

515. G. Kraemer u. M. Grodzki: Ueber Bestimmungsmethoden von Methylalkohol zu Farbzwecken.

(Vorgetragen von Herrn Kraemer)

Nach den Ermittlungen des Hrn. Krell<sup>1)</sup> die in ihren wesentlichen Resultaten von uns<sup>2)</sup> bestätigt werden konnten, erhält man bei der üblichen Methode, den Methylgehalt eines Holzgeists zu bestimmen aus 5 Cc. eines Holzgeists von 100 pCt. Methylalkohol, also aus reinem Methylalkohol 7.2 Cc. Jodmethyl. Diese Zahl welche bekanntlich von der theoretisch berechneten (7.8 Cc.) nicht unerheblich abweicht, glaubten wir dadurch erklären zu können, dass einerseits ein Theil des Jodmethyls in dem Apparat als Dampf zurückbleibt, andererseits aber auch auf Kosten des Methylalkohols Methylphosphorsäure gebildet wird. Die letztere Vermuthung erwies sich indessen bei dem weiteren Studium dieser Frage als nicht richtig. Die zurückbleibenden Phosphorsäuren, mit rauchender Salpetersäure oxydirt und an Baryt gebunden, geben nur Spuren eines löslichen Barytsalzes, so dass also dieser Grund der Minderausbeute als beseitigt anzusehen ist.

Bei dem grossen Interesse, welches wir an der Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit der Methode nehmen, haben wir uns dabei nicht zu beruhigen vermocht und sind noch einmal an eine gründliche Bearbeitung des Gegenstandes gegangen. Als Material zur Darstellung des reinen Methylalkohols wählten wir diesmal nicht das Oxalat oder Benzoat sondern das Formiat, welches mit grösster Leichtigkeit durch Digestion von Methylalkohol mit Ameisensäure vom spec. Gew. 1,22 erhalten werden kann. Das so erhaltene Methylformiat siedete constant bei 31.6—32.4°, Barometerstand 764.8. Das spec. Gew. wurde bei 15° zu 0.9797 bestimmt abweichend von der von Kopp bei 0° erhaltenen Zahl 0.9437. Die Dampfdichte ergab 30.64 anstatt 30.

Wir hatten circa 20 Kilo eines innerhalb 31—33° siedenden Methylformiats zur Verfügung, welches nunmehr mit berechneten Mengen einer mit 2 Theilen Wasser verdünnten Natronlauge zersetzt wurde. Nach kurzer Digestion — die Zersetzung geht augenblicklich vor sich — wurde aus einem kupfernen Colonnenapparat abdestillirt und auf diese Weise sofort ca. 9 Kilo eines Alkohols von 98 pCt. Tralles erhalten. Dieser bedurfte nur einer einmaligen Rektification über frisch gebrannten Kalk, um nahezu wasserfrei zu sein. Eine Jodmethylanalyse dieses Körpers ergab nicht 7.2 Cc. sondern 7.4 Cc. Jodmethyl und wir vermochten diese Zahl sogar auf 7.45 Cc. zu erhöhen, indem wir den Alkohol noch einmal über metallisches Natrium abdestillirten. Darüber hinaus gelang es indessen nicht zu kommen,

<sup>1)</sup> Krell, diese Ber. VI, 1310.

<sup>2)</sup> Krämer u. Grodzki, diese Ber. VII, 1492.

wie oft auch die Operation mit Natrium wiederholt wurde. Wir schliessen daraus, dass die Zahl 7.45 die höchste ist, welche man aus 5 Cc. reinen Methylalkohols unter den von uns angegebenen Bedingungen erhalten kann, und dass also die nun noch 0.35 Cc. betragende Differenz mit der berechneten Zahl 7.8 auf Spuren sich bildenden Methylphosphins und dem Angefülltbleiben des Apparats mit Jodmethyl Dampf zu schieben ist. Das hierbei in Frage kommende Volum betrug für den Kühler 100 Cc., für das Kölbchen 30 Cc.

Der Grund dieser von Krells und unseren früheren Beobachtungen abweichenden Bestimmung ist auf zweierlei Umstände zurückzuführen. Der aus dem Oxalat resp. Benzoat dargestellte Methylalkohol, von dem uns noch eine Probe zur Verfügung stand, erwies sich obwohl durch Aetzbaryt getrocknet als nicht ganz wasserfrei, denn wiederholtes Abdestilliren über Natrium bewirkte, dass nicht 7.2, sondern 7.35 Cc. Jodmethyl daraus erhalten wurden; diese geringere Zahl, sowie die Verschiedenheit des Geruchs zeigten aber auch, dass in dem früher untersuchten Alkohol kleine Mengen fremder Bestandtheile enthalten sein müssen.

Um über die Wirksamkeit des Aetzbaryts gegenüber der des Natriums Aufschluss zu erhalten, haben wir vergleichende Versuche angestellt.

200 Gr. Methylalkohol von 98 pCt. Tralles gaben nach dem Trocknen mit 4 Gr. Natrium 7.38 Cc. Jodmethyl von Neuem mit 3 Gr. Natrium behandelt, 7.45 Cc. Dieselbe Menge desselben Alkohols musste nach einander mit 40, 30, 20 und nochmals 20 Gr. Aetzbaryt getrocknet werden, um endlich die Zahl 7.45 zu ergeben. Das Trocknen von Alkoholen mittelst Natrium ist also entschieden als zuverlässiger dem mittelst Aetzbaryt vorzuziehen. Da der fragliche Alkohol ausschliesslich mit Aetzbaryt getrocknet und uns die verhältnissmässig geringe Wirksamkeit dieses Agens nicht bekannt war, so mag es bei dem Trocknen an der nöthigen Vorsicht gefehlt haben, um die allerletzten Feuchtigkeitsspuren zu entfernen.

Was die fremden Beimengungen anlangt, so müssen sie durch die lange andauernde Wirkung des Alkalis auf die Aether resp. den freien Methylalkohol entstanden sein, welche bei der diesmal von uns eingeschlagenen Methode ausgeschlossen war. Wir hatten damals keinen Grund an der Reinheit unseres Methylalkohols zu zweifeln, da das spec. Gew. mit dem von Delfs gefundenen übereinstimmte. Das nunmehr gefundene spec. Gewicht differirt etwas davon. Wir finden 0.7984 bei 15° C. anstatt früher 0.7997. 100 Cc. siedeten bei 764.8 Barometerstand von 65.6—66.2 eines Geisler'schen Normalthermometers. Thermometer 30° im Dampf.

Die Krell'sche Bestimmungsmethode mit der kleinen Abänderung welche wir uns in der früheren Publikation vorzuschlagen erlaubten,

hat in der Praxis allgemein Eingang gefunden und kann auch als genügend scharf angesehen werden. Leider ist sie nicht in allen Fällen massgebend für die Güte des Methylalkohols, wovon sich die Herren Methylanilinfabrikanten des Oefteren zu ihrem Schaden überzeugen müssen. Es blieb die Frage zu beantworten, worauf diese Erscheinung basire, ob also in dem Holzgeist nicht Körper vorkommen, welche zwar Jodmethyl geben, nicht aber methylirend auf das Anilin wirken.

Wie wir in der vorstehenden Abhandlung zeigen, ist das Methylacetal ein integrierender Bestandtheil des rohen Holzgeists und da der Siedepunkt desselben mit dem des Methylalkohols nahezu übereinstimmt, so erschien es uns für die Entscheidung dieser Frage von Wichtigkeit, sein Verhalten zur Jodprobe zu prüfen. Da die Isolirung dieses Körpers aus dem Holzgeist zu grosse Schwierigkeiten macht, zogen wir es vor, ihn nach den bekannten Methoden von Wurtz<sup>1)</sup> und Alsberg<sup>2)</sup> darzustellen. Durch Oxydation einer Mischung von Methyl- und Aethylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man ein Dimethylacetal, welches leicht mit geringen Mengen der übrigen zu gleicher Zeit entstehenden Acetale verunreinigt sein kann und da es uns auf absolute Reinheit des Körpers ankam, so benutzten wir zur Darstellung grösserer Mengen die zweite Methode.

Es wurden zu diesem Ende 2 Liter Methylalkohol, 1 Liter Aldehyd und  $\frac{1}{4}$  Liter Eisessigsäure in Röhren eingeschmolzen und vier Tage lang im Wasserbad digerirt. Der Röhreninhalt, in dem sich das gebildete Acetal leicht durch Ausschütteln mit Chlorcalciumlösung nachweisen liess, wurde unter Abkühlen wiederholt mit Natronlauge von 1.12 Vol. Gew. durchgeschüttelt, bis die letztere sich nicht mehr wie zu Anfang stark bräunte. Nunmehr genügte mehrmaliges Behandeln mit geschmolzenem Aetzkali und schliessliches Abdestilliren über neue Mengen dieses Reagens, um sogleich ein reines Präparat zu erhalten, dessen Siedepunkt von 63.2—64.8 bei 760 Barometerstand und spec. Gew. von 0.8554 bei 15<sup>o</sup> C. wir durchaus übereinstimmend mit den früheren Angaben fanden. Um uns Gewissheit über seine Reinheit zu verschaffen bestimmten wir die Dampfdichte.

Gefunden.	Berechnet.
44.55	45.

5 Cc. dieses Methylacetals lieferten der Jodprobe unterworfen 5.3 Cc. Jodmethyl, eine Zahl welche dafür spricht, dass nur die beiden Methylgruppen als Jodmethyl abgespalten werden, nicht aber der Aldehyd zu Alkohol reducirt und auch dieser in Jodaethyl übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Wurtz, Ann. Chim. Phys. 48, 370.

<sup>2)</sup> Alsberg, Jenaische Zeitschrift 1, 154.

Mit dieser Annahme würden sich aus 5 Cc. 5.8 Cc. Jodmethyl berechnen, eine mit dem Ergebniss der Analyse befriedigende Uebereinstimmung. Da ein sehr geringer Bruchtheil des erhaltenen Jodmethyls etwas höher siedet, so ist eine partielle Reduktion des Aldehyds nicht ausgeschlossen.

Bei Benutzung der technischen Prüfungsmethode des Methylalkohols ist also sehr auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Beispielsweise würde ein Gemisch von 10 pCt. Methylacetal und 90 pCt. Methylalkohol unter Zugrundlegung der gefundenen Werthe

$$\frac{5.3 \times 10 + 7.45 \times 90}{100} = 7.23 \text{ Cc.}$$

Jodmethyl ergeben, welche Zahl nach der Berechnungsmethode  $\frac{7.23}{7.45} = 97.1$  pCt. Methylalkohol entgegen dem thatsächlichen Verhältniss anzeigen würde. Ein Gemisch gleicher Volumina Methylalkohol und Methylacetal gab in gleicher Weise 6.2 Cc. Jodmethyl anstatt der berechneten 6.3 Cc., was wiederum  $\frac{6.2}{7.45} = 83.2$  und nicht 400:425 = 48.4 pCt. entspricht.

Wir beabsichtigen im Verein mit Hr. Eberhardt in Elberfeld die Wirkung des Methylacetals und noch einiger anderer Componenten des Holzgeists auf das salzsaure Anilin bei hohem Druck zu studiren und hoffen damit den Ursachen der oben angedeuteten Erscheinungen bei der Darstellung des Methylanilins auf die Spur zu kommen. Schliesslich sei es uns noch gestattet, einer von uns versuchten neuen Prüfungsmethode des Methylalkohols auf seine Reinheit vorübergehend Erwähnung zu thun. Sie beruht auf der Bestimmung des Gasvolumgewichts des fraglichen Alkohols. Da die sämmtlichen in dem für technische Zwecke benutzten Methylalkohol vorkommenden Componenten wie Aceton, Dimethylacetal, Methylaethylketon etc. eine bei Weitem höhere Dampfdichte besitzen, so glaubten wir durch die Bestimmung derselben einen Rückschluss auf die Reinheit des zu prüfenden Methylalkohols machen zu können. Es wiegen beispielsweise in Dampfform

$$\begin{array}{l} 1 \text{ Vol. Methylalkohol } \frac{32}{2} = 16. \\ 1 \text{ - Aceton } \dots \frac{58}{2} = 29. \\ 1 \text{ - Dimethylacetal } \frac{90}{2} = 45. \end{array}$$

Somit würde schon ein Methylalkohol der 10 pCt. des letzteren enthielte

$$\frac{16 \times 9 + 45 \times 1}{10} = 18.9$$

anstatt 16 geben.

Die Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellten, haben zu sehr merkwürdigen Ergebnissen geführt.

Ein Gemisch von

1 Vol. Methylacetal  
9 - Methylalkohol

ergab:

17.5; 17.7 anstatt 18.9.

Ein Gemisch gleicher Volumina der beiden Körper ergab:

23.90 anstatt 31.2

Wir gedenken darüber weitere Versuche anzustellen, da wir uns für jetzt nicht zu erklären vermögen, warum das Acetal für sich allein die richtige Dampfdichte giebt, nicht aber mit Methylalkohol gemischt.

Berlin, im December 1876.

## Correspondenzen.

516. A. Henninger, aus Paris, 13. December 1876.

Akademie, Sitzung vom 13. November.

Hr. Magnier de la Source bespricht einige Eigenthümlichkeiten der Hydrate des Kupfersulfats. Wie schon Berzelius beobachtet hatte, verliert das gewöhnliche Hydrat  $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$  über Schwefelsäure bei  $25-30^\circ$  2 Mol. Wasser. Das gebildete Hydrat  $\text{Cu SO}_4 + 3 \text{H}_2 \text{O}$  kann alsdann bei  $25-30^\circ$  im luftleeren Raume verweilen, ohne einen neuen Wasserverlust zu erleiden. Trocknet man dagegen das Hydrat mit  $5 \text{H}_2 \text{O}$  bei  $25-30^\circ$  direct im luftleeren Raume, so entweichen 4 Mol. Wasser.

Hr. A. Villier hat mehrere Derivate der Margarinsäure oder vielmehr der Palmitinsäure (aus Stearinsäure des Handels durch Krystallisation abgeschieden und bei  $60^\circ$  schmelzend) dargestellt.

Palmitylchlorid  $\text{C}_{16} \text{H}_{31} \text{O} \cdot \text{Cl}$ . Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Natriumpalmitat bereitet. Bräunliche, bei  $50^\circ$  schmelzende Masse, welche unter dem Einfluss des Lichtes rasch schwarz wird. Kaltes Wasser zerlegt es nur sehr langsam, heisses Wasser rasch in Palmitinsäure und Salzsäure.

Palmitinsäure-Anhydrid  $(\text{C}_{16} \text{H}_{31} \text{O})_2 \text{O}$ . Man erhitzt Palmitylchlorid mit Natriumpalmitat auf  $150^\circ$  und nimmt die Masse mit Benzol auf. Nach Verdampfen des Benzols im trockenen Kohlen säurestrom bleibt das Anhydrid als weisse, spröde, bei  $64^\circ$  schmelzende Substanz zurück.