

Sämmtliche Verbindungen sind krystallisirbar und alle ohne Ausnahme analysirt. Das Ausführlichere über dieselben werde ich nächstens in den Ann. Chem. Pharm. mittheilen.

Rütti bei Bern, den 13. November 1873.

### 360. G. Krell: Ueber die Ermittlung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeist.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Der ausserordentliche Aufschwung, welchen die Fabrication und der Verbrauch der Methylfarben in den letzten Jahren genommen hat, verlieh dem Holzgeist, resp. dem Methylalkohol, eine grosse Wichtigkeit für die Farbenindustrie und machte ihn zu einem der werthvollsten Produkte der Holzdestillation.

Der Holzgeist des Handels, auch der höchstrectificirte, ist ein Gemenge von verschiedenen, zum Theil noch nicht untersuchten Körpern, in oft wechselndem Verhältniss, und ist der Methylalkohol nicht einmal immer der Hauptbestandtheil dieses Gemenges.

Die bisher in der Technik gebräuchlichen Prüfungsmethoden des Holzgeistes: Siedepunct, spec. Gewicht, Verhalten gegen Schwefelsäure, Natronlauge, Kochsalzlösung, Wasser u. s. w. geben über den Gehalt an wirklichem Methylalkohol fast gar keinen Anhalt. Die Kenntniss des Methylalkoholgehaltes des Holzgeistes ist aber für die Farbenfabrication, sowie für die Werthbestimmung desselben von höchster Wichtigkeit.

Diese Umstände veranlassten mich, Versuche zu einer möglichst einfachen Ermittlung des Methylalkoholgehaltes im Holzgeist anzustellen. Ich gelangte dabei zu dem Resultate, dass die Umsetzung des Holzgeistes in Jodmethyl am geeignetsten ist, über den Gehalt an Methylalkohol Aufschluss zu geben.

Die Anwendung von Phosphordijodid, anstatt Jod und Phosphor, in dem unten näher beschriebenen Apparat, ist es leicht, jede einzelne Untersuchung unter immer gleichen Umständen vorzunehmen. Wenn dann die erhaltene Menge Jodmethyl auch keine absolute Angabe über den Methylalkoholgehalt abgibt, da derartige Reactionen nie so glatt verlaufen, um theoretische Ausbeute zu liefern, so ist doch in dieser Methode ein sicherer Anhalt gegeben für die Vergleichung verschiedener Holzgeistsorten.

Unterwirft man z. B. absoluten, reinen Methylalkohol diesem Verfahren, so gestattet die Vergleichung der Jodmethylausbeute von diesem mit der Jodmethylausbeute des fraglichen Holzgeistes einen auch in Zahlen ausdrückbaren Schluss auf den wirklichen Gehalt an Methylalkohol.

Die hauptsächlichste Verunreinigung des Methylalkohols (Verfälschung ausgeschlossen) bildet das Aceton. Dieses letztere in absolut reinem Zustand, in der unten beschriebenen Weise auf Phosphordijodid einwirkend, giebt keinerlei dem Jodmethyl ähnliche Körper; bei der Temperatur von  $100^{\circ}$  C. erhält man nur wenige Tropfen Destillat, welche sich beim Schütteln mit Wasser fast vollständig lösen. Durch Aceton kann also die Ausbeute an Jodmethyl nur unwesentlich beeinflusst werden, was auch durch den Versuch bestätigt wurde.

Anders verhält es sich mit einer andern sehr häufigen Verunreinigung des Holzgeistes, dem Essigsäuremethyläther. Dieser liefert mit Phosphordijodid auch etwas Jodmethyl, und zwar wird die im Essigsäuremethyläther enthaltene Methylgruppe nach den Ergebnissen des Versuchs auch in Jodmethyl umgesetzt. Dieser reine Aether in der vorgeschlagenen Weise mit Phosphordijodid behandelt, giebt bei  $100^{\circ}$  C. ein Destillat, welches sich etwa zur Hälfte in Wasser löst, — der unlösliche Theil des Destillates ist Jodmethyl. Durch dieses würde allerdings die Prüfungsmethode beeinflusst; zieht man aber in Betracht, dass bei der Anwendung des Holzgeistes zur Methylierung des Anilins der Essigsäuremethyläther auch in dem Maasse, als er die Methylgruppe enthält, zur Methylierung des Anilins beiträgt, so kann in den meisten Fällen der Technik, für welche allein auch diese Prüfungsmethode bestimmt ist, diese Fehlerquelle unberücksichtigt bleiben.

Ausserdem hat man ein sehr einfaches Verfahren, den Essigsäuremethyläther quantitativ im Holzgeist nachzuweisen, indem man ihn mit einer gemessenen Menge Normal-Natronlauge versetzt, etwas erwärmt und dann mit Normalsalzsäure zurücktitrirt, — aus dem Wenigerverbrauch an Salzsäure lässt sich leicht die Menge des Aethers berechnen.

Die übrigen, der Quantität nach unbedeutenden, Verunreinigungen des Holzgeistes, grösstentheils noch unbekannte Kohlenwasserstoffe, geben mit Phosphordijodid harzartige Körper und bei  $100^{\circ}$  gar kein Destillat — eine Verunreinigung des Jodmethyls durch Produkte dieser Körper ist daher nicht zu fürchten, was auch durch den Versuch nachgewiesen wurde.

Eine nähere Beschreibung, wie ich die Prüfung der Holzgeistsorten ausführe, lasse hier folgen:

In ein Glaskölbchen von ca. 100 Grm. Inhalt giebt man 30 Grm. trocknes Phosphordijodid ( $PJ_2$ ) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein kleines 5 C. C. fassendes Tropfgefäss, die andere Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das Letztere dient mit einer guten Kühlvorrichtung umgeben als Rückflusskühler und später bei geringer Neigung des Kölbchens zugleich als Abflusskühler.

In das Tropfgefäß bringt man genau 5 C. C. des zu untersuchenden Holzgeistes von der Temperatur von  $15^{\circ}$  C. und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphorjodid fließen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang mit kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Apparat einige Neigung, genügend, um das Destillat ausfließen zu lassen, und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch Etwas übergeht. Gegen das Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden.

Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 C. C. und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 C. C. mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohre durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise das Wasser zum Ausspülen des Rohres zusetzen.

Das in der Vorlage so gesammelte Jodmethyl wird mit dem Wasser geschüttelt und dann die Quantität desselben bei einer Temperatur von  $15^{\circ}$  C. abgelesen.

5 C. C. absoluter, chemisch reiner Methylalkohol (aus Benzoesäure-Methyläther hergestellt) gab 7.19 C. C. Jodmethyl, welche Quantität auch annähernd der theoretischen Ausbeute an Jodmethyl entspricht. Durch Vergleichung der bei den Proben erhaltenen Quantitäten Jodmethyl lässt sich der Procentgehalt des fraglichen Holzgeistes an Methylalkohol durch einfache Proportion berechnen, oder aber, wenn man den Raum von 7.19 C. C. der Vorlage in 100 Theile getheilt hat, direct ablesen.

Rübeland, 10. November 1873.

Chem. Laboratorium der Harzer Werke.

### 361. E. Salkowski: Berichtigung.

(Erwähnt in der Sitzung.)

Die Formel, welche ich der aus dem Taurin im Organismus entstehenden Säure (Taurocarbaminsäure oder besser vielleicht Uramidoisäthionsäure) beigelegt habe, ist ohne Zweifel nicht der richtige Ausdruck für die Lagerungsverhältnisse der Atome. Die Analogie mit den aromatischen Uramidosäuren und der Hydantoinsäure, sowie