

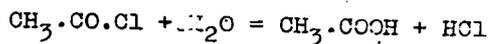
Nr. 48.

Hauptlaboratorium

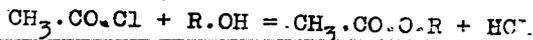
Im April 1939.

Bestimmung von Wasser in Alkoholen.1. Allgemeines.

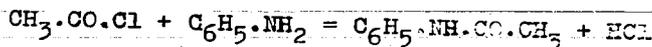
Acetylchlorid wird durch Wasser nach der Gleichung



unter Bildung von zwei Äquivalenten Säure hydrolytisch gespalten. Andererseits setzt sich Acetylchlorid mit Alkoholen unter Bildung der entsprechenden Acetylderivate und von 1 Mol Salzsäure nach der Gleichung



um. Auch Amine reagieren mit Acetylchlorid in ähnlicher Weise, wobei die entsprechenden Acetylamine, z.B.



(Anilin) (Acetanilid)

entstehen.

Diese Reaktionen gestatten die maßanalytische Bestimmung von Wasser in Alkoholen.

Setzt man nämlich zu einem wasserhaltigen Alkohol überschüssiges Acetylchlorid in einem geeigneten Lösungsmittel, so entsteht nach den beiden ersten Gleichungen eine gewisse Menge Säure, und zwar für je 1 Mol Wasser ein Äquivalent an Säure mehr, als ohne Wasser gebildet würde. Diesen Überschuß an entstandener Säure erfährt man, indem man in einem parallel durchgeführten Blindversuch die gleiche Menge Acetylchlorid mit Anilin zersetzt. Die Säure wird dann mit alkoholischer Kalilauge titriert.

2. Reagenzien.

Toluol puriss. über Natriumdraht getrocknet;  
Chloroform puriss. über Phosphorpentoxyd destilliert;  
Acetylchlorid, Pyridin sowie Anilin: jeweils reinste Reagenzien von Merck.

$\frac{n}{2}$  - Lösung von Acetylchlorid in Toluol-Chloroform (1:1). Da es nicht möglich ist, sich eine genau  $\frac{n}{2}$  - Lösung von Acetylchlorid, wovon 39,24 g im Liter erforderlich wären, herzustellen und da sich die genaue Einstellung durch den Blindversuch auch erbringt, wendet man etwa 36 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid ( $s = 1,105$ ) für 1 Liter an.

$\frac{n}{4}$  alkoholische Kalilauge. Man stellt sich auch hier eine Lösung her, deren Gehalt nur angenähert richtig ist (theor. 56,104 g KOH im Liter), und stellt die Lösung mit Phenolphthalein als Indikator gegen chem. reine Bornsteinsäure oder Oxalsäure ein.

### 3. Ausführung.

Man verwendet zum Abwägen des Alkohols zweckmäßig kleine Becherchen, die man sich in zwei verschiedenen Größen aus zwei Glasrohren herstellen kann, die in kleine Stücke von 10 - 20 mm Länge geschnitten werden und deren eine Seite man zu einem flachen Boden zuschmilzt. Man erhält z.B. aus einem Glasrohr von 8 mm l.W. Becherchen von 13 mm Höhe und 0,5 cm<sup>3</sup> Inhalt und aus einem Rohr von 10 mm l.W. Becherchen von 18 mm Höhe und 1 cm<sup>3</sup> Inhalt. Als Inhalt ist das Fassungsvermögen bei  $\frac{3}{4}$ -Füllung zu verstehen. Diese Becher kann man beim Wiegen mit kleinen runden Glasplättchen bedecken. Bei wasserärmeren Alkoholen verwendet man entsprechend größere Becher bzw. kleine Wägegläschen.

Man wiegt je nach der Wassermenge des Alkohols 0,5 g oder mehr von dem zu untersuchenden Alkohol ein, bringt das Becherchen samt Inhalt in eine gut schließende 250 cm<sup>3</sup> - Schliffflasche und gibt aus einer Bürette 5 cm<sup>3</sup> trockenes Pyridin (als Katalysator) hinzu. Dann setzt man aus einer Bürette eine genau gemessene Menge der Acetylchloridlösung zu, die sich ganz nach dem Wassergehalt des Alkohols richtet und unter Umständen vorher durch einen Handversuch ermittelt werden muß. Die Spitze der Bürette wird zu einer längeren Kapillare ausgezogen, deren Spitze sich beim Zusatz der Acetylchloridlösung etwa 3 cm über dem Boden der Schliffflasche befinden soll. Man verschließt jetzt die Flasche und schüttelt öfter um, ohne jedoch den Schliff zu benetzen, bis die Lösung homogen und klar geworden ist. (Dauer 10 - 20 Minuten).

Nach dieser Zeit gibt man aus einer Burette 5 cm<sup>3</sup> Anilin zu, schüttelt kräftig um und titriert nach etwa 10 Minuten die gebildete Säure mit  $\frac{n}{4}$  Alkoholischer Kalilauge und Phenolphthalein als Indikator.

Blindversuch.

Er wird mit denselben Mengen und genau in derselben Weise wie der eigentliche Versuch - nur ohne Alkoholzusatz - durchgeführt.

Säurezahl.

Falls der zu untersuchende Alkohol nicht neutral reagiert, ist sein Säuregehalt vorher in einem besonderen Versuch getrennt zu bestimmen und eine der Menge des angewandten Alkohols entsprechende Menge an  $\frac{n}{4}$  KOH abzu ziehen.

4. Besondere Hinweise.

Da Acetylchlorid auch in der verdünnten Lösung einer indifferenten Lösungsmittels - durch Spuren von Wasser leicht hydrolytisch gespalten wird, ist die  $\frac{n}{2}$  - Lösung von Acetylchlorid vor der Berührung mit der Atmosphäre möglichst zu schützen. Verwendet man z.B. Büretten, die durch Druckluft aus einer Vorratsflasche gefüllt werden, so ist diese Luft erst durch Magnesiumperchlorat zu trocknen. Zweckmäßig verwendet man Überlaufbüretten mit automatischer Nullpunkteinstellung. Bei Anwendung kleiner Mengen Acetylchloridlösung hat sich auch der Gebrauch automatischer Derrona-Büretten sehr empfohlen.

Verwendet man weniger als 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{2}$ -Acetylchlorid-  
lösung, so bedient man sich besser einer  $\frac{n}{2}$  oder  $\frac{n}{4}$ -alko-  
holischen Kalilauge zur Titration der Säure.

5. Berechnung.

$$f = \text{Faktor der } \frac{n}{4} \text{ - alkoh. KOH}$$

$$a = \text{cm}^3 \frac{n}{4} \text{ KOH beim Hauptversuch}$$

$$b = \text{cm}^3 \frac{n}{4} \text{ KOH beim Blindversuch}$$

$$1 \text{ l } \frac{n}{4} \text{ KOH} = 18,0156 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{4} \text{ KOH} = 0,018016 \text{ g H}_2\text{O} \text{ (log} = 0,25565-2)$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{(a-b) \cdot f \cdot 0,018016 \cdot 100}{\text{Einwage Alkoh. in g}} \text{ Gew.}\%$$

6. Beispiel.

$f = 1,0252$  (Faktor der  $\frac{n}{T}$  KOH), d.h. 1000 cm<sup>3</sup> der alkohol. Kalilauge verbrauchen z.B. 1025,20 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{T}$ -Oxal-säurelösung.

$$a = 41,38 \text{ cm}^3 \quad b = 25,25 \text{ cm}^3$$

Einwage: 0,8972 g Alkohol

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{(41,38 - 25,25) \cdot 1,0252 \cdot 0,018016 \cdot 100}{0,8972} = 33,20 \text{ Gew.}\%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 33,2 \text{ Gew.}\%$$

Will man wissen, wieviel g Wasser in 100 cm<sup>3</sup> des Alkohols enthalten sind, so muß man den gefundenen Wert mit dem spez. Gew. des Alkohols multiplizieren. Wenn dieses beispielsweise 0,798 sein soll, so wäre der Wassergehalt:

$$33,2 \cdot 0,798 = 26,5$$

$$\text{H}_2\text{O} = 26,5 \text{ g/100 cm}^3.$$

Anmerkung.

Reagiert der Alkohol gegen Phenolphthalein sauer, so ist seine Acidität zu bestimmen, d.h. der Verbrauch an  $\frac{n}{T}$  KOH für die zur Wasserbestimmung angewandte Menge Alkohol. Die Anzahl cm<sup>3</sup> ist von der obigen Differenz a-b noch zu subtrahieren. Ferner hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, wenn man die Konzentration der  $\frac{n}{T}$ -Acetylchloridlösung in einzelnen Fällen etwas höher wählt. Z.B. wird bei Alkoholen mit einem Wassergehalt über 30 g/100 cm<sup>3</sup> eine Acetylchloridlösung gebraucht, deren Konzentration etwa 0,6 normal ist.

7. Genauigkeit.

Die Genauigkeit der Methode beträgt 2 - 5 Einheiten der zweiten Dezimale, mindestens jedoch eine Einheit der ersten Dezimale.

Dr.  
gez.: Rottig

redigiert:    gez.: Dr. Tramm    gez.: Dr. Henke-Stark