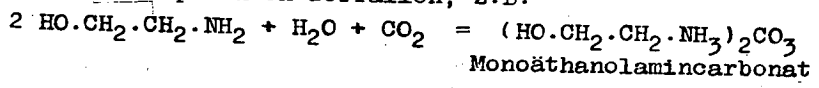


24. Untersuchung von reinem Girbotol.
(Äthanolamin).

1. Allgemeines.
2. Siedeanalyse, Zusammensetzung.
3. Normalität und Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff (Aminen), Kohlensäure, unlöslichen Bestandteilen usw.

1. Allgemeines.

Die 3 Äthanolaminbasen, die beim Einleiten von Äthylenoxyd in Ammoniakwasser je nach den angewandten Mengen und den Temperaturbedingungen bei der Herstellung in wechselnden Mengen entstehen, lassen sich, da sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, aus der wässrigen Lösung durch fraktionierte Destillation trennen. Sie reagieren in wässriger Lösung stark alkalisch und können mit Schwefelsäure und Methylorange titriert werden. Mit Kohlensäure bilden sie Carbonate, die beim Erhitzen der wässrigen Lösung wieder in ihre Komponenten zerfallen, z.B.



Spez. Gew. der 3 Basen bei 20° (nach Literaturangaben).--		
Mono-äthanolamin	=	1,022
Di- "	=	1,097
Tri- "	=	1,1242 (1,1239)

Siedepunkt der Basen:

			<u>Farbe</u>
Mono-äthanolamin:	757 mm	= 171°	wasserhell, dickflüssig
	10 mm	= 74-81°	
Di- "	748 mm	= 270°	schwach gelblich, glyzerinähnliches Öl
	150 mm	= 217-218°	
	25-30 mm	= 176-178°	
	15 mm	= 167-169°	
Tri- "	150 mm	= 277-279°	strohgelbes Öl an der Luft leicht dunkelbraun werdend.
	15 mm	= 220°	
	10 mm	= 194-195°	

Eine Normallösung würde also an K_3PO_4 nicht $\frac{K_3PO_4}{3}$, sondern nur $\frac{K_3PO_4}{2} = \frac{212,33}{2} = 106,17$ g und an Stickstoff 14,008 g im Liter enthalten.

Hat die Analyse also einen Gehalt an
a g Stickstoff und
b g K_3PO_4 im Liter ergeben, so ist die berechnete Normalität =

$$\frac{a}{14,008} + \frac{b \cdot 2}{212,33}$$

Beispiel. Gef. a = 6,65 g Stickstoff
b = 180,6 g K_3PO_4 im Liter.

Normalität = $\frac{6,65}{14,008} + \frac{180,6 \cdot 2}{212,33} = 0,475 + 1,701 = 2,176$

Berechnete Normalität = 2,18.

Die Differenz zwischen berechneter und titrimetrisch ermittelter Normalität soll höchstens 0,1 betragen.

Sollte die Lösung noch andere alkalische Komponenten (z.B. K_2CO_3) enthalten, so sind natürlich auch diese zu bestimmen und bei der Berechnung der Normalität zu berücksichtigen.

Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

Die Äthanolaminbasen werden nach Kjeldahl mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen, worauf der Stickstoff durch Destillation in alkalischer Lösung als Ammoniak bestimmt wird.

Man dampft 50 ccm Girbotollösung, entsprechend etwa 0,2-0,3 g Stickstoff, in einem Kjeldahlkolben von 500 ccm auf ein kleines Volumen ein, setzt nach dem Abkühlen 50 ccm konz. Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber zu (mit der Pipette abgemessen) und erhitzt die Mischung auf dem Drahtnetz mit schräg geneigtem Kolben (Glaskugelaufsatz) am besten über Nacht, bis der Kolbeninhalt völlig farblos geworden ist.

Nach dem Abkühlen verdünnt man unter Umschwenken unter der Wasserleitung vorsichtig mit etwas dest. Wasser,

- 3 -

spült in einen 750 ccm Erlenmeyerkolben über und destilliert das gebildete Ammoniak nach Zusatz von festem Kaliumhydroxyd (Lackmaspapier!) und etwas Natrium- oder Kaliumsulfid in seine Vorlage von 30 ccm n/1 Schwefelsäure und etwa 100 ccm kochendem Wasser ab. Der Überschuss an Schwefelsäure wird nach beendigter Destillation mit n/1 Natronlauge und p-Nitrophenol als Indikator zurückgenommen.

Anmerkung. Wegen des anfangs sehr starken Schäumens der Girbotollösung beim Eindampfen ist die Wahl eines kleineren Kolbens zum Kjeldahlisieren nicht angebracht. Außerdem ist darauf zu achten, daß bei dem Schäumen keine Verluste durch Verspritzen eintreten.

Der Aufschluß ist nach etwa 3-5 Std. praktisch vollständig, sofern man von filtrierter Girbotollösung ausgegangen ist. Auch ein Zusatz von Kaliumsulfat statt Quecksilber hat sich bewährt, obgleich der Aufschluß hierbei etwas länger dauert. Man umgeht dann den Zusatz von Sulfid (zur Bindung des Quecksilbers als HgS), der bei Anwendung von Quecksilber vorgeschrieben wird, da sich Mercuri-aminoverbindungen bei der alkalischen Destillation zum Teil nur schwer aufspalten und so leicht zu wenig Stickstoff gefunden wird. Gleichwohl sind aber auch ohne Sulfidzusatz dieselben richtigen Ergebnisse erzielt worden.

Da die Destillationskolben infolge des hohen Salzgehaltes und der stark alkalischen Flüssigkeit beim Erhitzen leicht stoßen, nimmt man die Neutralisation und nachfolgende Destillation zweckmäßig in der nachstehend gezeichneten Apparatur vor. Das Tauchrohr zieht man mit fortschreitender Destillation immer weiter aus der Vorlage heraus, da die Vorlageflüssigkeit leicht in dem Tauchrohr hochgezogen wird. Als Sicherheit kann man, um bei plötzlichen Abkühlungen des Destillationskolbens ein Zurücksteigen der Vorlage zu verhüten, noch eine Auffangkugel vor dem Kühler anbringen.

Berechnung. 1 ccm n/1 H₂SO₄ = 0,014008 g Stickstoff

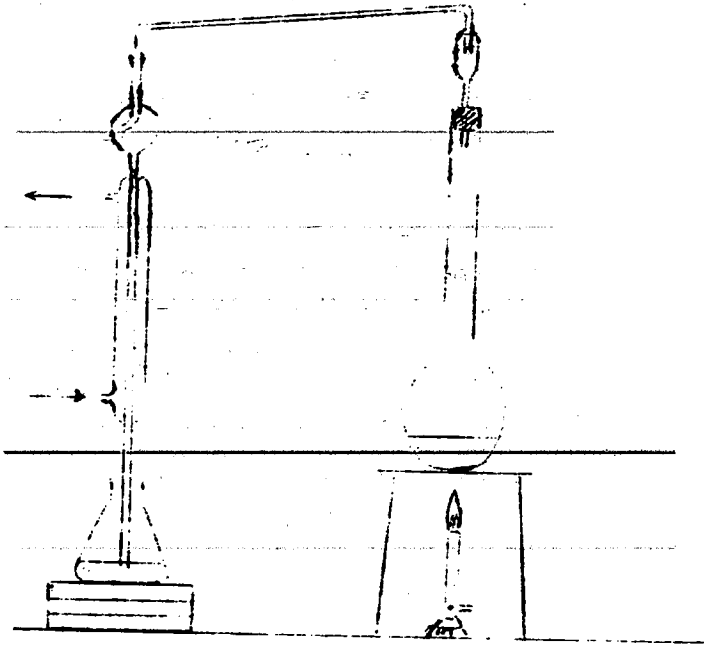
Stickstoff = $\frac{\text{verbr. ccm n/1 H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,014008 \cdot 1000}{\text{angew. ccm Girbotollsg.}}$ g/Ltr.

- 4 -

Beispiel. Angewandt: 50 ccm Girbotollösung
 Vorgelegt: 30,00 ccm n/1 H₂SO₄
 Zurücktitriert: 6,25 ccm n/1 NaOH
 Verbraucht: 23,75 ccm n/1 H₂SO₄

$$\text{Stickstoff} = \frac{23,75 \cdot 0,014008 \cdot 1000}{50} = 6,654$$

$$\text{Stickstoff} = 6,65 \text{ g/Ltr.}$$



Umrechnung des Stickstoffgehaltes auf Äthanolamin.

Wenn das Verhältnis der drei Amine bekannt ist, so läßt sich der Amingehalt der Lösung in g/Ltr. folgendermaßen berechnen:

- Das wasserfreie Äthanolaminenthält z.B. 30,5 % Mono-Äth.
 26,4 % Di- "
 43,1 % Tri- "

Bei einem theoretischen N₂-gehalt von

5. Destillat E, Di- + Tri-äthanolamin.

$$\% \text{ Di-} = \frac{100 \cdot 0,105}{a} \cdot \left(b - \frac{a-b \cdot 0,105}{0,044} \right)$$

$$\% \text{ Tri-} = \frac{100 \cdot 0,149}{a} \cdot \left(\frac{a-b \cdot 0,105}{0,044} \right)$$

Bei der Umrechnung der absoluten Mengen der einzelnen Bestandteile der Fraktionen auf die zuerst eingewogene Menge (1000 g) hat man natürlich zu berücksichtigen, daß man während der Siedeanalyse verschiedene Verluste durch Filtrieren erlitten hat. Diese lassen sich mit Hilfe der neuen Einwogen, die man jedesmal nach dem Filtrieren gemacht hat, leicht berechnen. Der Rückstand im Destillationskolben wird als Triäthanolamin berechnet.

Die verhältnismäßig geringe analytische Zuverlässigkeit der Siedeanalyse erlaubt es, die einzelnen Resultate nur auf 1 % genau anzugeben.

Beispiel: Angewandt: 1000 g Girbotollösung.

1) Destilliert bei 100° und Atmosphärendruck

Kolben + Flüssigk = 639 g

Kolben tariert = 252 g

102,744 g von Dest. A Destillat A = 387 g

verbr. 27,20 ccm (Wasser + Monoäthanolamin)

n/1 H₂SO₄ Kolbenrückstand filtriert.

2) Einwage: 570 g (Filtrationsverlust = 43 g)

destilliert bis 80° und 160 mm Druck

Kolben + Fl. = 491 g

Kolben tariert = 373 g

11,880 g von Dest. B Destillat B = 118 g

verbr. 17,60 ccm (Wasser + Monoäthanolamin)

n/1 H₂SO₄ Kolbenrückstand filtriert

3) Einwage: 400 g (Filtrationsverlust = 52 g)

destilliert bei 80-120° + 60 mm Druck

Kolben + Fl. = 517 g

Kolben tariert = 401 g

2,8151 g von Dest. C Destillat C = 116 g

verbr. 38,15 ccm (Wasser + Monoäthanolamin)

n/1 H₂SO₄

- 6 -

4) destilliert bei 120-185° und 20 mm Druck

	Kolben + Fl.	=	335 g
	<u>Kolben tariert</u>	=	<u>262 g</u>
3,0768 g von Dest. D	Destillat D	=	73 g
verbr. 30,15 ccm n/1 H ₂ SO ₄ .	(Mono- + Diäthanolamin)		

5) destilliert bei 185-230° und 20 mm Druck

	Kolben + Fl.	=	498 g
	<u>Kolben tariert</u>	=	<u>401 g</u>
2,2808 g von Dest. E	Destillat E	=	97 g
verbr. 17,10 ccm n/1 H ₂ SO ₄ .	(Di- + Triäthanolamin)		

6) Rest im Destillationskolben	=	108 g
Verluste	=	6 g

Der Rest läßt sich wegen der dunklen Färbung nicht mehr genau tarieren und wird als Triäthanolamin gerechnet.

Die Verluste sind hauptsächlich auf mangelhafte Kondensator des Wasserdampfes bei vermindertem Druck zurückzuführen und werden als Wasser gerechnet.

Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen aus den Titrationen und den Gleichungen (S. 4+5) berechnet:

				Absolute Menge
<u>Destillat A.</u> (387 g)	Mono	=	$\frac{100 \cdot 27,20 \cdot 0,061}{102,744} = 1,6 \%$	6,2 g
	H ₂ O	=	100 - 1,6 = 98,4 %	380,8 g
				100,0 % = 387,0 g
<u>Destillat B.</u> (118 g)	Mono	=	$\frac{100 \cdot 17,60 \cdot 0,061}{11,880} = 9,05 \%$	10,7 g
	H ₂ O	=	100 - 9,05 = 90,95 %	107,3 g
				100,00 % = 118,0 g
<u>Destillat C.</u> (116 g)	Mono	=	$\frac{100 \cdot 38,15 \cdot 0,061}{2,8151} = 82,75 \%$	96,0 g
	H ₂ O	=	100 - 82,75 = 17,25 %	20,0 g
				100,00 % = 116,0 g
<u>Destillat D.</u> (73 g)	Mono	=	$\frac{100 \cdot 0,061}{3,0768} \cdot (30,15 - \frac{3,0768 - 30,15 \cdot 0,061}{0,044}) =$	

	=	3,95 %	2,9 g
Di = 100 - 3,95	=	96,05 %	70,1 g
		100,00 % =	73,0 g
<u>Destillat E.</u>	Di =	$\frac{100 \cdot 0,105}{2,2808} \cdot (17,10 - \frac{2,2808 - 17,10 \cdot 0,105}{0,044}) =$	
		27,9 %	27,1 g
	Tri = 100 - 27,9	72,1 %	69,9 g
		100,0 % =	97,0 g
<u>Rest im Kolben = Tri</u>	<u>Verluste = H₂O</u>		
(108 g)	(6 g)		

Alle Zahlen in g.

Angewandte Menge	Rest	Destillat H ₂ O	Mono-	Di-	Tri-	Destillat
1000 g	613 g	380,8 g	6,2 g			A
570 g	452 g	107,3 g	10,7 g			B
400 g		20,0 g	95,0 g			C
			2,9 g	70,1 g		D
				27,1 g	69,9 g	E
					108,0 g	Rest i-K.
		6,0 g				Verlust
<hr/>						
d.h.						
1000 g	613 g	380,8 g	6,2 g			A
570 g	452 g	107,3 g	10,7 g			B
400 g		26,0 g	98,9 g	97,2 g	177,9 g	C - Ende

Umrechnung der Zahlen für Fraktion B:

Multiplikation mit Faktor $\frac{613}{570} = 1,07545$

Umrechnung der Zahlen für Fraktion C, D, E usw.

Multiplikation mit dem Faktor $\frac{452 \cdot 613}{400 \cdot 570} = 1,2153$

Umgerechnet auf 1000 g

Angewandt	H ₂ O	Mono- äth	Di- hanol	Tri- amin	Destillat
1000 g	380,8	6,2			A
	115,4	11,5			B
+	31,6	120,2	118,1	216,2	C - Ende
1000 g =	527,8	137,9	118,1	216,2	

Zusammensetzung der Girbotollösung daher:

- 52,8 % H₂O
- 13,8 % Mono-)
- 11,8 % Di-) äthanolamin.
- 21,6 % Tri-)

Umrechnung des Gehaltes an Äthanolamin auf wasserfreie Lösung und Verhältnis der drei Basen zueinander.

Durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{100}{100 - H_2O}$

$\frac{100}{527,8} = 2,119$ erhält man:

- Mono- = 13,8 · 2,119 = 29,2 %
 - Di- = 11,8 · 2,119 = 25,0 %
 - Tri- = 21,6 · 2,119 = 45,8 %
- 100,0 %

Verhältnis der drei Amine (Division durch den kleinsten Anteil):

- Mono- $\frac{29,2}{25} = 1,2$
- Di- $\frac{25,0}{25} = 1$
- Tri- $\frac{45,8}{25} = 1,8$

3. Normalität.

Man verdünnt 25 ccm der Originallösung in Meßkolben mit dest. Wasser auf 250 ccm und titriert davon 50 ccm (entsprechend 5 ccm Originallösung) nach dem Verdünnen mit Wasser mit 1% H₂SO₄ unter Zusatz von Methylorange als Indikator.

Trübe Lösungen werden vorher **filtriert**. Dunkel gefärbte Lösungen titriert man entweder mit Methylrot oder Bromphenolblau.

Berechnung:

$$\text{Normalität der Girbotollösg.} = \frac{\text{verbr. ccm n/1 H}_2\text{SO}_4}{\text{angew. ccm Originalösg.}}$$

Beispiel: Angewandt: 25/250/50 = 5 ccm Originallösung.

Verbraucht: 25,90 ccm n/1 H₂SO₄.

$$\text{Normalität} = \frac{25,90}{5} = 5,18.$$

Berechnung der Normalität aus der Zusammensetzung und aus dem Stickstoffgehalt der Lösung.

Man bestimmt zunächst das spez. Gew. der Girbotollösung bei 20° (am besten durch Trieren eines 50- oder 100 ccm Meßkölbchens und Auswiegen mit Girbotollösung) und berechnet daraus den Gehalt an Amineⁿ g pro Liter, indem man den Amingehalt in % mit dem Faktor

$$\frac{\text{spez. Gew.} \cdot 1000}{100} \text{ multipliziert.}$$

Da nun eine Normallösung im Liter

61,063 g Mono-äthanolamin

105,09 g Di- "

149,13 g Tri- " enthält,

so ergibt sich die Normalität der Lösung als Summe der Normalität der einzelnen Bestandteile:

$$\text{Normalität für Mono-: } \frac{\text{spez. Gew.} \cdot 1000 \cdot \% \text{ Mono-}}{100 \cdot 61,06}$$

$$\text{" " Di- : } \frac{\text{spez. Gew.} \cdot 1000 \cdot \% \text{ Di-}}{100 \cdot 105,09}$$

$$\text{" " Tri- : } \frac{\text{spez. Gew.} \cdot 1000 \cdot \% \text{ Tri-}}{100 \cdot 149,13}$$

Beispiel: Zusammensetzung der Lösung:

H₂O = 52,8 %

Mono- = 13,8 %

Di- = 11,8 %

Tri- = 21,6 %

Spez. Gew. 20°C	50 ccm Meßkölbchen mit Girbotol	= 82,009 g
	50 ccm " ohne "	= 28,954 g
	50 ccm Girbotol	= 53,055 g
	spez. Gewicht	= 1,0611
Normalität für Mono-	=	$\frac{1,061 \cdot 1000 \cdot 13,8}{100 \cdot 61,06} = 2,398$
" " Di-	=	$\frac{1,061 \cdot 1000 \cdot 11,8}{100 \cdot 105,09} = 1,191$
" " Tri-	=	$\frac{1,061 \cdot 1000 \cdot 21,6}{100 \cdot 149,13} = 1,537$
Berechnete Gesamtnormalität		= 5,126

Hat die Stickstoffbestimmung einen Gehalt von 73,19 g N/Liter ergeben, so ist die daraus berechnete Normalität der Lösung: $\frac{73,19}{14,01} = 5,22$.

- Ergebnis: Normalität = 5,18 (titriert)
 = 5,13 (ber. aus Zusammensetzung und Siedeanalyse)
 = 5,22 (ber. aus N₂-bestimmung).

Die Abweichungen sollen höchstens 3 % betragen.

Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

~~(Ausführung wie bei Äthanolamin-Kaliumphosphatlösung-Seite 2/3).~~

Anzuwendende Mengen bei einer etwa 50 %igen Lösung:
 50/250/50 = 10 ccm Originallösung im Kjeldahlkolben ein-
 dampfen. Nach dem Kjeldahlisieren wird die Reaktionsflüssig-
 keit im Kolben vorsichtig mit Wasser verdünnt und im 250 ccm
 Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Man wendet dann 100 ccm
 (= 4 ccm Originallösung) an und destilliert das gebildete
 Ammoniak über.

Beispiel: Angewandt: 50/250/50 = 10/250/100 = 4 ccm.
 Vorgelegt: 30,00 ccm n/1 H₂SO₄
 Zurücktitriert: 9,10 ccm n/1 NaOH
 Verbraucht: 20,90 ccm n/1 H₂SO₄
 Stickstoff = $\frac{20,90 \cdot 0,014008 \cdot 1000}{4} = 73,19$.
 Stickstoff = 73,19 g/Ltr.

Zusammenstellung der Analyseergebnisse.

Das zur Herstellung der Girbotol-phosphat-lösung benutzte Girbotol hatte die Zusammensetzung:

H ₂ O	=	53,4 %	d.i.wasserfrei	
(Mono	=	14,2 %	=	30,5 %)
Äthanolamin(Di	=	12,3 %	=	26,4 %) = 14,57 % P ₂
(Tri	=	20,1 %	=	43,1 %)

Die Girbotollösung enthält:

N	=	6,65 g/Ltr.	
Äthanolamin	=	45,7	"
P	=	26,4	"
K ₂ PO ₄	=	180,6	" (aus P berechnet)
K	=	99,8	"
<hr/>			
K ₂ PO ₄	=	180,6	" (aus K berechnet)
CO ₂	=	25,3	"
unlösl. Bestandteile	=	12,8	"
Normalität	=	2,21	
Normalität	=	2,18	(ber. aus N + P).

46.