

verbrauchen, mehr als 5 Tropfen der Jodlösung entfärbt; so ist das Bromsalz verdächtig. Es dürfte nicht notwendig sein, bei größerem Tropfenverbrauch den genauen Verbrauch an Jod titrimetrisch zu bestimmen, da solche Bromsalze für photographische Emulsionen besser nicht verwendet werden; auch dann, wenn sie eine erste praktische Erprobung vielleicht ganz gut bestehen. Es ist fraglos, daß gut bereitete, reine Bromsalze nur verschwindend geringe Mengen Jod verbrauchen.

Es ist bekannt, daß die Empfindlichkeit der Jodstärkeblaufärbung an die Anwesenheit von löslichem Jodsalz gebunden ist. Es ist deshalb zweckmäßig, bei der vorliegenden geringen Konzentration der Jod-Jodkalium-Lösung deren Jodkaliumgehalt verhältnismäßig zu erhöhen. — Die Erhöhung der Empfindlichkeit ist klar erkennbar. Von einer  $\frac{n}{10}$  Jod-Jodkalium-Lösung nimmt man 10 cm<sup>3</sup>, gibt sie in eine 1-l-Meßflasche, die schon etwa 500 cm<sup>3</sup> reines Wasser enthält, und fügt zuerst 2 g reines Jodkalium und dann eine aus 2 g löslicher Stärke und etwa 100 cm<sup>3</sup>

kochendem Wasser bereitete Stärkelösung nach deren Abkühlung hinzu. Zuletzt füllt man auf 1000 cm<sup>3</sup> mit Wasser auf. Eine solche blaue Jodstärkelösung ist für den gedachten Zweck monatelang genügend haltbar.

Eine ähnliche Jodstärkelösung wurde früher in der photographischen Chemie hauptsächlich gerade dazu verwendet, um die Abwesenheit auch der geringsten Thiosulfat-spuren nachzuweisen. Die Formen, in denen das metallische Silber bei den damals gebrauchten Auskopierpapieren vorlag, waren ja viel empfindlicher gegen Schädigungen durch Thiosulfate und sonstige Schwefelverbindungen als das heutige, dagegen immer verhältnismäßig grobe Silberkorn der Entwicklungspapiere. Keines der heutigen Bilder hält die früher gebräuchliche Auswaschprobe mit Jodstärkelösung auch nur annähernd aus. Eine solche Jodstärkelösung ist auch heute noch im photographisch-chemischen Laboratorium vielseitig und nützlich verwendbar und deshalb sei ihre Verwendung in Erinnerung gebracht. [A. 70.]

## Bestimmung geringer Mengen Eisen in Quecksilber

Von Dr. R. KRAUS

Verein für chemische und metallurgische Produktion Werk Aussig a. d. Elbe, Tschechoslowakei

Eingeg. 12. April 1937

Auf dem gewöhnlichen analytischen Wege wird das Quecksilber in Salpetersäure gelöst, nach Verjagen der Salpetersäure mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Eisen im Filtrat nach Oxydation mit Brom entweder nach Fällung mit Ammoniak oder auf colorimetrischem Wege bestimmt. Für die laufende Betriebskontrolle ist dieses Verfahren zu langwierig. Zudem werden erhebliche H<sub>2</sub>S-Mengen verbraucht (theoret. 10 l auf 50 g Hg), und es fallen große Filtratvolumina an. Umgeht man das Auswaschen, indem man die Fällung in einem gemessenen Volumen und die Fe-Bestimmung in einem aliquoten Filtratteil vornimmt, so hat man den Nachteil in Kauf zu nehmen, daß nicht das ganze Eisen der Einwaage zur Analyse gelangt. Auch wird dabei vorausgesetzt, daß das gefällte Quecksilbersulfid keine adsorptiven Eigenschaften besitzt, die es befähigen würden, Eisen mitzureißen.

Wir haben deshalb folgende uns kürzer erscheinende Verfahren auf ihre Brauchbarkeit geprüft:

1. Die Destillation.
2. Die Extraktion mit Salzsäure.
3. Die fraktionierte Fällung des Eisens mit Ammoniak.

### 1. Die Destillation.

Man verdampft oder destilliert das Quecksilber in Porzellan- oder Glasapparaturen und bestimmt Fe im Rückstande. Wir haben uns an vielen Versuchen überzeugt, daß dieses Verfahren nur dann anwendbar ist, wenn das Quecksilber langsam abgedampft oder destilliert wird. Bei zu rascher Destillation besteht die Gefahr, daß Eisen mit den Quecksilberdämpfen mitgerissen wird. Deshalb ist die Bestimmung des Eisens zeitraubend, selbst dann, wenn man im Vakuum — z. B. unter Anwendung einer Ölvakuumpumpe — arbeitet<sup>1)</sup>.

### 2. Die Extraktion mit Salzsäure.

Quecksilber durch Extraktion mit Salzsäure eisenfrei zu machen, gelingt nicht ohne weiteres, auch nach dreimaliger Heißbehandlung mit Salzsäure enthält es noch Eisen. Möglicherweise würde eine entsprechend kräftige Rührung

<sup>1)</sup> Man könnte das Verfahren im Mikro- oder Halbmikromaßstabe ausarbeiten, doch ist damit noch nicht gesagt, daß die Methodik beschleunigt wird. Man vergesse nicht, daß die laufende Betriebskontrolle Reihenanalysen benötigt, bei welchen Operationen anzustreben sind, die keine dauernde Überwachung der Einzelprobe beanspruchen.

oder Zerteilung, welche das Quecksilber nicht nur in Bewegung hält, sondern auch dessen Oberfläche ständig erneuert, zur vollständigen Herauslösung des Eisens führen, doch haben wir diesen Weg, der uns in apparativer Hinsicht zu anspruchsvoll erschien, nicht weiter verfolgt. Dafür arbeiteten wir mittels der einfachen Salzsäureheißextraktion eine rasche orientierende Eisenbestimmung aus, welche wenigstens die Größenordnung des Fe-Gehaltes in den Grenzen von 0,001 bis 0,05 % Fe anzuzeigen vermag. Die Methode wurde so gestaltet, daß etwa 30 Proben von einem Analytiker gleichzeitig bewältigt werden konnten:

50 g Quecksilberprobe auf der Tarawaage in ein nicht zu enghalsiges 100-cm<sup>3</sup>-Kölbchen einwiegen ( $\pm 1$  g spielen keine Rolle), mit 50 cm<sup>3</sup> forensischer Salzsäure und 25 cm<sup>3</sup> Wasser übergießen, durchmischen und 2 h auf dem Wasserbade (evtl. bedeckt durch eine über den Hals des Kölbchens gestülpte breite Proberöhre) stehenlassen, dann Quecksilber nach Aufsetzen eines Glashahnes abtrennen. Hierzu wird ein Glashahn durch einen gut dichtenden Gummistopfen in den Kölbchenhals eingesetzt, das Kölbchen bei geschlossenem Hahn umgestürzt, geschüttelt, damit sich das Metall unten ansammelt, Hahn vorsichtig geöffnet und Quecksilber mit wenig Lösung vollständig abgelassen. Die Hg-Metall-freie Lösung im Kölbchen mit 10 cm<sup>3</sup> gesättigtem Bromwasser versetzen<sup>2)</sup>, auf dem Wasserbade 1 h erwärmen, Brom verkochen, Kölbchen kühlen, mit HCl 1:1 bis zur Marke auffüllen und in der Durchsicht mit Vergleichslösungen colorimetrieren.

#### Vergleichslösungen:

Von einer genau 1 g FeCl<sub>3</sub> pro Liter enthaltenden Lösung werden

- a) 0,5, b) 2,5, c) 5,0 und d) 25,0 cm<sup>3</sup>

in die 100-cm<sup>3</sup>-Kölbchen einpipettiert, je 50 cm<sup>3</sup> HCl konz. zugefügt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Durchschütteln erhält man schwach bis stark gelbe Lösungen, die

- a) 0,0005, b) 0,0025, c) 0,005 und d) 0,025 g Fe

in 100 cm<sup>3</sup> enthalten oder bei einer Einwaage von 50 g Quecksilber

- a) 0,001, b) 0,005, c) 0,01 und d) 0,05 % Fe

in der Probe anzeigen.

### 3. Die fraktionierte Fällung des Eisens mit Ammoniak.

Versetzt man eine Ferri- und Aluminiumsalz enthaltende Mercurisalz-Lösung (Chlorid, Nitrat) in der Kochhitze bei Gegenwart von genügend Ammonchlorid mit Ammoniak, so fallen zuerst Fe(OH)<sub>3</sub> und Al(OH)<sub>3</sub> und dann erst weiße Quecksilberverbindungen. Die Eisenfällung ist quantitativ, wenn kein Ferro- und Mercurosalz zugegen ist. Man kann auf diese Weise

<sup>2)</sup> Bromzusatz erst nach Abtrennung des Quecksilbers!

geringe Eisenmengen aus einer viel Quecksilber enthaltenden Lösung derart anreichern, daß eine viel Eisen neben wenig Quecksilber enthaltende Lösung anfällt, in der das Eisen entweder unmittelbar nach *Zimmermann-Reinhardt* titriert oder nach Abscheidung der geringen Quecksilbermengen als Sulfid in üblicher Weise colorimetrisch bestimmt werden kann.

In ein mit Uhrglas bedecktes  $\frac{3}{4}$ -l-Becherglas 50 g Quecksilber (0,5 g-Äquiv. Hg<sup>++</sup>) einwiegen, mit 50 cm<sup>3</sup> etwa 70 %iger HNO<sub>3</sub> (etwa 0,8 g-Äquiv.) kalt lösen — Lösedauer etwa  $\frac{1}{2}$  h —, 50 cm<sup>3</sup> konz. HCl (etwa 0,6 g-Äquiv.) zwecks Lösung von etwa vorhandenem metallischen Eisen zusetzen und das Ganze unter gelegentlichem Umschütteln etwa  $\frac{1}{4}$  h auf dem Wasserbade stehenlassen. Es entwickeln sich Stickoxyde, Nitrosylchlorid und Chlor, welche vor der Fällung mit NH<sub>3</sub> beseitigt werden müssen, da sonst Hg-Salz-Niederschläge auftreten, die vor dem Fe(OH)<sub>3</sub> ausfallen<sup>3)</sup>. Man gebe deshalb etwa 30 g festes Ammonchlorid (*Kahlbaum* pro analysi) (etwa 0,55 g-Äquiv.) hinzu, wobei die Stickoxydverbindungen (vor allem NOCl) beim weiteren Erhitzen unter N<sub>2</sub>-Entwicklung unschädlich gemacht werden; der nach dem HCl-Zusatz entstandene weiße Niederschlag geht jetzt beim Umschütteln in Lösung. Die klare Lösung  $\frac{1}{2}$ —1 h auf dem Wasserbade bedeckt stehenlassen (Gasentwicklung!); sie enthält nach dieser Zeit noch viel freies Chlor, welches vollständig entfernt werden muß. Hierzu setzt man der heißen Lösung unter dem Abzuge aus einem mit Hahn versehenen Kugelfritter tropfenweise und unter andauerndem Umschütteln (wie bei einer Titration) 50 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak<sup>4)</sup> (etwa 0,75 g-Äquiv.) zu (Dauer etwa 3 min). Bei zu raschem Zusatz Verluste durch Verspritzen! Die jetzt alkalische Lösung säuert man nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade mit 25 cm<sup>3</sup> konz. HCl (etwa 0,3 g-Äquiv.) an; nach dem Umschütteln entsteht wieder eine klare Lösung, deren Dämpfe mit Jodkalistärkepapier keine Reaktion auf freies Chlor mehr geben. Nun verdünne man mit heißem Wasser auf etwa 500 cm<sup>3</sup>.

(Würde man zur Beseitigung des freien Chlors Ammoniak erst nach der Verdünnung zusetzen, so liefe man Gefahr, Hg-Salz-Niederschläge zu erhalten, die beim nachfolgenden Säurezusatz nicht oder nur nach langem Kochen in Lösung gehen.)

Ist die Lösung farblos oder nur schwach gelb, d. h. sind nur sehr geringe Eisenmengen vorhanden, so werden 10 cm<sup>3</sup> einer 10 g KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O in 100 cm<sup>3</sup> enthaltenden Lösung zugegeben, damit das Eisen mit dem Al(OH)<sub>3</sub> abgeschieden werden kann. Jetzt erfolgt die Fällung mit konz. Ammoniak in der Siedehitze (Ammoniak aus einer Mensur dosieren, kräftig mit Glasstab rühren). Man wird mit etwa 20 cm<sup>3</sup> Ammoniak (0,3 g-Äquiv.) auskommen. Ist die Säure abgestumpft, so bildet sich ein schwerer, weißer Hg-Salz-Niederschlag, der sich rasch wieder löst (ist dies nicht der Fall, so füge man noch etwas Ammonchlorid hinzu). Nach weiterem NH<sub>3</sub>-Zusatz wird plötzlich Fe(OH)<sub>3</sub> (und Al(OH)<sub>3</sub>) ausfallen, das sich nicht mehr löst. Nun gibt man noch so viel NH<sub>3</sub> hinzu, bis auch etwas weißes Quecksilbersalz mitgefallen ist, kocht noch einmal kurz auf und läßt auf dem Wasserbade absetzen.

Ist zuviel Hg-Salz mitgefallen, so kann die Fällung nach HCl-Zusatz wiederholt werden. Der Hg-Salzniederschlag löst sich jedoch schon durch längeres Kochen, da die Lösung infolge NH<sub>3</sub>-Verlust sauer wird. Die Fe(OH)<sub>3</sub>-Fällung ist quantitativ, wenn das Filtrat einen pH-Wert von 3,6 besitzt. Er entspricht etwa dem Methylorangeumschlagspunkt.

Man filtriert möglichst heiß; das Filtrat darf durch Methylorange gelb oder gelbrot, keinesfalls rot gefärbt werden. Die Filtration verläuft jedoch am raschesten, wenn so viel Ammoniak angewandt wurde, daß das Filtrat gerade noch die gelbe Methylorangefarbe zeigt. Ist der größte Teil der Quecksilbersalzlösung abdekantiert, so verdünne man den Rest mit heißem Wasser, um Verkrustung des Filters infolge Salzausscheidung hintanzuhalten und wasche mit heißem Wasser bis fast zur Hg<sup>++</sup>-Freiheit. Nun setze man Trichter samt Filter wieder auf das ursprüngliche Becherglas, spüle den Niederschlag mit wenig heißer Salzsäure 1:1 vom Filter ab und wasche mit heißem Wasser bis zur HCl-Freiheit.

Man erhält 50—100 cm<sup>3</sup> Lösung, in welcher das Eisen entweder nach Reduktion mit SnCl<sub>2</sub> in der Hitze unmittelbar nach *Zimmermann-Reinhardt* titriert (1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  KMnO<sub>4</sub> = 0,0056 g Fe)<sup>5)</sup> oder nach Abscheidung der Restmenge Hg mit H<sub>2</sub>S nach *Lunge* colorimetrisch<sup>6)</sup> bestimmt werden kann. Für die Colorimetrierung ist die vollständige Trennung des Eisens vom Quecksilber nicht zu umgehen, da Hg<sup>++</sup>-Ion die Fe(CNS)<sub>3</sub>-Farbe stört. Man sättigt die HCl-saure Lösung der Hydroxyde in der Hitze mit H<sub>2</sub>S, filtriert vom HgS, wäscht mit heißem Wasser, oxydiert das Filtrat mit Brom, verkocht den Bromüberschuß, füllt auf ein möglichst kleines Volumen auf und entnimmt einen aliquoten Teil zur colorimetrischen Analyse.

Bei geringem Eisengehalt ist eine Blindprobe, welche die durch die Reagenzien eingeführte Eisenmenge anzeigt, unerlässlich. Über die Grenzen der Anwendbarkeit der beiden Verfahren vgl. die Tabelle.

Das Verfahren wurde an verschiedenen synthetischen Gemischen erprobt, die aus eisenfreiem, chemisch reinem Quecksilber und *Merckschem* Ferrum hydrogenio reductum pro analysi mit 97,7 % Fe oder einer Lösung mit 0,03 g Fe pro Liter hergestellt worden waren.

Gleichzeitig wurden eine Quecksilberprobe ohne Fe-Zusatz und eine Blindprobe ohne Quecksilber und Eisenzusatz, die lediglich den Eisengehalt der angewandten Reagenzien anzuzeigen hatte, mitanalysiert.

Die Tabelle zeigt, daß die angewandte Eisenmenge in allen Fällen innerhalb einer praktisch unwesentlichen Fehlerstreuung wiedergefunden wurde, d. h., daß während des Arbeitsganges kein Eisen verlorengeht. Bei der Titration nach *Zimmermann-Reinhardt* wurde der Permanganat-Blindverbrauch der Reagenzien berücksichtigt; er betrug bei den Proben 1—3 0,1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  KMnO<sub>4</sub>. Probe 10 zeigt, daß das angewandte Quecksilber tatsächlich eisenfrei war, da der Blindversuch (Probe 11) denselben Fe-Wert ergab. Der Eisengehalt der angewandten, nur chemisch reinen, mithin nicht absolut eisenfreien Reagenzien<sup>7)</sup> ist jedoch so groß, daß ein Zehntausendstelprozent zugesetztes Eisen nicht mehr bestimmt werden konnte (Probe 9).

In dieser Größenordnung ist der Eisengehalt des Quecksilbers aber praktisch ohne Bedeutung.

Tabelle der Belegzahlen.

Probe	Angewandt im synthetischen Gemisch			% Fe im Quecksilber		Bestimmungsverfahren
	Hg g	Ferrum reductum g	100 % Fe g	angewandt %	wiedergefunden %	
						Titrimetrisch: Makrobürette
1	50	0,2234	0,2287	0,448	0,450	Verbr.: etwa 40 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>
2	50	0,1117	0,1144	0,224	0,229	Verbr.: etwa 20 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>
3	50	0,0558	0,0572	0,112	0,115	Verbr.: etwa 10 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>
4	50	0,0279	0,0286	0,056	0,059	Verbr.: etwa 5 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>
						Mikrobürette
5 (Alaunzusatz)	50	0,0056	0,0057	0,011	0,011	Verbr.: etwa 1 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>
6 (Alaunzusatz)	50	0,0028	0,0029	0,0056	0,006	Verbr.: etwa 0,5 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{10}$ KMnO <sub>4</sub>
		cm <sup>3</sup> Fe-Lösung mit 0,03 g Fe/l				nach Abzug der Blindprobe
7 (Alaunzusatz)	50	18,7	0,00056	0,0011	0,0016	0,0010 colorimetrisch
8 (Alaunzusatz)	50	9,35	0,00028	0,00056	0,0012	0,0006 colorimetrisch
9 (Alaunzusatz)	50	1,87	0,000056	0,00011	0,0006	0,0000 colorimetrisch
10 (Alaunzusatz)	50	0,00	—	—	0,0006	— colorimetrisch
11 (Alaunzusatz)	0	0,00	—	—	0,0006	— colorimetrisch

## Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur analytischen Bestimmung geringer Eisenmengen in Quecksilber beschrieben, bei welchem das Eisen vor dem Quecksilber durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak abgetrennt werden kann. Das

<sup>5)</sup> Vgl. *Treadwell* II, 11. Aufl. 1930, S. 525, 526. Die geringe Menge mitgelöstes Mercurisalz stört nicht, da sie durch den SnCl<sub>2</sub>-Zusatz in Kalomel übergeht.

<sup>6)</sup> *Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden*, 8. Aufl. Berlin 1932, II, 1, S. 646, 647.

<sup>7)</sup> Insbes. der Säuren.

<sup>3)</sup> Etwa noch vorhandene Eisenteilchen lösen sich bei der weiteren Behandlung.

<sup>4)</sup>  $\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OCl} + \text{H}_2\text{O}$   
 $4\text{NH}_4\text{OCl} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

Verfahren ist zur raschen Durchführung von Reihenanalysen für die Betriebskontrolle geeignet.

Bei kleinen Eisenmengen — unter Hundertstelprozenten — wird Aluminiumsalz als Fällungshilfsmittel zugesetzt<sup>8)</sup>.

<sup>8)</sup> Die Bestimmung geringer Aluminiummengen in Quecksilber nach dem gleichen Verfahren ist in Vorbereitung.

An synthetischen Gemischen wird gezeigt, daß die Erfassung des Eisens bei geringer Fehlerstreuung quantitativ ist und daß bei Anwendung gewöhnlicher, chemisch reiner, mithin nicht absolut eisenfreier Reagenzien noch einige Zehntausendstel Prozente Eisen bestimmbar sind.

[A. 58.]

## Über die Bestimmung von Äthanol neben Methanol in Mischkraftstoffen

Von Dr.-Ing. H. SCHILDWÄCHTER, Berlin-Halensee

Mitteilung aus der Versuchsstation der Reichskraftsprit G.m.b.H., Berlin-Charlottenburg

Eingeg. 8. Juni 1937

Die Bestimmung der Zusammensetzung des ternären Gemisches Methanol, Äthanol und Wasser nach der Methode von E. Berl und L. Ranis<sup>1)</sup> wurde in zweckentsprechender Abänderung auch für die Analyse beider Alkohole in Benzin-Alkohol-Gemischen von M. Marder und J. Frank<sup>2)</sup> als brauchbar befunden. Die Methode besteht im wesentlichen in der Ermittlung der genauen Dichte und der Brechungsexponenten der wäßrig-alkoholischen Schicht. Abgesehen von dem bei der Dichtermittlung geringfügigen und nicht ausschlaggebenden Fehler, daß das spezifische Gewicht des Methanols gleich dem des Äthanols gesetzt wird, zeigt sich doch, daß die Abweichungen bei hohem Wasser- und geringem Alkoholgehalt ziemlich bemerkenswert sind. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß die Kontraktion zwischen Methanol und Wasser einerseits und Äthanol und Wasser andererseits bei gleichem Prozentgehalt an Alkohol verschieden ist; Methanol und Äthanol selbst zeigen beim Mischen keine Volumenveränderungen.

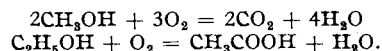
Die Alkohole müssen in den Kraftstoffen stets in wasserfreier Form vorliegen; ihre Menge läßt sich beim Ausschütteln mit Wasser unmittelbar durch Differenzwägung genau feststellen, wobei der Grad der Verdünnung gar keine Rolle spielt. Hierdurch entfällt die Gehaltsbestimmung an Gesamtalkohol durch die besondere Ermittlung der Dichte, die stets dann notwendig ist, wenn ein ternäres Gemisch unbekannten Gehaltes an Gesamtalkohol in wäßriger Lösung vorhanden ist.

Dieser Vorteil läßt sich sehr gut dazu ausnutzen, den Gehalt an Methanol und Äthanol in einfachster Weise nach einer indirekten Methode rein chemisch zu bestimmen. Obwohl für das ternäre Gemisch Wasser, Methanol und Äthanol auch in dieser Richtung schon brauchbare Wege gewiesen worden sind, so findet man doch in den einschlägigen Veröffentlichungen hierüber vielfach überhaupt keinen Hinweis, so daß im folgenden auf eine solche Methode, die sich als zuverlässig und genau erwiesen hat, näher eingegangen werden soll.

<sup>1)</sup> E. Berl u. L. Ranis, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2225 [1927].

<sup>2)</sup> M. Marder u. J. Frank, Chemiker-Ztg. **60**, 1013 [1936].

Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten des Methanols und Äthanols bei der Oxydation mit Chromsäure gemäß folgenden beiden Vorgängen:



Man hat nun entweder die Möglichkeit, den Methylalkohol direkt als solchen durch Wägen des absorbierten Kohlendioxyds nach König<sup>3)</sup> zu ermitteln oder indirekt nach Meyerfeld<sup>4)</sup> durch Bestimmung des zur Oxydation notwendigen Sauerstoffs für beide Alkohole. Weniger umständlich, dabei rasch und genau, arbeitet die zuletzt angegebene Methodik, mit der wir die besten Erfahrungen gemacht haben. Sie wird insbes. dort am Platze sein, wo man auf die Verwendung eines Eintauch-Refraktometers verzichten muß.

Der zur Oxydation erforderliche Sauerstoff wird durch Titration der Chromsäure vor und nach der Umsetzung auf jodometrischem Wege ermittelt. Im Gegensatz zu Meyerfeld haben wir den Chromsäureverbrauch nicht in Sauerstoff umgerechnet, sondern durch direkte Angabe des Verbrauches an Natriumthiosulfat die Berechnungsweise vereinfacht:

$$x + y = g$$

$$\frac{x}{M} + \frac{y}{A} = B$$

Hierin bedeuten:

x = Anteil Methanol in Gramm

y = Anteil Äthanol in Gramm

g = Gesamtgewicht beider Alkohole in Gramm

B = Kubikzentimeter verbrauchte 1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

M = Milli-Äquivalentgewicht des Methanols = 0,005338.

A = Milli-Äquivalentgewicht des Äthanols = 0,011512.

Die Menge des vorhandenen Äthanols ergibt sich dann zu:

$$y = 1,929 \cdot g - 0,01029 \cdot B.$$

### Arbeitsweise.

Ein bestimmter Teil der wäßrig-alkoholischen Lösung bekannten Gesamtalkoholgehaltes wird abgewogen und auf 100 cm<sup>3</sup>

<sup>3)</sup> König, ebenda **86**, 1025 [1912].

<sup>4)</sup> Meyerfeld, ebenda **87**, 649 [1913].

Tabelle 1. Untersuchungsergebnisse wäßriger Methanol-Äthanol-Gemische.

Wäßriges Alkoholgemisch eingewogen in g	Gehalt an Alkohol berechnet		Verbrauch an 1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Der Einwaage entspr. Menge an Gesamtalkohol g	Gehalt an Alkohol gefunden	
	Methanol g	Äthanol g			Methanol g	Äthanol g
24,7	0,82	3,28	460	4,1	0,93	3,17
14,26	2,02	2,02	574	4,04	2,15	1,89
15,21	1,08	3,21	464	4,29	0,79	3,50
24,19	2,99	1,05	668	4,04	3,10	0,94
24,22	0,42	3,56	404	3,98	0,39	3,58
Absoluter Äthylalkohol	0	4,00	360	4,00	0	4,02
Technisches Methanol	—	—	752	3,91	4,11	0 *)
Monopolsprit (8:2)	—	—	422	3,92	0,70	3,22

\*) Wert für „g“ (Äthanol) negativ.