

Gesteinsoberfläche und Emulsion besser zum Ausdruck zu bringen. Die Größe der Brechbarkeit hängt dabei von folgenden Faktoren ab:

1. soweit das Gestein in Frage kommt,
  - a) von dem Adsorptionsvermögen des betreffenden Gesteins gegenüber dem Alkali der Emulsion,
  - b) von der wirksamen Oberfläche;
2. soweit die Emulsion in Frage kommt,
  - a) von dem Alkali- und Emulgorgehalt der Emulsion,
  - b) von der Empfindlichkeit des Emulgors gegenüber Alkalientzug,
  - c) von der Asphaltkonzentration der Emulsion,
  - d) von dem Erweichungspunkt und der Teilchengröße des emulgierten Asphalts.

Von den in einem emulgierenden System einer Emulsion vorhandenen Komponenten kommt dem hydrolytisch ungespaltenen Anteil die eigentliche emulgierende Wirkung zu.

#### Literatur.

- (1) *Wilhelmi*, Asphalt und Teer, Straßenbautechnik 1932, S. 10. — (2) *Weber u. Bechler*, ebenda 1932, Heft 3—9. — (3) *Thron*, ebenda 1932, S. 493. — (4) *Ilalo Vandone*, ebenda 1932, S. 863, Referat. — (5) *Weber*, ebenda 1933, S. 104 u. 520. — (6) *Geißler*, ebenda 1933, S. 593. — (7) *Wallther*, ebenda S. 698. — (8) *Klinkmann*, ebenda 1933, S. 893. — (9) *Thron*, ebenda 1934, S. 6. — (10) *Geißler*, Bitumen 1932, S. 66. — (11) *Kell*, ebenda 1933, S. 11. — (12) *Caroselli*, ebenda 1933, S. 106. — (13) *Hübner*, Straßenbau 23, S. 279. — (14) *Schulz*, Tögl. Berichte der Petrol.-Ind. vom 28. 5. 1932. [A. 18.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Zur Kenntnis der Bestimmung des Methylalkohols.

Von Dr. WILLIBALD ENDER.

(Eingeg. 21. Februar 1934.)

(Mitteilung aus dem Holzforschungsinstitut der Forstlichen Hochschule, Eberswalde.)

Die Bestimmung des Methylalkohols in reinen Lösungen kann verhältnismäßig einfach und genau durchgeführt werden<sup>1)</sup>. Liegen dagegen Gemische von Methylalkohol und anderen organischen Substanzen vor, so stößt man, trotz der sehr großen Zahl von Vorschriften und Methoden, die bisher vorgeschlagen wurden, bei der quantitativen Bestimmung oft auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Umständlichkeit und Unzuverlässigkeit vieler dieser Vorschriften veranlaßten *Fischer* und *Schmidt*<sup>2)</sup>, die für die Alkohole typische Eigenschaft der großen Bildungs- und Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Nitrite zur quantitativen Bestimmung der Alkohole — besonders des Methyl- und Äthylalkohols — nutzbar zu machen. Die leichte Bildung von Methylnitrit aus salpetriger Säure und Methylalkohol, seine Flüchtigkeit und seine große Verseifungsgeschwindigkeit wurden schon früher zur quantitativen Trennung der salpetrigen Säure von der Salpetersäure benutzt<sup>3)</sup>.

Prinzip der Methode: „Wird zu einer, auch der verdünntesten, methylalkoholischen Lösung Natriumnitrit zugeben und angesäuert, so bildet sich fast momentan Methylnitrit, welches infolge seines niedrigen Siedepunktes ( $-12^{\circ}$ ) und seiner Unlöslichkeit in wäßriger Lösung aus der Reaktionsflüssigkeit entweicht. Es kann durch eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung momentan zu Methylalkohol und salpetriger Säure verseift werden, welche letztere eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt, das in der üblichen Weise mit Natriumthiosulfat titriert wird.“

Methylalkohol kann auch in Gegenwart von Benzin, Benzol, Äther, Phenol, Pyridin, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Glycerin, Zucker, Furfurol und anderen Stoffen genau und zuverlässig bestimmt werden. Bei einer Nachprüfung des Verfahrens konnten diese Angaben bestätigt werden (s. Zahlentafel).

Beim Arbeiten mit der von *Fischer* und *Schmidt* angegebenen Apparatur stellte sich jedoch heraus, daß die Zuverlässigkeit der Bestimmung noch zu stark von einigen Faktoren, wie z. B. Strömungsgeschwindigkeit der Kohlensäure, Form der Absorptionsgefäße, Reaktionsdauer usw., abhängt. Aus diesen Gründen ist ein sehr

sorgfältiges Einarbeiten nötig, um gute Werte zu erhalten. Es wurde daher versucht, die Reaktions- und Absorptionsgefäße weiter zu entwickeln, um ihre Wirksamkeit zu erhöhen.

Das gasförmige Methylnitrit ist in wäßrigen Lösungen fast unlöslich, und damit ist seine Konzentration im Reaktionsgemisch gering. Andererseits ist seine Bildungsgeschwindigkeit sehr groß<sup>4)</sup>. Die Ausbeute an Methylnitrit in einer bestimmten Zeit kann daher erhöht und damit die Dauer der Bestimmung abgekürzt werden, wenn das Methylnitrit möglichst schnell aus der Reaktionsflüssigkeit in den Gasraum übergeführt wird. Die durch das Reaktionsgemisch gedrückte Gasmenge ( $\text{CO}_2$ ) muß deshalb eine möglichst große Oberfläche haben, und die Gasgeschwindigkeit muß groß sein. Aus diesem Grunde wurde in das Entwicklungsgefäß eine Glasfritte eingebaut und statt der Kugelrohre für Wasch- und Absorptionsgefäße wurden ebenfalls Gefäße mit Glasfritten benutzt, damit bei der größeren Gasgeschwindigkeit noch eine quantitative Absorption möglich ist.

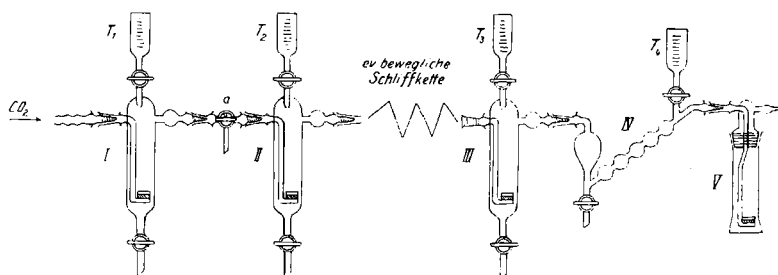


Abb. 1.

Es genügt ein Waschgefäß für die Natriumbicarbonatlösung, die die Aufgabe hat, die von dem Kohlensäurestrom mitgerissenen nitrosen Gase zu absorbieren, und ein Absorptionsgefäß für die Kaliumjodidlösung. Hinter das letztere kann zur Kontrolle bei größerer Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes noch ein zweites Absorptionsgefäß mit Kaliumjodidlösung (z. B. Kugelrohr mit 3—5 Kugeln) geschaltet werden. Um eine Belästigung durch Stickoxyde zu vermeiden, werden die austretenden Gase schließlich noch durch eine Waschflasche mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung geleitet. Ist die Apparatur einmal zusammengestellt, so können beliebig viel Analysen hintereinander ausgeführt werden, ohne daß die

<sup>1)</sup> *Blank u. Finkenheimer*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 1326 [1906]; vgl. ferner *Houben*, Methoden der organ. Chem., Leipzig 1925, 3. Auflage, S. 222.

<sup>2)</sup> *W. M. Fischer u. A. Schmidt*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 693 [1924] und ebenda 59, 679 [1926].

<sup>3)</sup> *Fischer u. Steinbach*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 78, 134 [1912] und *Fischer u. Schmidt*, ebenda 179, 332 [1929].

<sup>4)</sup> *A. v. Baeyer u. V. Villiger*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 755 [1901]; vgl. ferner *W. M. Fischer*, Pharmaz. Zentralhalle 65, 61.

Apparatur zerlegt zu werden braucht; nur hinter dem ersten Kaliumjodidgefäß muß man nach Beendigung der Analyse den Schliff öffnen, um die Jodlösung bequem herauspülen zu können. Die Dauer einer Bestimmung beträgt einschließlich der Zeit für Reinigen, Einfüllen, Ausspülen und Titrieren insgesamt 2–3 h.

#### Ausführung der Bestimmung.

Man füllt zunächst Gefäß II mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung, Gefäß III mit 3–4 g Kaliumjodid und 10%iger Salzsäure, Kontrollgefäß IV mit einigen Körnchen Kaliumjodid und verdünnter Salzsäure und die Waschflasche V mit Kaliumpermanganatlösung und einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure. Nun wird während 15 min ein lebhafter Kohlensäurestrom durch die Apparatur geschickt; dann wird der  $\text{CO}_2$ -Strom abgestellt, und in das Entwicklungsgefäß I werden die Methylalkohollösung, 10 cm<sup>3</sup> gesättigte Natriumnitritlösung und 25 cm<sup>3</sup> 25%ige Essigsäure eingefüllt.

Da im Entwicklungsgefäß ein gewisser durch die Wassersäulen der Absorptionsgefäße und die Widerstände in den Glasfritten bedingter Überdruck herrscht, ist ein Einfüllen von Flüssigkeit durch den Trichter T 1 nicht ohne weiteres möglich. Deshalb ist zwischen Gefäß I und II ein Dreiwegehahn eingeschaltet. Durch häufiges Öffnen des Hahnes läßt man die durch die eingefüllte Lösung verdrängte Kohlensäure entweichen, wobei man aber darauf zu achten hat, daß der rechts vom Hahn befindliche Teil der Apparatur abgeschlossen bleibt, bis der  $\text{CO}_2$ -Strom wieder eingeschaltet wird.

Die Genauigkeit der Bestimmung ist bei dieser Apparatur in ziemlich weiten Grenzen unabhängig von der Geschwindigkeit des  $\text{CO}_2$ -Stromes. Am günstigsten sind Geschwindigkeiten von 3 bis 10 l/h. Bei einer mittleren Geschwindigkeit von 100 cm<sup>3</sup>/min bzw. 6 l/h wird nach 1 h die Flüssigkeit aus dem Entwicklungsgefäß abgelassen. Man läßt noch weitere 15 min  $\text{CO}_2$  durch den Apparat gehen und titriert dann die Jodlösung mit  $\frac{1}{10}$  Natriumthiosulfat. Für technische Analysen, für die eine peinliche Genauigkeit nicht erforderlich ist, genügt bei lebhaftem Gasstrom  $\frac{1}{2}$  h für die Reaktion vollkommen.

Besonders bei stark verdünnten und mit anderen organischen Substanzen (außer den niedrigen aliphatischen Alkoholen) verunreinigten Lösungen, wie sie z. B. in tierischen und pflanzlichen Lösungen, in Produkten der Holzdestillation und anderen technischen Prozessen vorkommen, erreicht außer der ziemlich teuren und auch nicht in allen Fällen anwendbaren Methode nach Zeisel keine andere der bekannten Bestimmungsmethoden die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der oben angeführten Vorschrift. Es ist in den meisten Fällen gar nicht nötig, durch Destillation eine Anreicherung oder teilweise Reinigung der Lösungen bewirken zu wollen. Selbst bei stark verdünnten Lösungen, z. B. bei 0,5–0,01%igen Lösungen, ist die Bestimmung noch genau. Weniger als 10 mg bestimmen zu wollen, ist nicht ratsam, es sei denn, daß man die gesamte Apparatur wesentlich kleiner dimensioniert und auch den Kohlensäurestrom entsprechend reduziert.

In der folgenden Zahlentafel sind einige Analysen verdünnter Methylalkohollösungen angeführt:

| g Methylalkohol<br>angewandt            | % Methylalkohol<br>gefunden           | Maximale<br>Fehler<br>% |
|---|---------------------------------------|-------------------------|
| 0,0975 (in reiner Lösung)               | 99,97 (Mittelw. von<br>3 Bestimmgg.)  | +0,85; –0,80            |
| 0,0998 (in reiner Lösung)               | 100,04 (Mittelw. von<br>3 Bestimmgg.) | +0,62; –0,47            |
| 0,2434 (in reiner Lösung)               | 100,43 (Mittelw. von<br>2 Bestimmgg.) | +1,09; –0,23            |
| 0,1274 (mit Aceton ver-<br>unreinigt)   | 100,99                                | +0,99                   |
| 0,1274 (mit Furfurol ver-<br>unreinigt) | 99,69                                 | –0,31                   |
| 0,1274*) (sehr stark ver-<br>unreinigt) | 101,96                                | +1,96                   |

\*) s. oben Text.

[A. 30.]

## Zur analytischen Chemie des Tantals und des Niobs\*).

Von Dipl.-Ing. Dr. techn. VICTOR SCHWARZ, Hamburg.

(Eingeg. 28. September 1933.)

Die Untersuchungen, die sich mit den chemisch-analytischen Eigenschaften dieser beiden Elemente bisher befaßten, müssen immer zusammen besprochen werden, weil Tantal und Niob in der Natur fast immer zusammen vorkommen und so ähnliche Eigenschaften besitzen, daß es sehr lange gedauert hat, bis man diese seltenen Metalle in reinem Zustande isolieren konnte.

Nachbarn des Niobs im Periodischen System sind Zirkon und Molybdän, des Tantals Wolfram und Hafnium. Antimon und Wismut sind in der 5. Hauptgruppe die dem Niob und Tantal entsprechenden Elemente. Spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt und Duktilität von Vanadin, Niob und Tantal nehmen mit steigendem Atomgewicht zu. So ist z. B. Vanadin hämmerbar, Niob kann man zu Band walzen, während Tantal zu Drähten von 0,03 mm Durchmesser gezogen werden kann.

Während das Vanadin mehrere Verbindungen niederer Oxydationsstufen und zwar die 4-, 3-, 2- und 1-wertige Stufe liefert, sind vom Niob keine dem  $\text{V}_2\text{O}_5$  entsprechenden Verbindungen bekannt. Auch scheint die Neigung der Salze dieser drei Elemente zur Hydrolyse ebenfalls mit steigendem Atomgewicht zuzunehmen. Werden die stark sauren Lösungen des 5-wertigen Niobs mit Zink reduziert, so entstehen olivgrüne Lösungen der dreiwertigen Stufe, von welcher bisher aber nur  $\text{NbCl}_3$  mit Sicherheit bekannt ist. Dagegen sind vom Tantal

keine Verbindungen der dreiwertigen Stufe bekannt, und auch die fünfwertigen Tantalverbindungen werden durch Zn nicht reduziert; bekannt ist nur das grauschwarze  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Da Niob in Tantal-Metall den Schmelzpunkt erniedrigt und die Elastizität und Walzbarkeit vermindert, ist eine quantitative Trennung erforderlich.

Die 1866 veröffentlichte Methode von *Marignac*<sup>1)</sup>, die noch heute angewendet wird, besteht in einem fraktionierten Auskristallisieren des Kaliumtantalfurids  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , während Nioboxyfluorkalium  $\text{K}_2\text{NbOF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der Mutterlauge gelöst bleibt. Aber man benötigt dazu viel Platingeräte, und das dreimalige Umkristallisieren erfordert viel Zeit. Alle übrigen Methoden konnten sich in der analytischen Praxis nicht durchsetzen.

1926 veröffentlichten *Powell* u. *Schoeller*<sup>2)</sup> eine Methode zur Tantal-Niob-Trennung mit Hilfe der hydrolytischen Spaltung der Tantal- bzw. Nioboxalsäure bei Gegenwart von Gerbsäure. Die Tantalexalsäure ist nur bei einer bestimmten Oxalsäurekonzentration beständig, so daß teilweise oder vollständige Neutralisation die Abscheidung der Tantalsäure zur Folge hat, wogegen die Nioboxalsäure viel beständiger ist. Gerbsäure begünstigt diese Spaltung der Tantalexalsäure in kochender schwach saurer Lösung, wobei nicht die weiße Tantalsäure, sondern der schwefelgelbe Tantalgerbsäurekomplex ausfällt. Die Nioboxalsäure dagegen wird erst bei niedrigerem Säuregehalt der Lösung und höherer Gerbsäurekonzentration gespalten und fällt dann ebenfalls nicht als weiße Nioboxalsäure, sondern als zinnoberroter Niobgerbsäureadsorptionskomplex.

\*) Die Untersuchungen wurden seinerzeit auf Anregung Prof. Dr.-Ing. *Mosers* im Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien ausgeführt.

<sup>1)</sup> *Marignac*, Ann. chim. Phys. (4) 63 [1866].

<sup>2)</sup> *Powell* u. *Schoeller*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 151, 221.