

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.-%	Weingeist- stärke des Alkohols in Gew.-%	Wasser- gehalt in Gew.-%		Angewandte Menge Mg_3N_2 g
		ber.	gef.	
80 Benzol 20 Alkohol	91	1,80	1,82	10
80 Benzin 20 Alkohol	96	0,80	0,83	8
80 Benzin 20 Alkohol	99	0,20	0,22	5
50 Benzin 50 Alkohol	99,2	0,40	0,40	8
80 Benzin 20 Alkohol	99,4	0,12	0,13	5
90 Benzin 10 Alkohol	99,4	0,06	0,064	5
80 Benzin 20 Alkohol	99,6	0,08	0,083	5
80 Benzin 20 Alkohol	99,8	0,04	0,038	5
70 Benzol getr. 10 Äthylalkohol 20 Methylalkohol	99,9	0,01	0,011	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 0,590
Aceton (Siedepunkt 56°—58°) + 1% Wasser	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 genaue 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 beseitigt worden.

Die umfassendste und genaueste der älteren Arbeiten ist die von F. W. K ü s t e r, 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 -Gehalte 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 Trockensubstanz 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 Titrations nach beiden Methoden, Winkler und Warder, sowie die Gegenkontrolle der Resultate beschrieben.

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

Ausführung.

Im wesentlichen wurde die von Winkler angegebene Ausführungsform beibehalten¹⁾: „10 cm³ Lauge werden mit 100 cm³ Wasser verdünnt, mit 10 cm³ Bariumchloridlösung versetzt und nach einigem Stehen direkt mit Phenolphthalein auf Farblos titriert.“

Die Ausgangslösungen enthielten 20 g NaOH auf 1000 cm³ verdünnt, davon wurden jeweils 40 cm³ = 0,8 g ursprüngliche Substanz titriert. Da diese Konzentration etwa einer halbnormalen Lösung entspricht, so wurde bei jeder Titration für 0,8 g NaOH nahezu eine ganze Bürette $n/2$ -HCl verbraucht. Zur Verwendung kam $n/2$ -HCl, welche gegen Titersoda p. A. (E. Merck) gestellt und deren Titer durch Ausfällung mit Silbernitrat und Auswiegen des erhaltenen AgCl auf der analytischen Waage nachgeprüft war. Gearbeitet wurde nur mit Normalbüretten der Reichseichungs-Anstalt, Berlin; Pipetten kamen nicht zur Verwendung. Indikatoren: Phenolphthalein 1:200, Methylorange 1:1000, Bariumchloridlösung: BaCl₂, 2H₂O:10%ig.

Titrationen nach Winkler: Zur eigentlichen Titration wurden in einem Erlenmeyerkolben 40 cm³ der Lösung aus der Bürette abgemessen (2 min Wartezeit), mit 50 cm³ destilliertem, praktisch kohlenstoffreiem Wasser, 20 cm³ Chlorbariumlösung und 6 Tropfen Phenolphthaleinlösung 1:200 versetzt. Hierauf wurde das Gefäß verschlossen, umgeschüttelt und 20 min bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das überschüssige NaOH wurde mit $n/2$ -HCl auf Farblos titriert. Das Gesamtalkali wurde in einer zweiten Probe in 40 cm³ Lösung nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorange (1:1000) auf Übergangsfarbe titriert.

Titrationen nach Warder: 40 cm³ der Lösung wurden aus der Bürette abgemessen (2 min Wartezeit) und mit 50 cm³ destilliertem, praktisch kohlenstoffreiem Wasser sowie 6 Tropfen Phenolphthalein (1:200) versetzt. Hierauf wurde mit $n/2$ -HCl zunächst auf Farblos und nach Zusatz von weiteren 3 Tropfen Methylorange 1:1000 auf Übergangsfarbe titriert.

Herstellung der Ausgangslösung: 50 g NaOH puriss.²⁾ wurden in destilliertem Wasser gelöst und auf 250 cm³ aufgefüllt. 100 cm³ von dieser Lösung = 20 g ursprüngliche Substanz wurden auf 1000 cm³ aufgefüllt. Von dieser Lösung kamen für sämtliche Titrationen jeweils 40 cm³ (aus geeichten Büretten gemessen) = 0,8 g NaOH zur Anwendung.

Durch Bestimmung des Gesamtalkalis auf gravimetrischem und der vorhandenen Kohlensäure auf gasanalytischem Wege (nach Lunge-Rittener), von 1% CO₂ ab aufwärts auf gravimetrischem Wege (Fresenius-Klassen), wurde die prozentuale Zusammensetzung des NaOH puriss. ermittelt. Um Lösungen von bekanntem definiertem NaOH- und Na₂CO₃-Gehalte zu erhalten, wurde unter Berücksichtigung der bereits in dem NaOH puriss. enthaltenen Na₂CO₃ bei jeder neuen Ausgangslösung das Verhältnis von NaOH zu Na₂CO₃³⁾ derart geändert, daß der NaOH-Gehalt um jeweils etwa 0,5% abnahm, während der Na₂CO₃-Gehalt um je 0,5% anstieg. Im ganzen wurden auf diese Weise außer der Stammlösung zehn weitere Ausgangslösungen hergestellt, deren Analysenresultate, auf gravimetrischem und gasanalytischem Wege gefunden, in folgender Tabelle niedergelegt sind:

Soll-Werte.		
Nummer	% NaOH	% Na ₂ CO ₃
1	97,05	0,54
2	96,70	1,02
3	96,48	1,50
4	95,95	2,12
5	95,78	2,52
6	95,34	3,07
7	94,72	3,47
8	94,36	4,09
9	93,84	4,47
10	93,47	5,05
11	93,02	5,40

¹⁾ Vgl. F. W. Küster, Ztschr. anorg. allg. Chem. 13, 129 [1897].

²⁾ „Ostan“.

³⁾ Durch Zusatz von Na₂CO₃ p. A. (E. Merck).

Die bei der vergleichenden Anwendung der beiden Titrationsmethoden erhaltenen Ergebnisse sind in den Diagrammen dargestellt, und zwar sind die nach den genauesten analytischen Methoden auf gravimetrischem und auf gasanalytischem Wege gefundenen „Soll-Werte“ (vergl. Tabelle!) als Abszisse, die nach Winkler und nach Warder erhaltenen Werte jeweils als Ordinate aufgetragen. Die punktiert gezeichnete Gerade (Diagonale) stellt die „Soll-Werte“ dar, für welche in der Figur die Abszissen- und Ordinatenwerte gleich groß sind. Die beiden anderen Geraden kennzeichnen den Verlauf der Punktreihen, welche sich

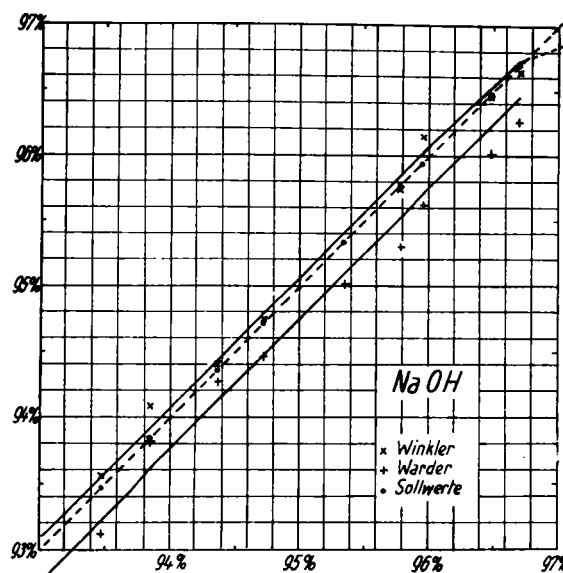


Abb. 1.

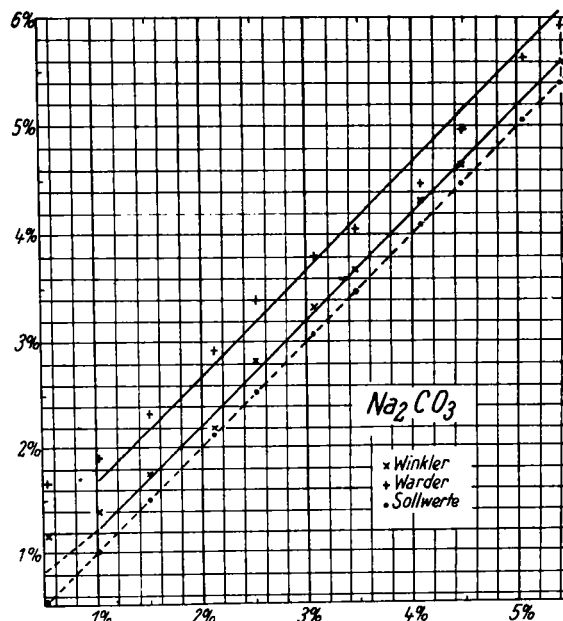


Abb. 2.

durch Berechnung der arithmetischen Mittel aus jeweils 10 erhaltenen Analysen-Resultaten nach der Winkler- und Warder-Methode ergeben haben.

Über die Genauigkeitsgrenzen der Winkler- und Warder-Methode ist folgendes zu bemerken: Die einzelnen Punkte, welche in den Diagrammen auftreten, sind die Durchschnittswerte aus je 4 Titrationen, welche unter peinlicher Befolgung der oben angegebenen Vorschriften erhalten wurden. Diese Einzeltitrationen stimmen bei Winkler für NaOH untereinander auf 0,05–0,1 cm³ (1 bis 2 Tropfen) = 0,125–0,25% überein.

Bei der Na_2CO_3 -Titration beträgt dieselbe Differenz 0,05 bis 0,1 cm^3 : 0,165—0,33%. Die titrimetrischen Fehlerstreuungen der auf diese Weise erhaltenen Mittelwerte aus jeweils 10 Analysen sind erstens in den Fehlern der Methode selbst, sodann in den nicht zu vermeidenden subjektiven Ablesefehlern des Analytikers und endlich in dem Umschlagsintervall des Indikators begründet.

Diese Fehlerstreuungen treten bei der Warder-Methode noch mehr hervor, da der Carbonat-Wert noch den Faktor 2 in sich schliet und der zugehörige NaOH-Wert von dem Carbonat-Wert direkt abhängig ist. Daher ist für Warder bei der NaOH-Titration der minimalste Fehler (0,05—0,1 cm^3 = 1—2 Tropfen) 0,125 bis 0,25%, bei der Na_2CO_3 -Titration (0,05—0,1 cm^3 = 1—2 Tropfen) 0,33—0,66%.

Da während des Titrierens mit groter Vorsicht gearbeitet wurde, können unter den angegebenen Versuchsbedingungen die erhaltenen Streuungen für normal, d. h. als unvermeidlich angenommen werden. Die titrimetrischen Durchschnittswerte, welche nach den Methoden Winkler und Warder erhalten wurden, sind in den zugehörigen Diagrammen als Punkte gekennzeichnet. Wie in der Figur zu ersehen ist, ergeben sich mit den auf der Diagonale eingetragenen Soll-Werten gewisse Abweichungen. Unter Berücksichtigung dieser erhält man als durchschnittliche Abweichung von den „Soll-Werten“ für NaOH bei Winkler: +0,1%, bei Warder: –0,2%. Nicht so günstig liegen die Mittelwerte für Na_2CO_3 . Die durchschnittliche Abweichung beträgt bei Winkler: +0,2%, bei Warder +0,7%.

Die eingezeichneten Geraden der arithmetischen Mittel können direkt dazu gebraucht werden, um auf der „Soll-Geraden“ die wirklichen Werte zu finden.

Die vorliegende Arbeit bezweckt im wesentlichen, für die angegebenen Titrationsmethoden: 1. einfache und rasch durchführbare Bedingungen zu schaffen, 2. deren Abweichungen gegen die wirklichen Werte

(Soll-Werte) festzulegen und 3. dem Praktiker die Möglichkeit zu geben, in kürzester Zeit auf einfache Weise die den gefundenen prozentischen Titrationswerten entsprechenden „Soll-Werte“ zu finden.

Schlulergebnis: Damit ist die Kustersche Ansicht über die Winkler-Methode bestätigt, welcher Lunge⁴⁾ auf Grund einiger Kohlensäure-Bestimmungen widersprochen hat. Die von Küster aufgestellte Schlulfolgerung: „Diese Form der Bariumchloridmethode zur Bestimmung des freien Alkalis in carbonathaltiger Lauge gibt absolut richtige Resultate“, bedarf jedoch bei hochprozentigen Natriumhydroxyden, also für extreme Fälle, einer gewissen Korrektur, wie die in den Diagrammen angegebenen Abweichungen zeigen.

Für die NaOH-Sollwerte, welche 96,7% übersteigen, gehen die durchschnittlichen Abweichungen bei der Winkler-Methode von $\pm 0,1\%$ auf –0,15% und bei der Warder-Methode von –0,2% auf –0,4% über. Die Warder-Methode steht daher innerhalb der untersuchten Grenzen, sowohl für die Bestimmung des NaOH wie für die des Na_2CO_3 , der Winkler-Methode an Genauigkeit erheblich nach. [A. 39.]

Literatur.

- Lux, Ztschr. analyt. Chem. 19, 457 [1880].
Warder, Amer. Journ. 3, Nr. 1; Chem. News 43, 228; Ztschr. analyt. Chem. 21, 102 [1882].
Winkler, Maanalyse, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 13, 129 [1897].
F. W. Küster, ebenda 13, 127 [1897].
G. Lunge u. Lohofer, Ztschr. angew. Chem. 10, 41 [1897].
Lunge u. Marchlewski, ebenda 4, 229 [1891].
Kolthoff, Die Maanalyse, II. Teil (Die Praxis der Maanalyse), S. 114 [1927].
Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie 2, 485 [1922].
Sörensen u. Andersen, Ztschr. analyt. Chem. 45, 220 [1906].
Lindner, ebenda 72, 135 [1927]; 78, 188 [1929].
Poethke u. Manicke, ebenda 79, 241 [1929].
⁴⁾ G. Lunge u. Lohofer, Ztschr. angew. Chem. 10, 41 [1897].

VERSAMLUNGSBERICHTE

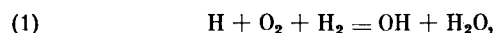
Physikalisch-chemisches Institut der Universität in Frankfurt a. M.

Am 18. April 1931 wurde das neue Physikalisch-chemische Institut der Universität in Frankfurt a. M. eingeweiht. Die Begruungsansprache hielt der Direktor des Institutes, Karl Friedrich Bonhoeffer. Geheimrat Haber sprach über das Thema: „Autoxydation“.

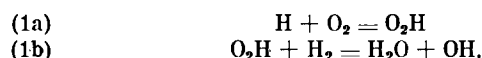
Vortr. führt aus, da die Autoxydation ein Grundthema der Chemie ist, da ja die Einwirkung des elementaren Sauerstoffs auf oxydable Stoffe ein Fundamentalvorgang des Lebens auf unserer Erde ist. Vortr. beschäftigte sich vor etwa 30 Jahren mit diesem Thema und nahm es vor einigen Jahren mit Bonhoeffer und einer Reihe von jüngeren Mitarbeitern in Dahlem wieder auf. Die von Karl Engler seinerzeit vertretene und anerkannte Anschauung über den Mechanismus der Autoxydation war die, da sich zunächst ein Molekül O_2 an das oxydable Gebilde anlagert. Dieses Moloxyd war allgemein instabil, und seine Folgereaktion lieferte die chemisch fabaren Gebilde. Man sah sich zur Annahme eines solchen Moloxydes genötigt, da man den Gedanken negierte, eine Autoxydation könnte unter Aufspaltung von Sauerstoff eintreten, gleichviel ob die Aufspaltung in neutrale oder geladene Atome erfolgt. Vor einem Menschenalter kannte man noch nicht die Dissoziationswärme des Sauerstoffs, nahm sie jedoch als sehr gro an. Heute wissen wir einerseits, da die Dissoziationswärme des Sauerstoffs 117 kcal beträgt, anderer-

seits können wir mit Sauerstoffatomen etwa ebenso einfach experimentieren wie mit Ozon. Unser chemisches Gefühl sträubt sich daher nicht mehr dagegen, da elementarer Sauerstoff bei chemischen Reaktionen in Atome gespalten wird.

Vor 30 Jahren nahm man an, da die chemische Reaktion zwischen zwei Teilchen, welche Affinität zueinander besitzen, darin besteht, da sie sich bei einem Zusammensto zu einem Additionsprodukt vereinigen. Heute wissen wir, da die Energie, welche bei der Vereinigung frei wird, diese Teilchen wieder auseinandertreibt, und da sie nur dann beisammen bleiben können, wenn ein drittes Teilchen an diesem Zusammensto teilnimmt, welches einen Teil dieser Energie abführt. So ist es z. B. prinzipiell nicht möglich, da $\text{O}_2 + \text{H}$ im Gasraum unter Bildung von O_2H sich vereinigt. Gegen die Möglichkeit der Bildung eines solchen Moloxydes bei Beteiligung eines dritten Stopartners spricht die Unbekanntheit der Verbindung HO_2 . Bonhoeffer und Haber nahmen daher als wasserbildende Reaktion durch H-Atome in der Gasphase an:



während man früher die Wasserbildung unter Mitwirkung eines Moloxydes in zwei Teilreaktionen aufgespalten hätte.



Die Folgereaktion $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ ist bei beiden Betrachtungsweisen dieselbe. Da bei dieser Reaktion das H-Atom nicht verbraucht wird, so kann es unter geeigneten Umständen Anla zur Bildung von vielen tausend Molekülen Wasser geben, bis es entweder selbst oder in Form des OH-Radikals durch eine Nebenreaktion verschwindet.

⁴⁾ Vgl. auch Naturwissenschaften 19, 450 [1931].