

Säure- und alkalifestes Eisen, Stahl u. Eisen 47, 2112 [1927]. — 28. Persoz, Die wichtigsten Sonderstähle und ihre Verwendung, *Aciers speciaux* 2, 302/54 [1927]. — 29. Corson, Neues über Eisen-Silicium-Legierungen, *Iron Age* 120, 797 [1927]. — 30. Wäser, Die Verwendung von Al, VA-Metall und Eisen-Silicium-Legierungen in der Salpetersäuretechnik, *Chem. Fabrik* 1, 529/44 [1928]. — 31. Meierling u. Deneke, Über die Festigkeitseigenschaften von Eisen-Silicium-Legierungen, *Gießerei* 15, 381 [1928]. — 32. Hobrock, Eigenschaften von Gußeisen mit hohem Siliciumgehalt, *Foundry* 56, 55 [1928]. — 33. Deneke, Zur chem. Zerstörung des Gußeisens, *Gießerei* 15, 307 [1928]. — 34. Espenhahn, Über säurefesten Guß, ebenda 15, 917 [1928]. — 35. Corson, Die Konstitution der Eisen-Silicium-Legierungen, *Iron Steel Div.* 1928/29; *Stahl u. Eisen* 48, 1179 [1928]. — 36. Bres, Hochkorrosionsbeständige Legierungen, *Aciers spéciaux* 1929, 368. — 37. Mangin,

Säurebeständige Eisen-Silicium-Legierungen, ebenda 3, 374/426 [1929]. — 38. Anon, Verwendung von Stahl mit hohem Siliciumgehalt, *Chem. metallurg. Engin.* 36, 541 [1929]. — 39. B. D. Saklatwalla, Metallurgie und Forderungen der chem. Industrie, *Iron Trade Rev.* 85, 524/561 [1929]. — 40. J. L. Houghton u. M. L. Becker, Das System Eisen-Silicium, *J. Iron Steel Inst.* 121, 315 [1930]; *Stahl u. Eisen* 50, 1312 [1930]. — 41. Anon, Siliciumlegierungen und Stahlschmelzen, *Iron Age* 1930, 1385. — 42. J. Pomey mit P. Voulet, Beitrag zur Frage der Beständigkeit der Stähle gegen chem. Angriffe in der chemischen Industrie, *Chim. et Ind.* 23, 212 [1930]. — 43. B. Stoughton u. S. Greiner, Bemerkungen zum Schaubild Eisen-Silicium, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engs. Iron Steel Div.* 1930, 155. — 44. Tomio O Sato, Eine metallographische Untersuchung von Legierungen des Systems Eisen-Silicium-Kohlenstoff, *Techn. Rep. Tohoku Univ.* 9, 53 [1931]. [A. 52.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die Verwendbarkeit der Bromwasserpipette in der exakten chemischen Analyse.

Von Dr. GEORG R. SCHULTZE.

University of Minnesota, School of Chemistry, Division of physical Chemistry, Minneapolis.

(Eingeg. 20. April 1932.)

1. Im Rahmen einer Untersuchung über die Kondensation niederer Kohlenwasserstoffe durch elektrische Entladungen¹⁾ war es aufgefallen, daß Bromwasser die Analysenergebnisse mitunter beträchtlich verfälschte. Dies gab Veranlassung, den Fehlerquellen nachzugehen und nach Abhilfe zu suchen. Dementsprechend hat die vorliegende Arbeit einen doppelten Zweck: sie gibt Aufschluß über die Einschränkungen, denen die Bromwasserpipette ihrer Natur nach unterliegt, und sie zeigt, daß sich wegen der leichten Oxydierbarkeit der Olefine eine exakte Analysenmethode auf die Verwendung von Permanganat begründen läßt, die praktisch frei von den Beschränkungen der Bromwasserpipette ist.

Mittlerweile ist in einer kurzen Notiz auch von anderer Seite ein Teil unserer Erfahrungen bestätigt worden²⁾.

2. Die Paraffine bis Butan³⁾, die Olefine bis Butylen, sowie Acetylen wurden durch vielmalige Destillation bei tiefen Temperaturen unter Luftausschluß rein hergestellt⁴⁾. Luft, Bombensauerstoff und Bombenstickstoff kamen nach dem Durchleiten durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle unmittelbar zur Verwendung. Sämtliche Gase wurden in 3-l-Kugeln aufbewahrt.

Alle Analysen sind in acht gleichartigen Hempelschen 2-Kugel-Pipetten (Pyrexglas, Inhalt jeder Kugel

200 cm³) ausgeführt. Das Bromwasser war 1%ig, die neutrale Lösung von Kaliumpermanganat 3%ig. Für jeden einzelnen Versuch wurde neue Stammlösung verwandt. Die Gasproben wurden in einer Ramsay-Pipette (Genauigkeit $\pm 0,2$ cm³) über Quecksilber abgemessen. Für die Zeit des Versuches blieben sie in einem Wasserthermostaten (Genauigkeit $\pm 0,1^\circ$). Nach dem Versuche wurden die Gase in denselben Zeitabständen und in der gleichen Reihenfolge über Quecksilber getrocknet⁵⁾, erneut gemessen und gegebenenfalls wieder in die Pipetten gefüllt. Jede Messung wurde an zwei Punkten der Ramsay-Pipette ausgeführt, um Irrtümer auszuschließen. Tote Räume waren sorgfältigst mit Quecksilber aufgefüllt.

3. Gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Versuchsreihen 1 bis 3 in Tabelle 1 zeigen im wesentlichen Übereinstimmung für die Bromwasserpipette und die Permanganatpipette. Butan reagiert indessen selbst unter 25° schon merklich mit Brom⁶⁾.

Die Tabelle zeigt:

a) Die Meßgenauigkeit ist unter den obwaltenden Bedingungen etwa 1%. Der Fehler liegt hauptsächlich in der Löslichkeit der Gase.

b) Methan und in beschränkterem Maße Äthan werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen.

c) Während in der Bromwasserpipette deutlich eine thermische Bromierung (Temperaturkoeffizient für Propan rund 3, für Butan 2,7) von Propan und Butan stattfindet, liefert die Permanganatpipette selbst für erhöhte Temperaturen noch recht gute Werte.

Die Bromwasserpipette wird selbst bei Ausschluß von Tageslicht fehlerhaft an warmen Sommertagen, sofern Gasgemische analysiert werden, die höhere Homologe des Methans enthalten.

⁵⁾ Dazu diente festes KOH, das an die Wände einer besonderen Trockenpipette geschmolzen war.

⁶⁾ Man könnte gegen Tabelle 1 einwenden, daß Gasgemische niemals so lange der Einwirkung der Flüssigkeit ausgesetzt sind. Dagegen ist zu sagen, daß gerade auf die ersten Minuten der Hauptanteil des „Verlustes“ entfällt. Die langen Zeiten bringen unsere Schlußfolgerungen nur klarer heraus. Bleiben Analysen gemische etwa über Nacht in der Pipette, so entstehen nicht zu vernachlässigende Fehler.

¹⁾ Vgl. z. B. S. C. Lind u. G. R. Schultze, *Journ. Amer. chem. Soc.* 53, 3355 [1931]; *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 59, 167 [1931].

²⁾ J. L. Oberseider u. J. H. Boyd, Jr., *Ind. Engin. Chem. Anal. Ed.* 3, 123 [1931]. Vgl. Egloff, Schaad & Lowry, *Chem. Rev.* 8, 1 [1931].

³⁾ Butan enthielt etwa 25% Isobutan. Sonst war es rein.

⁴⁾ Als Beweis für die Reinheit dienten: a) Katalytische Hydrierung. Diese wurde an hochaktivem, palladisiertem Silicagel nach Morris und Reyerson (*Journ. physical Chem.* 31, 1220 [1927]) durchgeführt. Es gelang, die Methode zu einem schnellen, sehr genauen analytischen Verfahren auszubilden. Versuche, die Hydrierung mit demselben Grad von Genauigkeit an dem häufig benutzten Kupferkatalysator, etwa nach Lind, Bardwell und Perry (*Journ. Amer. chem. Soc.* 48, 1557 [1926]), auszuführen, waren minder erfolgreich. — b) Totalverbrennung. Vgl. G. R. Schultze, *Ztschr. analyt. Chem.* 84, 14 [1931]. — c) Dampfdruckmessung. Unsere Werte stimmten am besten mit den Messungen Stocks (Landolt-Börnstein-Tab.) und Burrells und Robertsons Bureau of Mines Techn. Paper 142 [1916]) überein.

Tabelle 1.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe. Einfluß der Wärme. Zeitweilig geschüttelt.

1. Versuchsreihe. Etwa 15 h. 21°.

Gas	KMnO ₄		Br ₂	
	cm ³	% Verlust	cm ³	% Verlust
CH ₄	61,9	2,2	61,1	2,9
C ₂ H ₆	62,3	1,7	63,3	2,4

2. Versuchsreihe. 15 h. 25°.

C ₃ H ₈	61,3	1,1	63,3	2,1
C ₄ H ₁₀	60,2	2,0	60,0	5,5

3. Versuchsreihe. 15 h. 25°.

CH ₄	59,8	1,4	62,4	1,8
C ₂ H ₆	62,4	1,8	63,7	1,8
C ₃ H ₈	63,5	1,2	60,9	1,4
C ₄ H ₁₀	59,2	3,3	60,8	5,4

4. Versuchsreihe. 15 h. 35°. Vor Rückmessung abgekühlt.

CH ₄	62,1	1,3	64,5	1,7
C ₂ H ₆	61,1	1,1	60,0	2,0
C ₃ H ₈	60,6	2,0	60,4	5,6
C ₄ H ₁₀	63,3	2,5	59,3	10,6

5. Versuchsreihe. 10 h. 46°. Vor Rückmessung abgekühlt.

CH ₄	62,9	1,4	63,9	2,1
C ₂ H ₆	63,1	1,1	59,7	2,0
C ₃ H ₈	60,2	1,8	61,6	11,0
C ₄ H ₁₀	59,1	2,9	64,7	21,6

Der Einfluß des Lichtes wurde sodann untersucht. Tabelle 2 gibt die Daten. Während die KMnO₄-Pipette keine wesentlichen Veränderungen gegenüber Tabelle 1 aufweist, ist der Einfluß des Lichtes auf die Bromwasserpipette sehr beträchtlich. Das Methan zeigt auch hier wieder seine große Beständigkeit. Aber schon Äthan reagiert mit Bromwasser, Propan und Butan in noch weiter steigendem Maße⁷⁾.

Tabelle 2.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe. Einfluß des Lichtes. 4 h direktes Sonnenlicht. 23°. Zeitweilig geschüttelt. Vor der zweiten Rückmessung 36 h im Dunkeln belassen.

Gas	KMnO ₄		Br ₂	
	cm ³	% Verlust	cm ³	% Verlust
CH ₄	63,5	1,5	61,0	2,1
C ₂ H ₆	66,2	1,8	62,5	2,1
		2,9		16,9
C ₃ H ₈	61,7	3,3	63,3	27,9
		5,0		32,5
C ₄ H ₁₀	63,6	2,1	64,3	35,5
		4,7		39,3

Die Bildung von Bromsubstitutionsprodukten wurde augenscheinlich in Form kleiner Tröpfchen, die an der Oberfläche schwammen und beim Schütteln zu Boden fielen. Sie verschwanden nach einiger Zeit wieder, wohl durch Hydrolyse unter HBr-Bildung. Die Gase, die darauf in den gleichen Pipetten weitere 36 Stunden der Einwirkung der Flüssigkeiten ausgesetzt waren, zeigen ein normales Fortschreiten der Dunkelreaktion an, wie es nach den Versuchen der Tabelle 1 zu erwarten stand.

4. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aus Platzmangel wird von einer tabellarischen Wiedergabe der Versuche Abstand genommen, zumal weiter unten noch (5) über Gasgemische, die ungesättigte Verbindungen enthalten, berichtet wird. Nur die Ergebnisse seien wiedergegeben:

7) Das kontinuierliche Anwachsen der Reaktionsfähigkeit der Paraffine gegenüber Brom ist eines der interessantesten Ergebnisse dieser Untersuchung. Leider ist eine Abschätzung der Quantenausbeute angesichts der Mannigfaltigkeit des chemisch wirksamen Lichtes nicht möglich. Eine exakte Messung der Quantenausbeute soll baldigst durchgeführt werden.

a) Die KMnO₄-Pipette absorbiert langsamer als die Bromwasserpipette. Butylen wird in beiden Pipetten langsamer umgesetzt als Äthylen und Propylen. Die Unterschiede zwischen Äthylen und Propylen selbst sind nicht so ausgesprochen⁸⁾.

b) Die zur Absorption benötigte Zeit ist erwartungsgemäß abhängig von der Intensität des Schüttelns, und zwar besonders stark bei der Bromwasserpipette. Wurde nur zeitweilig geschüttelt, so ließ sich Propylen mit KMnO₄ schneller absorbieren als mit Bromwasser. Als ein Grund dafür wurde erkannt, daß die gebildete Bromverbindung in Form kleiner Tröpfchen an der Oberfläche der Lösung festgehalten wird, um erst beim Schütteln niederzufallen. Weiterhin verarmt die Grenzschicht und damit die Gasphase leicht an Brom. Häufiges Schütteln, am besten in einer Schüttelmaschine, ist also unerlässlich nötig. Zur vollständigen Absorption genügen bei beständigem Schütteln mit Sicherheit 40 bis 45 min für die KMnO₄-Pipette, gegenüber 10 bis 15 min für die Bromwasserpipette. Zeiten von 3 bis 5 min, wie man sie in der Literatur findet, sind für die Absorption mit 1%igem Bromwasser allenfalls beim Äthylen zulässig.

c) Die Absorption ist für KMnO₄ genau so vollständig wie für Bromwasser⁹⁾. In beiden Fällen geht indessen die Reaktionsgeschwindigkeit schließlich sehr zurück. Hochprozentige Olefingasmische (>90%) sollten deshalb mit Luft oder besser reinem Stickstoff verdünnt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch eine selbst beträchtliche Verdünnung nicht wesentlich herabgesetzt, ist also weniger von der Konzentration der reagierenden Komponenten als von der Oberfläche der Berührungsschicht abhängig.

d) Bei Verwendung von Sauerstoff zur Verdünnung wurde festgestellt, daß stets 1 bis 3 cm³ Sauerstoff mit-samt dem Kohlenwasserstoff verschwanden, und zwar nur in der Bromwasserpipette. Da auch bei vorherigem Sättigen der Lösung mit O₂ der Effekt nicht verschwand, wurde auf Nebenreaktionen geschlossen. Zwei Möglichkeiten schienen prinzipiell gegeben: Bildung eines bisher unbekannten Peroxyds, wie es von S. Lenher¹⁰⁾ mittlerweile tatsächlich für höhere Temperaturen gefunden worden ist, oder brom-sensibilisierte Bildung von CO₂ und Wasser, die beide von der wässrigen Lösung aufgenommen würden. Während sich für die erstere Annahme bei Zimmertemperatur keine Anhaltspunkte ergaben, konnte die brom-sensibilisierte Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe tatsächlich am Äthylen bewiesen werden. Es ist hierüber mittlerweile berichtet worden¹¹⁾. Diese interessante Reaktion tritt indessen in Gegenwart von N₂-verdünntem Sauerstoff stark in den Hintergrund, so daß Luft als Verdünnungsgas die Ergebnisse nicht merklich beeinträchtigt.

⁸⁾ Die Angaben der Literatur hierüber schwanken. Vgl. H. Suida und A. Wesely, Ztschr. analyt. Chem. 64, 143 [1924]; Plotnikow, Lehrb. d. Photochemie 1920, 245; H. S. Davis, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2769 [1928], u. Ind. Engin. Chem. 20, 1055 [1928]; ferner A. W. Francis, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 665 [1926]. Die Verschiedenheit der Methoden scheint die Unterschiede wenigstens teilweise zu bedingen. Das Problem der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten scheint demnach weitere Untersuchungen zu rechtfertigen.

⁹⁾ Vgl. Cl. Winkler, Ztschr. analyt. Chem. 1889, 282. Dagegen: Haber u. Oechelhauser, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2700 [1896]. Vgl. auch Journ. Gasbel. u. Wasservers. 39, 804 [1896]; 42, 697 [1899]; 43, 347 [1900] und P. Fritsche, ebenda 45, 281 [1902].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2420 [1931].

¹¹⁾ G. R. Schultze, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3561 [1931].

e) Auch Acetylen wird von KMnO_4 rasch absorbiert; die Reaktion verläuft wesentlich schneller als die Bromierung des Gases. Dies ist von Wichtigkeit im Hinblick auf Willstätters Methode der Acetylenbestimmung¹²⁾.

5. Gasgemische von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Aus der großen Reihe von Versuchen seien nur drei mitgeteilt, die das Wesentliche zeigen.

Tabelle 3.

Geringer Olefingehalt: 2,4%. Gemisch von 82,3 cm³ C_2H_6 plus 74,1 cm³ C_3H_8 plus 3,9 cm³ C_2H_4 . 25°. Dunkelheit.

Zeit (min)	KMnO_4		Br_2	
	cm ³	% Verlust	cm ³	% Verlust
60	83,7	5,5	75,5	5,3
120		5,5		6,8

Tabelle 4.

Mittlerer Olefingehalt: 35,6%. Gemisch von 45,5 cm³ C_4H_{10} plus 115,5 cm³ C_2H_6 plus 5,5 cm³ C_2H_4 plus 83,3 cm³ C_3H_8 . 32°. Diffuses Tageslicht.

Zeit (min)	KMnO_4		Br_2	
	cm ³	% Verlust	cm ³	% Verlust
65	59,5	36,6	55,6	40,1
500		37,4		52,7

Tabelle 5.

Hocher Olefingehalt: 88,3%. Gemisch von 154,7 cm³ C_3H_6 plus 20,5 cm³ C_3H_8 . 25°. Dunkelheit.

Zeit (min)	KMnO_4		Br_2	
	cm ³	% Verlust	cm ³	% Verlust
10	75,5	87,2	99,8	84,3
60		89,2		89,6
1140		89,6		90,0

Aus den Tabellen 3 bis 5 geht hervor:

a) Nach unseren Versuchen ist man nicht berechtigt, einen Genauigkeitsgrad von möglicherweise hundertstel von Prozent in Anspruch zu nehmen. Dunkelreaktion und Löslichkeit bedingen Fehler, die weit größer sind. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sagt jedenfalls nichts über den absoluten Fehler aus.

b) Eine Korrektur von 2% für weniger und von 1% für mehr als 10% ungesättigter Verbindungen wird das Ergebnis den tatsächlichen Verhältnissen meistens nahe bringen, zumal wenn das Gemisch höhere Paraffine enthält.

c) Unsere Versuche haben wiederholt gezeigt, daß es bei Anwesenheit höherer Verbindungen sicherer ist, die längere Zeit der Absorption mit der KMnO_4 -Pipette in Kauf zu nehmen, als sich dem Zufall einer richtig gewählten Zeit für Bromwasser anzuvertrauen.

6. Das Ergebnis gliedert sich entsprechend der doppelten Zielsetzung von Abschnitt 1 in zwei Teile:

1. Soll die Bromwasserpipette zur Analyse verwandt werden, so sind folgende Punkte zu beachten:

¹²⁾ Nach seinen Angaben stört C_2H_2 bei der Titration von Ferrosalz mit Permanganat nicht; Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 939 [1920].

a) Beschränkung der Zeit der Absorption auf ein Minimum;

b) Vermeidung der Einstrahlung direkten Lichtes;

c) Vermeidung von Temperaturen über 25°;

d) Herabminderung des Kontaktes zwischen Bromwasser und dem Sperrquecksilber¹³⁾.

2. Eine Gegenüberstellung zeigt Vorteile und Nachteile beider Pipetten:

a) Die Verwendung der Bromwasserpipette verbietet sich im Lichte und wird bedenklich bei Temperaturen über 25° (an warmen Sommertagen);

b) Praktisch frei von den Einschränkungen der Bromwasserpipette (Zeit, Licht, Wärme) ist die KMnO_4 -Pipette. Sie erweist sich der ersteren überlegen in der Analyse höherer Kohlenwasserstoffe;

c) Die KMnO_4 -Pipette bietet in der Abscheidung eines sichtbaren Niederschlages einen sicheren Beweis für die Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe;

d) Brom wirkt zumeist schneller als Permanganat. Demgegenüber ist man bei der Verwendung der KMnO_4 -Pipette an nicht zu enge Zeitgrenzen gebunden;

e) Die Undurchsichtigkeit der KMnO_4 -Lösung bedeutet einen Nachteil gegenüber Bromwasser, insbesondere wegen der Leichtigkeit, mit der Lösung beim Rückmessen in die Trockenpipette gelangt¹⁴⁾;

f) In der Analyse hochprozentiger Olefingasmische ist die Verdünnung durch Sauerstoff zu vermeiden, falls Bromwasser zur Verwendung kommt. Solche Einschränkungen liegen für KMnO_4 nicht vor;

g) Die KMnO_4 -Pipette beseitigt einen recht störenden Übelstand der Bromwasserpipette: das Undichtwerden von gefetteten Hähnen, bedingt durch die Aggressivität des Broms, fällt fort;

h) Der Hauptvorteil der Bromwasserpipette liegt in der Schnelligkeit der Bestimmung. Will man um dieses Vorteiles willen Brom verwenden, so sollte man für alle exakteren Analysen die Nachteile der direkten Bromierung mit viel überschüssigem Brom dadurch umgehen, daß man Bromid-Bromatlösung verwendet, aus der man einen geringen Überschuß an Brom (schwache Gelbfärbung) allmählich in Freiheit setzt¹⁵⁾.

Ich habe dem Direktor des Institutes, Herrn Dr. S. C. Lind, meinen wärmsten Dank auszusprechen für die freundliche Überlassung der zu dieser Arbeit benötigten Mittel. [A. 38.]

¹³⁾ Aus Platzmangel kann im Rahmen dieser Arbeit nicht über die katalytische Zersetzbarkeit von Bromwasser berichtet werden. Sie kann eine weitere (geringe) Fehlerhaftigkeit der Bromwasserpipette bedingen, da gerade Hg-Salze die Zersetzung von Bromwasser unter O_2 -Entwicklung relativ stark katalysieren.

¹⁴⁾ Über die Konstruktion eines geeigneten Hahnes, der dieser Tatsache Rechnung trägt, siehe B. of Standards Research Paper Nr. 266, 128 [1931].

¹⁵⁾ Vgl. etwa: H. S. Davis, Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. 3, 108 [1931].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung.

Berlin-Dahlem, 24. Juni 1932.

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer.

Prof. Dr. E. Schmid: „Über die plastische Verformung von α -Eisenkristallen.“ (Gemeinsam mit W. Fahrenhorst.) Eisenkristalle, die durch Rekristallisation hergestellt waren, wurden zunächst bei -185°C auf ihre mechanischen Eigen-

schaften untersucht. Beim Zugversuch tritt unter starkem Knacken Zwillingsbildung nach der (112)-Fläche ein. Der Bruch der Kristalle erfolgt durch Spalten parallel einer Würfelfläche. Bei Zimmertemperatur waren die Kristalle dehnbar. Der hier auftretende Verformungsmechanismus ist schon verschiedentlich untersucht worden. Stets hatte sich die Raumdiagonale als Translationsrichtung ergeben. Über die Natur der Translationsfläche bestand dagegen keine Übereinstimmung der Befunde. Bemerkenswert ist vor allem die Arbeit von Taylor und Elam, nach der jede die Raumdiagonale enthaltende Kristallfläche translationsfähig sein soll („banale“ Gleitfläche). Die