigkeit der wasserbindenden Substanzen mit den Komponenten des Brennstoffgemisches (z. B. Calciumchlorid und Äthylalkohol) in Frage gestellt.

Die dritte Methode ist nicht brauchbar, sobald in dem auf Wasser zu prüfenden Brennstoffgemisch eine wasserlösliche Komponente (z. B. Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther) vorhanden ist<sup>4)</sup>.

Ebensowenig sind zur quantitativen Bestimmung des Wassers in Brennstoffgemischen die unter 4. a) und 4. b) genannten Verfahren geeignet, da sie zu wenig empfindlich sind oder nur qualitativ ausgewertet werden können.

Die Verwertung einer gasentwickelnden Reaktion für die Wasserbestimmung, sei es durch Ermittlung des entstandenen Gasvolumens<sup>5)</sup>, sei es durch die infolge der Gasentwicklung entstehende Gewichtsabnahme des Reaktionsgemisches<sup>6)</sup>, führt wegen des hohen Dampfdruckes bzw. der Leichtflüchtigkeit der flüssigen Brennstoffe oder der Reaktionsfähigkeit der das Gas erzeugenden Substanz (z. B. Natrium) mit einer Komponente des Brennstoffgemisches (z. B. Äthylalkohol) nicht zu der wünschenswerten Genauigkeit.

Die unter 5. angegebene Ermittlung der kritischen Lösungstemperatur für die Wasserbestimmung in Brennstoffgemischen, wie sie D. Peters<sup>7)</sup> für Benzol-Spiritus-Gemische vorschlägt, ist aus eingangs bereits erwähnten Gründen für Benzin-Alkohol-Gemische nicht anwendbar.

Die unter 6. genannte, von H. Oertel und späterhin von H. Pflug<sup>8)</sup> vorgeschlagene Messung der Hydrationswärme schließlich bleibt u. E. nur auf hochsiedende Flüssigkeiten beschränkt, wobei überdies die spezifische Wärme als bekannt und konstant vorausgesetzt ist. Gerade für Brennstoffgemische von wechselnder Zusammensetzung sind diese Voraussetzungen zumeist nicht gegeben.

Diese Unzulänglichkeiten der genannten Methoden haben neuerdings F. Schütz und W. Klauditz<sup>9)</sup> Veranlassung gegeben, ein Verfahren zur Wasserbestimmung unter Modifizierung der Dupré'schen Methode auszuarbeiten. Das bei der Einwirkung von Calciumcarbid frei werdende Acetylen wird in Aceton aufgefangen, danach in Acetylenkupfer übergeführt, und dieses nach Umsetzung mit Ferrisulfat als Ferrosulfat mit Hilfe von Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt. Die Methode läßt nichts an Genauigkeit zu wünschen übrig und ist sehr wertvoll für exakte Untersuchungen.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg., 1930, Nr. 97, S. 934; Chem. Ztrbl., 1928, I, 3019; Chem.-Ztg., 1928, Nr. 41, S. 408; ebenda 1926, Nr. 72, S. 537.

<sup>5)</sup> K. W. Roberts u. A. Fraser, Journ. Soc. chem. Ind. 1910, 29, 197. Piatschek, Braunkohle 3. Januar 1928. Ztschr. Unters. Lebensmittel 1927, Bd. 53, S. 425.

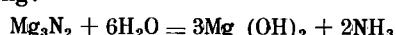
<sup>6)</sup> A. Cantzler u. S. Rothschild, I.c.

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 36, 1011 [1927].

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 44, 854 [1920]; ebenda 45, 64 [1921]; ebenda 51, 717 [1927]; ebenda 52, 92 [1928].

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1931, Nr. 2, S. 42.

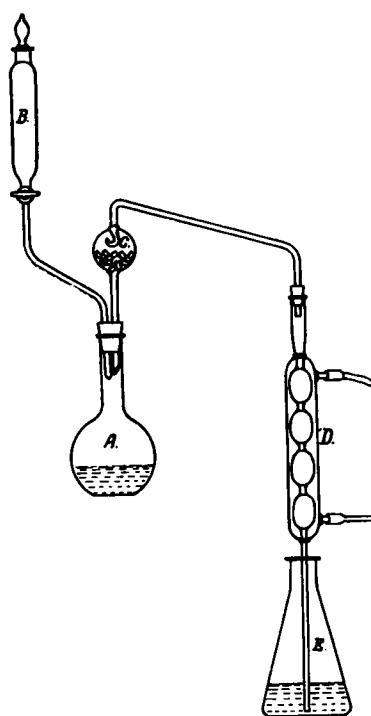
Ein einfacheres Verfahren, das aber dennoch den geschilderten Schwierigkeiten, wie der Leichtflüchtigkeit und dem wechselnden Mengenverhältnis der Mischkomponenten und schließlich der verschiedenen chemischen Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffe Rechnung trägt, ergibt sich nach unseren Untersuchungen, wenn man die leichte Umsetzbarkeit von Magnesiumnitrid mit Wasser zu Ammoniak und Magnesiumhydroxyd gemäß der Gleichung:



zur quantitativen Bestimmung des Wassers heranzieht.

Das Magnesiumnitrid, das im Handel nicht erhältlich war, wurde von uns im Laboratorium in einfacher Weise hergestellt, indem wir trocknen Stickstoff durch eine mit Magnesiumpulver beschickte Glasmöhre leiteten und diese im Verbrennungsofen auf beginnende Rotglut erhitzten<sup>10)</sup>.

Für die Wasserbestimmung dient der für Ammoniakuntersuchungen bereits bekannte Apparat (vgl. Abb.).



Scheidetrichter zurückgebliebenen Reste mit wasserfreiem Benzin (über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet) in den Rundkolben gespült. Je nach dem Wassergehalt der Flüssigkeit setzt die Reaktion unter Ammoniakbildung schwächer oder stärker ein. Das Ammoniak wird quantitativ in der Vorlage E, die mit einer bekannten Menge Normal- bzw.  $\frac{1}{2}$ -,  $\frac{1}{5}$ - oder  $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure im Überschuß beschickt ist, aufgefangen, indem man den Kolben A auf dem Wasserbade oder auf freier Flamme erhitzt, bis etwa drei Viertel des Alkoholkraftstoffes übergetrieben ist. Um zu vermeiden, daß Magnesiumnitrid mit in die Vorlage übergerissen wird, empfiehlt es sich, langsam zu destillieren und den Destillationsaufsatz zur Hälfte mit Raschigringen zu füllen. Der Überschuß an Säure wird zurücktitriert.

Die Reaktionsfähigkeit von Magnesiumnitrid mit Wasser wurde in jedem Falle so groß gefunden, daß selbst kleinste Mengen Wasser quantitativ erfaßt wurden. Um aber die Methode für die verschiedenen wasserhaltigen Mischungen heranzuziehen, wurde besondere Aufmerksamkeit auf eine eventuelle Beeinflussung durch die betreffenden Lösungsmittel verwandt. Es wurde in

<sup>10)</sup> R. A. Hoffmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie 1922, S. 86.

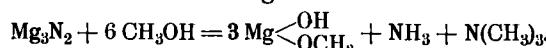
allen Fällen gefunden, daß sich die Reaktion ungehindert zwischen Wasser und Magnesiumnitrid abspielt, soweit nicht eine direkte chemische Umsetzung des betreffenden Lösungsmittels mit dem Magnesiumnitrid stattfindet. Während es von vornherein kaum zu erwarten war, daß die in den Alkoholkraftstoffen vorliegenden Kohlenwasserstoffe mit Magnesiumnitrid reagierten, bedurfen die verschiedenen Alkohole besonderer Beachtung. Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, erwiesen einwandfrei und in Übereinstimmung mit Briegler und Geuther<sup>11)</sup>, daß sich wasserfreier Äthylalkohol gegen Magnesiumnitrid völlig indifferent verhält. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Weingeiststärke des verwendeten Alkohols in Gew.-%	Wassergehalt in Gew.-%		Angewandte Menge Magnesiumnitrid
	ber.	gef.	g
90,1	9,9	9,86	10
94,3	5,8	5,78	6
96,0	4,0	3,99	5
97,0	3,0	3,02	5
98,0	2,0	1,98	5
99,0	1,0	1,01	5
99,2	0,8	0,84	5
99,4	0,6	0,60	5
99,6	0,4	0,40	5
99,8	0,2	0,19	5
99,9	0,1	0,097	5

Die Nitride von Calcium und Aluminium ergaben keine befriedigenden Resultate. Während sich nämlich Aluminiumnitrid erst mit heißem Wasser bzw. Wasserdampf unter Bildung von Ammoniak umsetzt<sup>12)</sup>, so daß für die Wasserbestimmung zu niedrige Werte erhalten werden, geht die Reaktion bei Anwendung von Calciumnitrid überaus heftig vor sich. Es ist anzunehmen, daß sich das sehr reaktionsfähige Calciumnitrid mit Äthylalkohol umsetzt, wie es von Moissan<sup>13)</sup> — allerdings bei höheren Temperaturen — beobachtet wurde. Danach würde in zweiter Reaktion Äthylalkohol mit Calciumnitrid unter Bildung von Calciumäthylat und Ammoniak reagieren, wodurch die erwarteten Werte naturgemäß zu hoch ausfallen. Im ganzen ist ein Abfall der Reaktionsfähigkeit der genannten Nitride gegen Wasser vom Calcium über das Magnesium zum Aluminiumnitrid deutlich zu erkennen, und es hat sich bei allen Versuchen herausgestellt, daß Magnesiumnitrid, zumal bei seiner leichten Zugänglichkeit, weitaus am besten geeignet ist.

Zeigten einmal die verschiedenen Nitride mit dem gleichen Alkohol ein unterschiedliches Verhalten, so konnte ein ähnlicher Wechsel bei verschiedenen Alkoholen mit dem gleichen Nitrid festgestellt werden. Bei der Untersuchung von Methylalkohol auf seinen Wassergehalt durch Einwirkung von Magnesiumnitrid wurde bei einem nahezu wasserfreien Präparat eine außergewöhnlich stürmische Reaktion beobachtet. Es handelt sich um die von Szarvassy<sup>14)</sup> gefundene Reaktion zwischen Methanol und Magnesiumnitrid:



Das Auftreten des durchdringend riechenden Trimethylamins läßt diese Reaktion bald erkennen. Da Methyl-

<sup>11)</sup> Briegler u. Geuther, Ann. 123, 228.

<sup>12)</sup> Serpek, Chem. Ztrbl. 1907, I, 1520.

<sup>13)</sup> Moissan, Compt. rend. Acad. Sciences 127, 497, und Bull. Soc. chim. France (3) 21, 881.

<sup>14)</sup> Szarvassy, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 305.

alkohol — insbesondere bei Kraftstoffen — zuweilen als Bestandteil des Äthylalkohols auftritt, mußte dieser Nebenerscheinung, die auf das Ergebnis von großem Einfluß sein konnte, nachgegangen werden. Dabei zeigte es sich, daß eine Reaktion zwischen Methanol und Magnesiumnitrid in erheblichem Maß von der Konzentration des Methylalkohols abhängig ist. So findet be-

Tabelle 2.

Zusammensetzung der untersuchten Mischung in Gew.-%	Weingeiststärke des Alkohols in Gew.-%	Wasser-gehalt in Gew.-% ber.	Angewandte Menge $Mg_3N_2$ g
80 Benzol . . . . .	91	1,80	1,82
20 Alkohol . . . . .			10
80 Benzin . . . . .	96	0,80	0,83
20 Alkohol . . . . .			8
80 Benzin . . . . .	99	0,20	0,22
20 Alkohol . . . . .			5
50 Benzin . . . . .	99,2	0,40	0,40
50 Alkohol . . . . .			8
80 Benzin . . . . .	99,4	0,12	0,13
20 Alkohol . . . . .			5
90 Benzin . . . . .	99,4	0,06	0,064
10 Alkohol . . . . .			5
80 Benzin . . . . .	99,6	0,08	0,083
20 Alkohol . . . . .			5
80 Benzin . . . . .	99,8	0,04	0,038
20 Alkohol . . . . .			5
70 Benzol getr. . . . .			
10 Äthylalkohol . . . . .	99,9	0,01	0,011
20 Methylalkohol . . . . .			5
50 Äthylalkohol . . . . .			
50 Methylalkohol . . . . .	99,9	0,05	0,06
			5

reits bei einem Gehalt von etwa 60% Methanol im Äthylalkohol keine Umsetzung mehr statt, und der Beginn einer Nebenreaktion liegt bei 60 bis 65% Methylalkohol. Da aber solche Anteile in keinem Fall als Verunreinigung anzusehen sind, sondern als bekannte Bestandteile betrachtet werden müssen, erleidet die vorliegende Bestimmungsmethode keine Einschränkung. Die in Spiritus und Spirituskraftstoffen üblichen Anteile Methanol gehen

selten über 10% hinaus und machen sich dadurch in keiner Weise störend bemerkbar. Handelt es sich jedoch darum, eine Mischung von Äthylalkohol mit mehr als 60% Methanol auf ihren Wassergehalt zu prüfen, so braucht man nur die ursprüngliche Mischung mit gleichen Teilen absolutem Alkohol zu verdünnen und kann im übrigen in der oben beschriebenen Weise verfahren. Die für Alkoholkraftstoffe gebräuchlichen Zusammenstellungen zeigten in jedem Fall die volle Brauchbarkeit der Methode.

Es wurden schließlich verschiedene Verbindungen, die in nahem Zusammenhang mit Kraftstoffen stehen und bei denen der Wassergehalt eine Rolle spielt, untersucht (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3.

Untersuchte Flüssigkeit	Wassergehalt in Gew.-%
Benzin (mit Wasser gesättigt bei 22°) . . . . .	0,004
	0,004
Motoren-Benzol (mit Wasser gesättigt bei 18°) . . . . .	0,022
	0,025
Äthyläther (DAB. 6) . . . . .	0,040
	0,035
Aceton (Siedepunkt 56°—58°) . . . . .	0,570
Aceton (Siedepunkt 56°—58°) + 1% Wasser	0,590
	1,52

Aus alledem ergibt sich, daß sich die vorgeschlagene Methode zur Wasserbestimmung in den verschiedensten Substanzen bewährt und hinsichtlich Zeit und Arbeitsaufwand geringste Anforderungen stellt. Die erhaltenen Werte der Tabelle 2 sind bei den untersuchten Substanzen fast sämtlich den theoretischen gleich. Die Ausdehnung auf die Wasserbestimmung anderer Substanzen als Alkoholkraftstoffe ist durchaus möglich, und es ist zu erwägen, ob man nicht die physikalischen Methoden zur Wasserbestimmung (Xylol usw.), die eine begrenzte Anwendung haben, durch eine exakte chemische Bestimmung ersetzen will. [A. 43.]

## Zur Titrationsmethode nach Winkler und Warder.

Von Dr. A. SUCHIER.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

(Eingeg. 28. Februar 1931.)

Die Bestimmung von Natriumhydroxyd neben Natriumcarbonat ist im analytischen Laboratorium der Großindustrie eine häufig vorkommende Aufgabe und wird in den Betriebs- und Kontroll-Laboratorien für weniger genaue Bestimmungen nach Warder, für genauere Bestimmungen nach Winkler durchgeführt.

Merkwürdigerweise ergibt sich beim Studium der Literatur, daß die Methoden als solche zwar kritisch durchgearbeitet wurden, jedoch sind einzelne durch die Kritik zutage geförderte Unstimmigkeiten nie völlig besiegelt worden.

Die umfassendste und genaueste der älteren Arbeiten ist die von F. W. Küster, dessen Befunde sich auch in der vorliegenden Arbeit zum größten Teile bestätigt haben. Küster hat aber nur die prozentualen Verhältnisse bis zu den oberen Grenzen von etwa 95% NaOH zu etwa 5%  $Na_2CO_3$  untersucht, in der Annahme, daß die Winklersche Methode auch für höhere NaOH-Gehalte mit Sicherheit richtige Resultate ergibt. Ein Vergleich beider Methoden Winkler und Warder für Natriumhydroxyde über 95% bei geringem  $Na_2CO_3$ -Gehalt war in der übrigen Literatur nicht zu finden.

Aber gerade diese Frage ist heute für die gereinigten hochprozentigen Produkte des Handels in den Vordergrund getreten.

Folgende Produkte wurden in den Normen der Chemisch-Metallurgischen Zeitschrift „Metallbörse“ festgelegt:

### Natriumhydroxyd.

Bezeichnung	Gesamt-Titer, berechnet als $NaOH$ (auf die Trocken-Substanz bezogen)
Natronhydrat, technisch, fest (Ätznatron, Spezialmarke) . . . . .	96,6%
Natronhydrat, gereinigt, fest (Ätznatron, gereinigt) . . . . .	98,0%
Natronhydrat, technisch rein, fest (Ätznatron, technisch rein) . . . . .	99,6%

Im folgenden ist die Ausführung der Titrationen nach beiden Methoden, Winkler und Warder, sowie die Gegenkontrolle der Resultate beschrieben.

Als Ausgangsmaterial wurde Natrium hydroicum puriss. in rotulis (Plätzchenform) „Ostan“ verwendet (Gesamt-Titer, berechnet als  $NaOH$  [auf die Trocken-Substanz bezogen] 99,82%).