

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

Bei kleinen Eisenmengen — unter Hundertstelprozenten — wird Aluminiumsalz als Fällungshilfsmittel zugesetzt⁸⁾.

⁸⁾ 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 bestimmbare sind.

[A. 58.]

Über die Bestimmung von Äthanol neben Methanol in Mischkraftstoffen

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

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

Eingeg. 8. Juni 1937

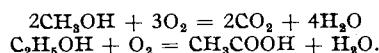
Die Bestimmung der Zusammensetzung des ternären Gemisches Methanol, Äthanol und Wasser nach der Methode von E. Berl und L. Ranis¹⁾ wurde in zweckentsprechender Abänderung auch für die Analyse beider Alkohole in Benzin-Alkohol-Gemischen von M. Marder und J. Frank²⁾ als brauchbar befunden. Die Methode besteht im wesentlichen in der Ermittlung der genauen Dichte und der Brechungsexponenten der wäßrig-alkoholischen Schicht. Abgesehen von dem bei der Dichteermittlung 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 einfacherster 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.

¹⁾ E. Berl u. L. Ranis, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2225 [1927].
²⁾ 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 König³⁾ zu ermitteln oder indirekt nach Meyerfeld⁴⁾ 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:

$$\begin{aligned} x + y &= g \\ \frac{x}{M} + \frac{y}{A} &= B \end{aligned}$$

Hierin bedeuten:

x = Anteil Methanol in Gramm
y = Anteil Äthanol in Gramm
g = Gesamtgewicht beider Alkohole in Gramm
B = Kubikzentimeter verbrauchte 1 n-Na₂S₂O₃
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 cm³

³⁾ König, ebenda **36**, 1025 [1912].

⁴⁾ Meyerfeld, ebenda **37**, 649 [1913].

Tabelle 1. Untersuchungsergebnisse wäßriger Methanol-Äthanol-Gemische.

Wäßriges Alkoholgemisch eingewogen in g	Gehalt an Alkohol berechnet	Verbrauch an 1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	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	0,93	3,17
14,26	2,02	2,02	574	2,15	1,89
15,21	1,08	3,21	464	0,79	3,50
24,19	2,99	1,05	668	3,10	0,94
24,22	0,42	3,56	404	0,39	3,58
Absoluter Äthylalkohol	0	4,00	360	0	4,02
Technisches Methanol	—	—	752	4,11	0 *)
Monopolspirt (8:2)	—	—	422	0,70	3,22

*) Wert für „g“ (Äthanol) negativ.

Tabelle 2. Bestimmung des Gehaltes an Methanol und Äthanol in Kraftstoffmischungen.

Mischung Nr.	Berechnete Zusammensetzung der Mischung				Gefundener Gesamt- Alkoholgehalt Gew.-%	Angewandte Menge Ges.-Alk. in g	Verbrauch 1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Gefundene Zusammensetzung d. Mischung		
	Benzin Gew.-%	Benzol Gew.-%	Methanol Gew.-%	Äthanol Gew.-%				Methanol Gew.-%	Äthanol Gew.-%	Kohlen- wasserstoffe Gew.-%
1	90	—	1	9	9,75	2,02	208	1,25	8,50	90,25
2	90	—	2	8	10	4,16	450	1,85	8,15	90,00
3	80	—	2	18	19,8	4,03	398	1,60	18,20	80,20
4	89	—	9,9	1,1	10,9	5,25	922	9,50	1,40	89,10
5	80	—	18	2	19,9	4,18	738	17,62	2,28	80,10
6	57	35	4	4	7,80	4,04	570	4,07	3,73	92,20

aufgefüllt; die Menge muß so bemessen werden, daß hierin etwa 3—5 g Alkohol enthalten sind, damit nach beendigter Reaktion höchstens $\frac{1}{3}$ der angewendeten Chromsäure reduziert waren. 10 cm³ von der auf 100 cm³ aufgefüllten Lösung läßt man nun in eine von außen durch Eis gekühlte Mischung von 50 cm³ 2 n-Chromsäure und 20 cm³ konz. Schwefelsäure langsam einlaufen. Nachdem die Hauptreaktion beendet ist, wird noch etwa 10—15 min bis zum schwachen Sieden erhitzt. Zweckmäßig benutzt man hierzu Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Luftkühlrohr [Normalschliff], die vor Ingebrauchnahme mit Chromsäurelösung ausgekocht werden. Der Titer der Chromsäure wird durch einen Blindversuch ermittelt und ist in bestimmten Abständen nachzuprüfen.

Nach beendetem Versuch wird das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen auf 1 l aufgefüllt, 50 cm³ dieser Lösung werden zur Titration verwendet. Nach Zusatz einer konz. wäßrigen Lösung von 3—4 g Jodkalium und kurzem Umschütteln titriert man sogleich mit n_{10} Natriumthiosulfatlösung; gegen Ende wird wie üblich ein wenig Stärkelösung zugesetzt. Der Farbumschlag in reines Grün ist sehr scharf.

Zunächst wurden wäßrig-alkoholische Lösungen bekannten Gehaltes an Methanol und Äthanol untersucht, deren Ergebnisse in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Die gefundenen Werte stimmten mit den berechneten sehr gut überein, auch dann, wenn eine von den beiden Alkoholkomponenten in sehr geringer Menge oder überhaupt nicht vorhanden war. Im Falle des absoluten Äthanols, technischen Methanols und Monopolsprits (8 : 2) wurden die Alkoholmengen direkt eingewogen und auf 100 cm³ verdünnt; bei der Untersuchung des technischen Methanols ergab sich gemäß der Formel für „y“ (Äthanolanteil) ein

negativer Wert, so daß sich daraus ein geringeres Mehr an Methanol errechnete, als eingewogen war. In besonderen Versuchen wurde auch der Einfluß der Erhitzungsdauer des Reaktionsgemisches auf das Endergebnis ermittelt und hierbei festgestellt, daß sich die Werte über eine Kochdauer von 5—10 min hinaus nicht mehr ändern.

Um nun den Gehalt an Methanol und Äthanol in Mischkraftstoffen zu bestimmen, wurden 200 g des zu untersuchenden Kraftstoffes mit 100 g dest. Wasser ausgeschüttet und nach Trennung der Schichten durch Differenzwägung die vom Wasser aufgenommene Gesamtalkoholmenge bestimmt. Die wäßrig-alkoholische Lösung wurde dann zur Bestimmung des Methanols und Äthanols genau so weiterbehandelt, wie vorher beschrieben; die Anteile wurden auf den ursprünglichen Kraftstoff umgerechnet. An einer Reihe Kraftstoffmischungen wechselnden, aber bekannten Gehaltes an Methanol und Äthanol wurde die Brauchbarkeit der Methode geprüft. Die Gemische und die mit ihnen experimentell gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 eingetragen. Hieraus geht deutlich die gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Zusammensetzung hervor. Die z. T. etwas größeren Abweichungen gegenüber den Werten der Tabelle 1 sind darauf zurückzuführen, daß bei der Ausschüttung des Kraftstoffes mit Wasser sich die hiermit verknüpften methodischen Fehler selbstverständlich auf das Endergebnis auswirken müssen. [A. 77.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung Heidelberg. Colloquium vom 31. Mai 1937.

Vorsitz: R. Kuhn.

W. Bothe und W. Gentner: „1. Erzeugung sehr harter γ -Strahlen; 2. Atomumwandlung durch γ -Strahlen.“

Zur Erzeugung extrem harter γ -Strahlen von mehreren Millionen Volt Energie benutzt man einen Umweg über Atomkernereaktionen, bei denen so große Energien frei werden und in Form von γ -Strahlen zur Ausstrahlung gelangen. Diese Kernreaktionen treten z. B. auf, wenn Protonen, also Wasserstoffatomkerne, an solche Atomkerne angelagert werden, die zu einem Endkern mit besonders großem Massendefekt führen. Unter den leichten Atomkernen besitzen diejenigen besonders großen Massendefekt, die aus α -Teilchen, also Heliumkernen, aufgebaut sind: ${}^4\text{Be}^8$, ${}^6\text{C}^{12}$, ${}^8\text{O}^{16}$, ${}^{10}\text{Ne}^{20}$. Die Reaktionen, die zu diesen Kernen führen, können in der abgekürzten Form geschrieben werden: ${}^3\text{Li}^7(p, \gamma){}^4\text{Be}^8$; ${}^5\text{B}^{11}(p, \gamma){}^6\text{C}^{12}$; ${}^7\text{N}^{15}(p, \gamma){}^8\text{O}^{16}$; ${}^9\text{F}^{19}(p, \gamma){}^{10}\text{Ne}^{20}$. Für die erste Reaktion heißt das: Li mit der Ordnungszahl 3 und der Massenzahl 7 wird mit Protonen (p) beschossen, dabei fliegt ein der Massenveränderung entsprechender γ -Strahl (γ) heraus, und der entstehende Atomkern ist Be mit der Ordnungszahl 4 und der Massenzahl 8. Zur Erzeugung genügend schneller Protonen, die diese Kernreaktionen hervorrufen, wurde eine Hochspannungsanlage mit einem Wienschen Kanalstrahlrohr

mit Nachbeschleunigung gebaut¹⁾. Die Hochspannung bis 700 kV erzeugt ein Generator nach van de Graaff, der das Prinzip der bekannten Influenzmaschine benutzt. Das Kanalstrahlrohr ist eine große Röhre aus Porzellan, die an ihrem oberen Ende die nötigen Vorrichtungen zur Erzeugung der Wasserstoffkanalstrahlen trägt. Am unteren Ende befindet sich ein kleiner Faraday-Käfig zur Messung des Protonenstromes und zur Aufnahme der zu bestrahlenden Substanz. Die Größe des Protonenstromes beträgt bei dieser Anlage bis zu 50 μA . Mit der Erhöhung der Geschwindigkeit der Protonen bei Erhöhung der Beschleunigungsspannung setzen die γ -Strahlen bei einer für das betreffende Element charakteristischen Geschwindigkeit resonanzartig ein. Bei der Beschießung von Lithium liegt eine solche Resonanzstelle bei 440 kV, wie schon frühere Messungen von Tuve und Mitarbeiter in Amerika gezeigt haben. Diese γ -Strahlung von Lithium ist besonders intensiv und gleichzeitig auch die energiereichste, die man erzeugen kann. Ihre Energie entspricht 17 Mill. Volt.

Nun weiß man aus verschiedenen Messungen, daß die Bindungsenergie der Kernbausteine (Protonen und Neutronen) bei den höheren Kernen durchschnittlich 8 bis 9 Millionen Volt beträgt. Es war daher mit dieser γ -Strahlung von 17 Mill. Volt die Möglichkeit gegeben, Kernbestandteile bei den schwereren Kernen abzuspalten. Diesen Effekt nennt man in Analogie zur Optik, wo durch kurzwelliges Licht Elektronen aus dem Atomverband abgelöst werden können, „Kernphotoeffekt“. Ein derartiger Kernphotoeffekt ist bereits von Chadwick und Goldhaber an dem schweren Wasserstoffisotop und an Beryllium beobachtet worden, und zwar unter der Einwirkung

¹⁾ Vgl. Z. B. Ann. Physik [4] 77, 313 [1925].