

00000000

Bag 3041

Target 30/4.02

J. G. Farben - Leuna

Analytisches Laboratorium
Me 24a

Leuna Werke, den 13.9.1943

3041 - 1

30/4.02

1000000000

Laboratoriumsmitteilung

Nr. 159 XIV / 1943

Verfasser Eckhardt/Leinert

Titel Bestimmung von Methanol in wässrigen Lösungen
von Fettalkoholsulfaten.

Expl. Nr.: 2

Leuna, am 13.9.1943

100000002

Bestimmung von Methanol in wässrigen Lösungen von
Fettalkoholsulfaten.

Zusammenfassung:

Zur Bestimmung von Methanol in Fettalkoholsulfatpräparaten werden zwei Methoden beschrieben. -

Als unbedingt sicher wird die Nitritmethode von Fischer und Schmidt gefunden, wenn sie in einer verbesserten Apparatur ausgeführt wird und das lästige Schäumen der Fettalkoholsulfate durch Zusatz von Bariumacetat unterdrückt wird. - Das Methanol wird dabei mittels salpetriger Säure in Nitrit übergeführt und dieses jodometrisch bestimmt.

Ausserdem wird als schnelle und jedwede Betriebsmethode die Oxidation des Methanols mit Permanganat in alkalischer Lösung nach Stamm beschrieben. - Die Rücktitration mit Formiat ist dabei aber nicht zu empfehlen, sondern der Titration mit Oxalsäure der Vorzug zu geben. Ein hinreichend konstanter Blindwert der Fettalkoholsulfatlösungen wird berücksichtigt. -

Verteiler:

1. Dir. Dr. Herold
2. Dr. Smeykal
3. Dr. Asinger
4. Dr. Wenzel
5. Dr. Berg/Dr. Gemasamer
6. A.B.S.
- 7-8 Verfasser
- 9-10 Reserve.

Bestimmung von Methanol in wässrigen Lösungen von
Fettalkoholsulfaten.

Die bei der Oxydation anfallenden langkettigen Alkohole werden grösstenteils als Fettalkoholsulfate im Waschmittelsektor eingesetzt. Da bei der Synthese ein breites Siedeband von Kohlenwasserstoffen mit nur etwa 30 % Olefingehalt zur Anwendung gelangt, ist es nicht möglich, das Reaktionsprodukt durch Destillation in seinen Alkohol- und Kohlenwasserstoffanteil zu zerlegen. Es wird daher das rohe Oxidationsprodukt, das nur etwa 30 % Alkohole enthält, mit Chlorsulfonsäure verestert, ausschliessend mit Natronlauge neutralisiert und das Reaktionsprodukt in 40-50 %igen wässrigen Methanol aufgenommen. Dabei scheidet sich die Hauptmenge Kohlenwasserstoff unlöslich ab und der Rest kann mit Benzol extrahiert werden.

Aus der so von Kohlenwasserstoffen befreiten Fettalkoholsulfatlösung wird die Hauptmenge Methanol abdestilliert und die dabei anfallende 30-50%ige Fettalkoholsulfatpaste nach Zugabe von Füllmitteln auf dem Walzentrockner zur Trockne eingedampft. Es ist erforderlich, vor der letzten Trocknung den Methanolgehalt der Fettalkoholsulfatpaste zu kontrollieren, um grössere Methanolverluste bei dem Trocknungsprozess vermeiden zu können.

Zur Bestimmung des Methanolgehalts in einer wässrigen Lösung, die noch andere organische Bestandteile enthalten kann, schien uns vor allem die Nitrit-Methode von W. H. Fischer und A. Schmidt¹⁾ brauchbar. - Diese Methode beruht darauf, dass Methanol in einer wässrigen Lösung von salpetriger Säure schon bei Raumtemperatur Methylnitrit bildet, das als wasserunlösliches Gas (Kp. -12°) im CO_2 -Strom aus der Lösung ausgetrieben und in einer Vorlage mit Salzsäure und Kaliumjodid versetzt wird. Das dabei ausgeschiedene Jod wird mit Thio-sulfat titriert.

Wir haben uns einige Fettalkoholsulfatlösungen mit bekanntem Methanolgehalt hergestellt und versucht, die Methode darauf anzuwenden. Dabei stürte vor allem das starke Schaumen der Lösungen, das aber durch Zugabe von Bariumchlorid zu beheben war.

Während einige Testmischungen durchaus zufriedenstellende Werte ergaben (s. Tabelle 1), wurden dann bei Destillationsrückständen aus dem Betrieb zunächst unwahrscheinlich hohe Werte erhalten.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 57 (1924), 694.

Tabelle 1.

100000004

		CH ₃ OH	
		ber.	gef.
Mischung 1	20 g Fettalkoholsulfat (fest) + 5 ccm Methanol auf 250 ccm aufgefüllt mit H ₂ O	1,58 %	1,45 % 1,62 % 1,62 %
Mischung 2	20 g Fettalkoholsulfat (fest) + 12,5 ccm Methanol aufgefüllt auf 250 ccm.	3,95 %	3,80 % 4,48 %
Sulfierung 67	Destillationsrückstand		26,7 } 27,4 } 28 % 27,7 } 30,4 }
Sulfierung 89	Rückstand		33 %

Es ist möglich, dass dieses Versagen der Methode aus apparativen Gründen erfolgt ist, da schon Ender¹⁾ 1934 darauf hinweist, dass die Apparatur von Fischer und Schmitz noch Fehlerquellen bezügl. Strömungsgeschwindigkeit des CO₂, Form der Absorptionsgefäße, Reaktionsdauer usw. in sich trage.

In unserer Abteilung wird die Nitritmethode zur Bestimmung von Methanol (das beim Einwirken von HNO₂ auf Methylamin erhalten wird), schon seit längerer Zeit mit einer wesentlich vervollkommenen Apparatur ausgeführt²⁾. Es wurden daher die Versuche mit dieser verbesserten Apparatur wiederholt. - Ausserdem wurde zur Verhinderung des Schäumens das Fettalkoholsulfat nicht mit Bariumchlorid, sondern mit Bariumacetat in essigsaurer Lösung ausgefällt und die Mischung in einem kleinen Messkolben aufgefüllt. Davon wurde ein aliquoter Teil herauspipettiert und in die Apparatur zur Reaktion mit Natriumnitrit-Essigsäure gebracht. - Da die Fällung mit Bariumacetat das lästige Schäumen nicht immer restlos unterdrückt, wurde unter bestimmten Umständen auch so verfahren, dass die Fettalkoholsulfatpaste in Schmelzankolben mit Zugabe von Bariumacetat zur Trockne eingedampft und das Destillat zur eigentlichen Methanolbestimmung verwandt wurde.

Nach dieser verbesserten Arbeitsweise wurden sowohl bei Mischungen mit bekanntem Methanolgehalt als auch Betriebsproben zufriedenstellende Werte erhalten. (s. Tabelle 2).

1) Ender, Z.f. angew. Chem. 1934, 227

2) Labor-Ber. Me Nr. 74/453 v. 31.1.1936 "Bestimmung von Ammoniak in hochproz. Methylamin."

Tabelle 2.

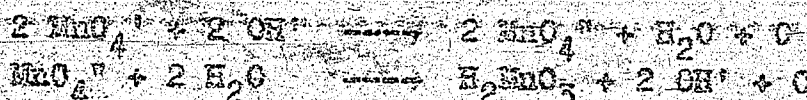
		Methanol	
		ber.	gef.
Mischung 3	Lösung von 10 % Fettalkoholsulfat mit 5 Vol-% CH ₂ OH	3,95	3,95
Mischung 4	Lösung von 10 % Fettalkoholsulfat mit 1 Vol-% CH ₂ OH	0,8	0,77
Mischung 5	Lösung von 40 % Fettalkoholsulfat mit 10 Vol-% CH ₂ OH	7,55	7,20
Mischung 6	Lösung von 40 % Fettalkoholsulfat mit 5 Vol-% CH ₂ OH	2,50	2,38
Sulfierung 67		-	14,12
Sulfierung 80			4,24
Rückstand			65
Destillat		(69 ⁻¹)	
Versuch 3			24
(Eindampfung)			

Es erschien jedoch erwünscht, neben der Nitrit-Methode, die immerhin einen gewissen apparativen und zeitlichen Aufwand erfordert und ausserdem Jod verbraucht, für die Belange des Betriebes noch eine einfachere und schneller durchführbare Methode zur Verfügung zu haben; auch wenn diese evtl. nicht den Grad der Genauigkeit, wie die Nitrit-Methode, erreichen sollte.

Diesen Forderungen schien die Titration mit Permanganat in alkalischen Medium nach Stamm²⁾ zu genügen.

Die Methode beruht darauf, dass Alkohole, Aldehyde, Ketone und Amine von Permanganat in alkalischer Lösung leicht zu Carbonat und Wasser oxydiert werden, während COOH-Gruppen, SO₂H-Gruppen, Äther, Halogenalkyle usw. nicht angegriffen werden.

Von den beiden in alkalischer Lösung möglichen Teilreaktionen des Permanganats



wird nur die erste, rasch verlaufende Stufe, die zum Manganat führt, für die Titration nutz-

1) Durch Hydroxylzahl bestimmt.

2) Z.f. angew. Chem. 1934, 791.

bar gemacht, indem durch einen stets vorhandenen örtlichen Überschuss von Permanganat verhindert wird, dass die Manganatstufe unterschritten wird.

Die Oxydation ist bei 40° sicher nach 10 Minuten beendet. Von einem Molekül CH_2OH werden dabei 6 Äquivalente O verbraucht.

Die Rücktitration kann in alkalischer Lösung mit Formiat erfolgen, wobei durch Zugabe von Bariumchlorid alles Manganat als BaMnO_4 vorher ausgefällt und so dem Angriff des Formiats entzogen wird. Oder es wird in saurer Lösung mit Oxalsäure zurücktitriert, wobei aber mit der Differenz zweier grosser Zahlen (aus Haupt- und Blindversuch) zu rechnen ist, da auch das bei der Methanoloxydation gebildete 5-wertige Mangan in saurer Lösung weiter zum 2-wertigen Mangan reduziert wird.

Es wurde zunächst an Mischungen mit bekanntem Methanolgehalt die Rücktitration mit Formiat ausgeprüft (s. Tabelle 3). Da auch Fettalkoholsulfatlösungen allein einen merklichen KMnO_4 -Verbrauch zeigen, wurde versucht, vor Zugabe des Permanganats das Sulfonat mit Bariumchlorid abzutrennen. Das erwies sich jedoch nicht als notwendig, da bei Gegenwart von Methanol der Angriff des Permanganats auf das Sulfonat anscheinend stark zurücktritt. Wir haben dann aber die Formiattitration wieder verlassen, da sie einige ernsthafte Nachteile aufweist.

- 1.) Verläuft sie gegen Ende ausserordentlich langsam, obwohl Schwermetallsalze, wie z. B. NiSO_4 , als Katalysator zugesetzt werden. Durch diese Verzögerung werden häufig Differenzen zwischen den Werten verschiedener Bearbeiter hervorgerufen;
- 2.) zeigt der Titer des Formiats starke Schwankungen, auch bei Aufbewahrung unter Stickstoff. Z. B. wurden im Blindversuch für 30 ccm 0,1 n KMnO_4 -Lösung am Vormittag 28 ccm, am Nachmittag aber 53 ccm Na-formiat verbraucht.

Gegen die saure Rücktitration bestanden zunächst die Bedenken dass Hauptversuch und Blindversuch beides grosse Zahlen darstellen und eine Differenz nur ungenau zu ermitteln sei. Die Prüfung ergab jedoch, dass die saure Rücktitration wesentlich besser auszuführen ist und auch konstantere Ergebnisse liefert als die Formiattitration.

Die Werte stimmen mit der nach der Nitritmethode gefundenen Ergebnissen überein. (s. Tabelle 4 und 5).

Methanolbestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Rücktitration mit Formiat.

Mischung	Ange- wandt ccm	Verbr. an KMnO_4	Faktor	Methanol gef. %	Bemerkungen
Lösung von 1 % Fettalkoholsulfat + 2 % Methanol	0,5	16,2	0,886	1,92	Ohne Zusatz von BaCl_2
		16,1		1,92	
		16,1		2,00	
		15,9		2,00	
Lösung von 1 % Fettalkoholsulfat + 1 % Methanol	1,0	15,1	0,938	1,01	Mit Zusatz von BaCl_2
		15,5		1,04	
		15,9		1,04	
		16,9		1,13	
Lösung von 1 % Fettalkoholsulfat + 0,5 % Methanol	2,0	18,7	0,938	0,63	Mit Zusatz von BaCl_2
		15,1		0,51	
		15,4		0,52	
		15,4		0,55	
Lösung von 1 % Fettalkoholsulfat + 0,1 % Methanol	10	18,9	0,927	0,11	Ohne Zusatz von BaCl_2
		19,0		0,11	
		9,6		0,12	
		9,5		0,12	

Über die Ergebnisse nach Rücktitration mit Oxalsäure vgl. Tab. 4 (Seite 7)

Tabelle 5.

Vergleich zwischen Nitrit- und Permanganatmethode zur Bestimmung von Methanol in Fettalkoholsulfatlösungen.

Probe	Methanolgehalt		
	Theoret. %	Permanganat- methode gef. %	Nitrit- methode gef. %
Lösung von 40 % Fettalkoholsulfat + 10 Vol.-% Methanol	7,33	7,20	7,32
Lösung von 40 % Fettalkoholsulfat + 3 Vol.-% Methanol	2,30	2,08	2,32
Sulfierung 67	-	14,12	15,6
Sulfierung 89 Destillationsrückst. Destillat	(69)	4,24 65	5,0 69
Versuch aus Nr. 244 3. Eindampfung	-	2,24	2,42

1) Durch Hydroxylzahl bestimmt.

Methanolbestimmung in FAS-Lösungen durch Ferringelat-
titration in alkal. Lösung.

Rücktitration mit Oxalösäure

Angewandtes Stamm - Lösung	0,20 g	Aufwille- g Lösung 100 cem H ₂ O	Aufgewandte Menge der Auffüllungs- gem = g Stamm- lösung	Veror. KMnO ₄ n/10 cem	Abzug Leer- + Blindrs. cem	Filter d. n/10 KMnO ₄ -L.	Methanolgehalt gef. %	ber. %
1.) 40 g Fettalkoholsul- fat + 10 cem CH ₃ OH auf 100 cem H ₂ O	1,045	1,44	10 0,144 5 0,072	23,9 23,9 13,5 21,2	3,8 3,9	0,990	7,55	7,35 7,35 7,05 7,54
2.) 40 g Fettalkoholsul- fat + 3 cem CH ₃ OH auf 100 cem H ₂ O	1,035	1,438 1,16 1,016	20 0,272 10 0,101 20 0,203	13,9 8,3 8,0 9,6	3,8 3,9	0,990	2,30	2,29 2,30 2,14 2,51
3.) Sulfierung 29	-	1,435	10 0,1435	17,3 17,3 10,5 11,0	3,8 3,9	0,990	-	4,95 5,00 4,87 5,24
4.) Sulfierung 67	-	1,296	5 0,065	20,4 20,8 21,1 20,3	3,8 3,9	0,990	-	13,40 13,82 14,05 13,05
5.) Sulfierung 526	-	1,078 0,793	20 0,216 10 0,079	13,4 13,8 17,6 7,7	3,8 3,9	0,990	-	2,35 2,43 2,47 2,54

100000000

Somit stehen also für die Methanolbestimmung in FAS-Lösungen zwei Methoden zur Verfügung. - Unter der Voraussetzung, dass die Lösungen keine anderen oxydierbaren Beimengungen enthalten, wird die schnell ausführbare Permanganatmethode für die Belange des Betriebes genügen, während für zweifelhafte Fälle die sichere Nitritmethode als Kontrolle dienen kann.

Abschliessend geben wir den Wortlaut der Arbeitsvorschriften.

A) Methanolbestimmung in FAS-Lösungen durch Permanganat-
titration.

a) Allgemeine Arbeitsweise.

Die verdünnte Lösung des Fettalkoholsulfats wird zu einer abgemessenen Menge (30 ccm) alkalischer 0,1 molarer Kaliumpermanganatlösung gegeben, wobei die Eichwaage so zu bemessen ist, dass nur etwa 1/10 der Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden. Die Mischung wird dann 7-10 Min. auf 40° erwärmt. Höhere Temperaturen sind wegen der Gefahr der Selbstersetzung des $KMnO_4$ zu vermeiden.

Abschliessend wird die Lösung mit 30 ccm 0,5 normaler Oxalsäure und einem Überschuss Schwefelsäure versetzt. Der dabei resultierende Oxalüberschuss wird mit 0,02-molarer Permanganatlösung wieder zurücktitriert.

Vorher wird ein "Leerversuch" mit 30 ccm 0,1 m $KMnO_4$ - und mit 30 ccm 0,5 n Oxalsäure allein in gleicher Weise durchgeführt und der dafür ermittelte Verbrauch von 0,02 molarer $KMnO_4$ -Lösung vom Hauptversuch abgezogen.

Ausserdem ist es notwendig, einen Blindwert abzuziehen, da die FAS-Lösungen immer einen gewissen Eigenverbrauch an Permanganat aufweisen. Für die Belange des Betriebes genügt es im allgemeinen, diesen konstant zu etwa 2 ccm 0,02 m Permanganatlösung anzunehmen.

Sollte es notwendig sein, den Blindwert erneut zu bestimmen, so darf dieses nicht mit Fettalkoholsulfat allein, sondern nur nach Zusatz einer bekannten Menge Methanol als Festsubstanz geschehen, da der Blindwert sonst wesentlich zu gross gefunden wird.

Zur Erläuterung des Vorgangs ist noch folgendes anzuführen:

Bei der Methanoloxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat wird dieses unter den gewählten Arbeitsbedingungen nur bis zur 6-wertigen Manganatstufe reduziert. Bei der Rücktitration mit Oxalsäure in saurer Lösung wird aber auch das 6-wertige Mangan bis zur

Mangan-(II)-Stufe umgewandelt. Das heisst also praktisch: Werden die 30 cem 0,1 n Permanganat in alkalischer Lösung quantitativ durch das Methanol bis zum Manganat reduziert, so verbraucht dieses nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 noch $\frac{1}{2} \cdot 30 = 15$ cem 0,5 n Oxalsäure. Es ist aber notwendig, die Einwäge so zu bemessen, dass nur etwa 50 % des Permanganats in alkal. Lösung durch das Methanol verbraucht werden (da sonst Gefahr besteht, dass schon hierbei die Mn-VI-Stufe unterschritten wird.) Es werden also von dem verbleibenden Manganat/Permanganat/Gemisch rund 27 cem der vorgelegten 30 cem 0,5 n Oxalsäure oxidiert. Bildet man nun die Differenz aus Haupt- und Leerversuch, so werden hierfür nur etwa 3 cem 0,5 n Lösung erhalten, die dem durch das Methanol hervorgerufenen Permanganatverbrauch entsprechen. Zur Erreichung einer grösseren Genauigkeit wird die Reduktion dieses Oxalsäureüberschusses aber nicht mit 0,1 n, sondern mit 0,02 n = 0,1 n Permanganatlösung vorgenommen, von der jetzt also bei richtig bemessener Einwäge etwa 15 cem verbraucht werden sollen. Es ist erforderlich, nur von dieser Lösung den genauen Titer zu kennen. Von der zuerst angegebenen 0,1 n bzw. 0,5 n Lösungen ist es lediglich notwendig, immer die genau gleiche Menge abzumessen, da sich hierbei jeder Fehler auf die Endtitration verflüchtigt auswirkt. Zur Berechnung muss man wissen, dass 1 Mol Methanol 6 Äquivalente O verbraucht, damit entspricht bei der Endtitration

$$1 \text{ cem } \frac{1}{10} \text{ Nme.} = \frac{30}{10 \cdot 6} = 0,55 \text{ mg Methanol.}$$

b) Benötigte Lösungen:

- 1) 0,1 n (= 0,5 n) Permanganatlösung
- 2) 0,1 n (= 0,02 n) Permanganatlösung, enthaltend 3,161 g $KMnO_4$ /l, eingestellt gegen 0,1 n Oxalsäure (Lösung 4).
- 3) Oxalsäure etwas stärker als 0,5 n, enthaltend etwa 34 g $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$
- 4) 0,1 n Oxalsäure (genau eingestellt)
- 5) Natronlauge (30 g feine NaOH in 100 cem H_2O)
- 6) Schwefelsäure 50 %
- 7) Manganacetat 50 g $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$ /l.

c) Ausführung der Bestimmung.

Von der Fettalkoholsulfatpaste wird etwa 1 g im Messkolben eingewogen und auf 100 cem mit Wasser aufgefüllt. Von der Auffüllung werden 5 - 20 cem zu einer in einem Erlenmeyerkolben befindlichen Mischung von genau 30,0 cem 0,1 n Permanganat und etwa 10 cem Natronlauge (Lösung 5) gegeben und 7-10 Min. auf 40° erwärmt. - Dann gibt man die Oxidationsmischung in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben,

In den sich genau 30 ccm 0,5 n Oxalsäure, 15 ccm 50%ige Schwefelsäure und 5 ccm Kaliumsulfat auf 50° erwärmt befinden, unter lebhaftem Umschütteln hinzugeben und achten darauf, dass sich in der entstehenden Schaumschicht kein Permanganat oder Braunsteinflocken eingeschlossen bleiben. - Dann wird sofort mit 0,1 n (0,02 n) Permanganatlösung auf bleibende Rotfärbung titriert. (Sollte überfärbt sein, so kann mit 0,1 n Oxalsäure der Überschuss zurückgenommen werden). Ein Leerversuch wird vorher in gleicher Weise mit 30 ccm 0,1 n $KMnO_4$ und 30 ccm 0,5 n Oxalsäure ohne Fettalkoholnatriulfärbung durchgeführt.

Werden mehr als 25 ccm oder weniger als 5 ccm n/10 $KMnO_4$ verbraucht, so ist die Bestimmung mit einem entsprechend größeren oder kleineren Teil der Auffüllung zu wiederholen. (Ausserdem ist es empfehlenswert, zur Übersteuerung des Ergebnisses auch bei passender gewählter Einwaage eine Wiederholung mit der Hälfte der Einwaage durchzuführen).

Berechnung:

Einwaage: 0,2 g beifüllt auf 100 ccm

Angewandte Menge:

bei Auffüllung: 2 ccm

Verbrauch an 0,1 n (= 0,02 n) Permanganat:

Hauptversuch: 5 ccm

Leerversuch: 0 ccm

Einheitswert: 6 ccm (= 2 ccm)

Reaktion des Permanganats:

1 Methanol = $(5 - 0 - 0) \cdot 1 = 5,2$

B) Vorschrift zur Bestimmung von Methylalkohol in Fettalkoholnatriulfärbungen mittels salpetriger Säure.

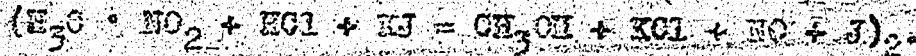
Grundlage der Methode.

Die Methode beruht auf der schnellen Bildung und Verweilungsgeschwindigkeit sowie Flüchtigkeit der Nitrosarten der niederen Alkohole und zwar besonders des Methylnitrits. Dieses in Wasser unlösliche Gas (Sdp. -12° C) wird aus der Reaktionslösung



mittels eines sauerstoff-freien Stickstoffstromes durch eine gesättigte Natriumbicarbonatlösung unzersetzt in eine Vorlage von verdünnter Salzsäure und Kaliumjodidlösung fortgeführt, in der die Ver-

seifung erfolgt:



Das hierbei freiwerdende Jod ist ein Mass für die ursprünglich vorhandene Menge Methylalkohol und wird mit Thio-sulfat-Lösung in üblicher Weise zurücktitriert.

Für 0,0032 g CH_3OH wird 1,0 ccm 0,1-n $Na_2S_2O_3$ -Lösung verbraucht.

Da die Lösungen von Fettalkoholsulfat in bewegtem Wasser stark schäumen, ist eine Vorbehandlung des zu analysierenden Materials unerlässlich. Durch möglichst vollständige Ausfällung des Fettalkoholsulfatanteils mittels Bariumacetat kann das Schäumen weitgehend ausgeschaltet werden.

Die Abtrennung des Methylalkohols geschieht mit dem Wasser durch Destillation. Dabei verwenden wir einen Schlenk-Kolben (Schnitz u. Gen., Jena).

Die Apparatur zur Bestimmung²⁾ des Methylalkohols nach der Nitritester-Methode besteht (s. Zeichnung Nr. 24/39 -16) aus einem Schüttelgefäß und mehreren Intensiv-Waschflaschen. Das Schüttelgefäß entspricht dem bei der Bestimmung der primären Amine nach van Slyke gebräuchlichen Entwicklungskolben. Als Gaswaschflaschen haben sich neben mit Glasfritten versehenen nach W. Enser (s.c.) die "Waschflaschen für Absorption und Filtration" von H. Wenzel³⁾, die zur Bestimmung von Monomethylamin, Kohlenoxyd und Sauerstoff seit mehreren Jahren in unserem Laboratorium gebräuchlich sind, gut bewährt.

Ausführung der Bestimmung:

Vorbehandlung der Probe: 2 bis 5 ccm der Fettalkoholsulfatpaste werden in einen 500 ccm fassenden Schlenk-Kolben eingewogen und mit 20 g Bariumacetat sowie 50 ccm dest. Wasser versetzt. Das Ganze wird nach ~~erleuchtung~~ eines Kühlers fast bis zur Trockne verdampft, wobei das Destillat in einem 100 ccm-Messzylinder aufgefangen wird. Dann wird weiteres Wasser (etwa 40 ccm) in den Kolben gegeben, umgeschwenkt und in die gleiche Vorlage abdestilliert. Das Kondensat, das alles Methanol enthält, wird bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt.

1) Vgl. C. Weygand "Organisch-chem. Experimentierkunst" v. F. A. Barth, Leipzig, 1938 S. 106. "Vakuum-Fraktionierapparat".

2) H. Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, Springer, Berlin, 1933 S. 24.

3) Labor-Ver. Nr. 74/453 v. 31.1.1936 "Bestimmung von Ammoniak in hochproz. Methylamin."

Einrichtung der Apparatur: Man beschickt den Einfülltrichter (1; Zeichnung) des Schüttelgefäßes mit 10 ccm Eisessig und das Schüttelgefäß durch den Gas-Einleitungsrichter mit 30 ccm gesättigter Natriumnitritlösung. In die angeschlossene Spiralschflasche gibt man durch den Trichter 15 bis 20 ccm Bikarbonatlösung. Von den folgenden Umlaufschflaschen wird die erste mit 40 ccm 10%iger Kaliumjodidlösung, 10 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) und 5 ccm Stärkelösung und ihre Bürette mit 50 ccm 0,1-n Natriumthiosulfatlösung gefüllt; in die zweite - nur zur Kontrolle dienende Schflasche - werden diese Reagentien in 10-facher Verdünnung gegeben. Der dahinter geschaltete Blasenwähler wird mit etwa 40 ccm alkalischer Permanganatlösung (50 g $KMnO_4$, 25 g KOH in 1 Liter H_2O) gefüllt.

Vor Beginn der Analyse verreibt man die Luft aus der Apparatur mit Stickstoff, der durch Chromchloridlösung gewaschen wurde. Danach stellt man den Stickstoffstrom auf eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 5 l/h ein und lässt gerade soviel Eisessig in das Trichterrohr (1) des Schüttelgefäßes vorsichtig ablaufen, bis der Flüssigkeitsepiegel der Nitritlösung erreicht ist. In die Umlaufschflasche gibt man aus der Bürette soviel Thiosulfatlösung, bis die Jodlösung auf hellviolette Färbung eingestellt ist.

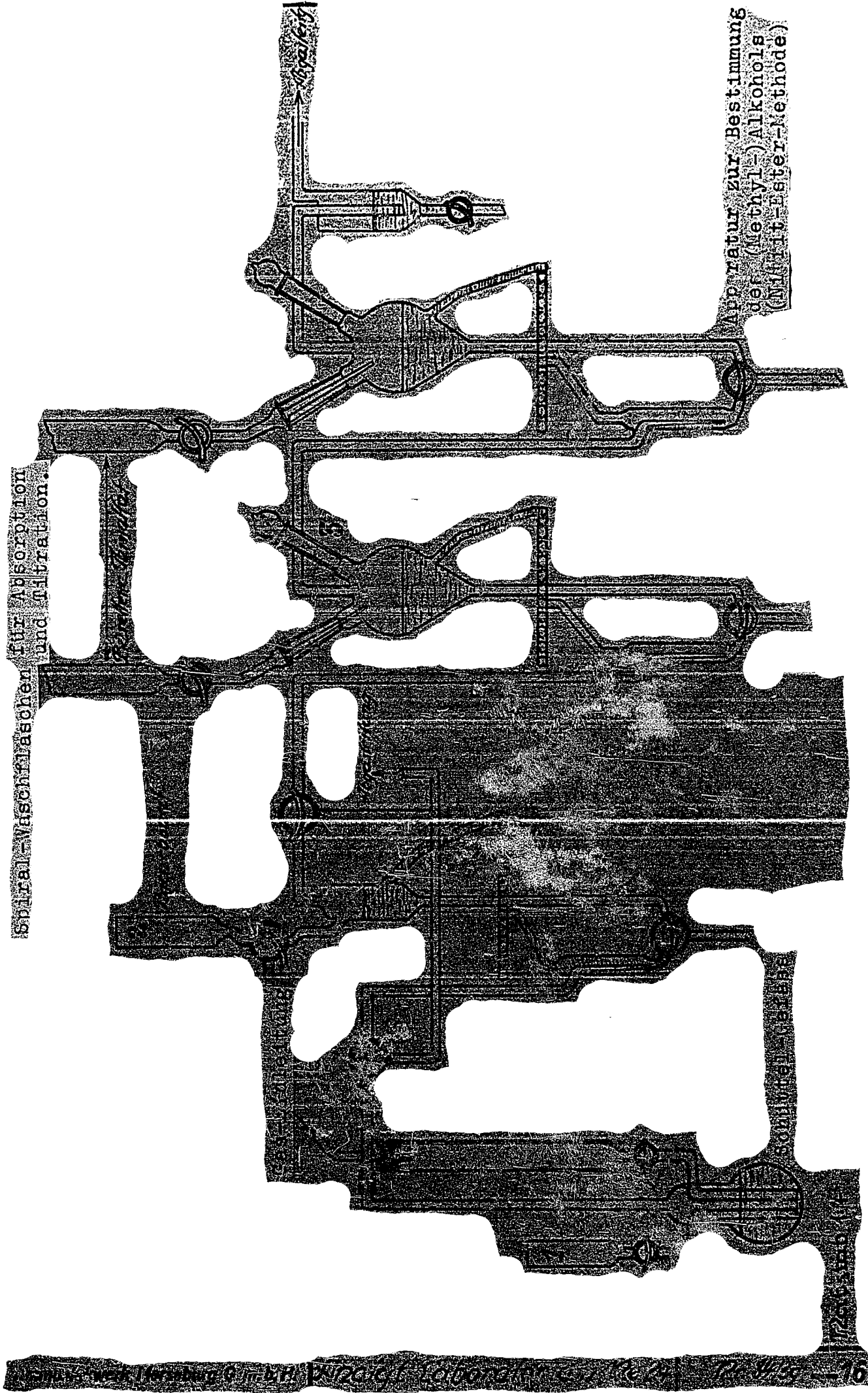
Während nun der Stickstoffstrom vorübergehend umgeschaltet wird (Abgasleitung), lässt man in das Schüttelgefäß nacheinander Eisessig, 5 bzw. 10 ccm der wässrigen Methylethanolprobe und zum Nachspülen etwa 4 ccm dest. Wasser einlaufen, ohne dass dabei Luft mit einströmt und bringt die mechanische Vorrichtung in Gang unter gleichzeitiger Rückschaltung des Stickstoffstroms auf die Apparatur. Im Verlaufe von etwa 1 1/2 Stunde wird aller entstandene Nitritester von dem Stickstoffstrom nach der Schflasche transportiert, in der das im Produkt gebildete Jod laufend mit der Thiosulfatlösung reduziert wird.

Berechnung: Wurden a Gramm Methylethanol eingegeben und b ccm 0,1-n Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so enthält das Muster

$$\frac{100 \cdot a \cdot 0,0032}{b \cdot 100} = 3,2 \frac{a}{b} \% \text{ Methylethanol.}$$

470000014

Spiral-Flaschen für Absorption und Titration.



Apparatur zur Bestimmung
des (Methyl-) Alkohols
(Mikro-Ester-Methode)