

schüttelt, wie die Herren neuerdings vorgeschlagen haben, so sehe ich dies noch heute als eine Thatsache an, die es sehr wahrscheinlich macht, dass sie damals so arbeiteten, wie ich vermuthete.

Durch Vorstehendes sind die sämmtlichen auf Versuche sich stützenden Angriffe der Herren widerlegt.

Was ferner die Arbeit des Hrn. A. Schultz anbelangt, die im „Giornale vinicolo italiano“ veröffentlicht und von Kolbe in dem Journal für prakt. Chemie abgedruckt wurde, so hat der genannte Herr durchaus dasselbe gefunden, was ich früher zum Theil schon feststellte, und ist er wohl nur dadurch, dass er meine Arbeit aus einem mangelhaften Referat kennt, zu der Meinung gekommen, er befinde sich mit mir im Widerspruch. Ich habe nämlich in meinem früheren Aufsatz S. 1664 besonders hervorgehoben, dass die Salicylsäure in der Bierwürze theilweise wegen der Massenwirkung gebunden sei und nur zu beweisen versucht, dass es nicht die Proteïnsubstanzen sind, welche bindend auf die Salicylsäure wirken.

## 261. G. Krämer: Ueber die quantitative Bestimmung des Acetons im Methylalkohol.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei den immer mehr gewachsenen Ansprüchen, welche die Anilinfarbenfabriken an die Reinheit des in den Handel gelangenden Methylalkohols in ihrem eigenen Interesse zu machen gezwungen sind, hat sich die bekannte Prüfungsmethode, welche im Augenblick wohl allgemein in Anwendung ist — die sogenannte Jodmethylprobe — als nicht ausreichend erwiesen. Es hat dies wohl wesentlich darin seinen Grund, dass diese Methode zwar den Gehalt an Methylalkohol ziemlich genau anzeigt, über die in demselben noch enthaltenen Verunreinigungen aber keinen Aufschluss giebt. Wenn man also beispielsweise für irgend einen Methylalkohol des Handels 7.3 ccm Jodmethyl ermittelt hat, so drückt diese Zahl aus, dass in demselben  $\frac{7.3}{7.45} \cdot 100 = 98$  pCt. reiner Methylalkohol enthalten sind, man weiss aber nicht, wie sich die übrigen 2 pCt. zusammensetzen. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ändert daran nicht viel, da der Wassergehalt dieser Methylalkohole für Farbzwecke in den seltensten Fällen 1 pCt. erreicht.

Es kommt hinzu, dass die Jodmethylprobe nicht sehr expeditiv ist und einen Apparat erfordert, der in den Händen Unerfahrener nicht immer mit wünschenswerther Genauigkeit arbeitet. Lässt man den Alkohol nicht langsam genug eintropfen oder erwärmt man zu

schnell, so werden leicht ein bis zwei Zehntel Cubikcentimeter zu wenig an Jodmethyl erhalten, ebenso drückt sich die Ausbeute daran sehr merklich herunter, wenn der zur Analyse benutzte Jodphosphor Spuren von Feuchtigkeit angezogen hat und dadurch theilweise in Jodphosphonium übergegangen ist, auch frisch erneute Gummiverbindungen können das Resultat sehr leicht um ein Zehntel fälschen, was indessen schwer ins Gewicht fällt, da 0.1 ccm einem Minus von 1.4 Methylalkohol entspricht.

Die Verbesserungen, welche die HH. Bardy und Bordet <sup>1)</sup> vorgeschlagen haben, laufen darauf hinaus, den schon längst im Gebrauch befindlichen Apparat mit allem Zubehör noch einmal zu beschreiben und die Mengen Jodphosphor und Jodlösung nebst Ausführung der Analyse noch einmal anzugeben, die Correkturen aber, welche die Herren an dem Endresultat vorgenommen wissen wollen, wie Löslichkeit des Jodmethyls in dem Waschwasser sind unberechtigt, wie dies Verfasser schon an einer andern Stelle <sup>2)</sup> auszuführen Gelegenheit gehabt hat, da diese durch die Löslichkeit des Wassers im Jodmethyl compensirt wird.

Die neben der Jodmethylprobe noch in Gebrauch stehenden allerdings mehr qualitativen Proben, den Methylalkohol für Farbzwecke auf seine Reinheit zu prüfen, sind nun noch weniger geeignet darüber einen zuverlässigen Anhalt zu geben. Was zunächst die Natronprobe anlangt, die sich darauf stützt, dass ein Methylalkohol um so reiner ist, je weniger er sich mit Natronlauge trübt, so ist dieselbe zu unempfindlich, da dieser Fall nur bei schon ziemlich unreinem, für Farbzwecke untauglichen Holzgeist eintritt.

Die Schwefelsäureprobe wiederum, welche aus der mehr oder minder starken Färbung, die ein Gemisch von 1 Volum des zu prüfenden Alkohols mit 2 Volum concentrirter Schwefelsäure annimmt, auf die Reinheit desselben schliesst, ist sehr geeignet, Täuschungen herbeizuführen. Reiner Methylalkohol, genau so wie reiner Aethylalkohol, färbt sich mit Schwefelsäure gar nicht oder nur schwach, ganz so verhält sich aber auch ein Methylalkohol dem bis zu 10 pCt. Aceton hinzugefügt sind und dieser würde doch für Farbzwecke ganz untauglich sein. Die Schwefelsäureprobe lässt also nur Beimengungen von den hochsiedenden Oelen erkennen, von denen schon Spuren genügen, um eine sehr starke Bräunung der Schwefelsäure hervorzurufen und welche ganz aus dem Methylalkohol zu entfernen, nur schwer gelingt.

Von der Permanganatprobe endlich lässt sich genau dasselbe sagen, auch sie zeigt Aceton in keiner Weise an, da Permanganat-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 88, 183, 236; Wagner's Jahresb. 1879, 498

<sup>2)</sup> Chem. Industrie 1880, 17.

lösung sich demselben gegenüber nicht anders verhält, als dem Methylalkohol.

Da man nun weiss <sup>1)</sup>, dass gerade das Aceton die wesentlichste Verunreinigung desselben vorstellt, da es selbst in den reinsten Handelsorten noch immer nachzuweisen ist, andererseits aber den aller schlimmsten Einfluss bei dem Methylierungsprocess des Anilins ausübt, so war es von Wichtigkeit, eine Methode ausfindig zu machen, die diesen Körper quantitativ zu bestimmen geeignet ist.

Lieben <sup>2)</sup> hat vor zehn Jahren eine interessante Abhandlung über Jodoform gebende Substanzen veröffentlicht, in welcher, so zu sagen, alle Elemente für eine solche Methode enthalten sind. In einer Nachschrift in demselben Bande befindlich, in welcher er den Nachweis führt, dass entgegen der Behauptung Leforts reiner Methylalkohol, aus dem Oxalat dargestellt, kein Jodoform liefert, hat er sogar darauf hingewiesen, dass die Jodoformbildung recht wohl zur Prüfung der Reinheit dieses Alkohols benutzt werden kann.

Nach längeren Versuchen hat sich die gewünschte Methode in folgender einfacher Weise ausbilden lassen.

Erforderlich dazu sind an Apparaten: einige graduirte Pipetten, ein 50 ccm fassender Mischcylinder, ein tarirtes Uhrglas; an Reagentien: Doppelnormaljodlösung, Doppelnormalnatronlösung und alkoholfreier Aether. Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm der Natronlösung, hierzu 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols und schüttelt tüchtig um, darauf 5 ccm der Jodlösung unter erneutem Schütteln. Das sich in Flocken ausscheidende Jodoform wird endlich von 10 ccm hinzugefügten Aethers aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich klar über der alkalischen Jodnatriumlösung absetzenden Aetherschicht, die etwa 9.5 ccm beträgt, wird ein aliquoter Theil (5 ccm) mittelst einer Pipette herausgenommen und auf dem tarirten Uhrglase verdampft. Nach dem Verdampfen des Aethers wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme ergibt das gewöhnlich in Form von gut ausgebildeten Krystallen hinterbliebene Jodoform, welches nunmehr leicht in Aceton umgerechnet werden kann.

1 Molekül Aceton = 58 + 6 Jod = 127 × 6 geben 1 Jodoform = 394 von dem man  $\frac{9.5}{5}$  auf dem Uhrglase hat. Somit hat man das gefundene Gewicht mit  $\frac{58 \cdot 9.5}{394.5}$  = nahezu 0.28 zu multipliciren um auf das in einem Cubikcentimeter des Alkohols enthaltene Aceton zu kommen. Indem man das specifische Gewicht des Alkohols einsetzt, ergibt dann eine einfache Rechnung, wieviel Procent Aceton darin

<sup>1)</sup> Siehe folgenden Artikel.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 218, 377.

enthalten waren. Zur Prüfung der Schärfe der Methode verwandte ich Gemische von reinem, wasserfreiem Methylalkohol aus Formiat und von reinem Aceton aus der Bisulfidverbindung, von denen 1 ccm = 0.8 g gesetzt wurde. Die Zahlen rechts geben die mittelst dieser Methode wiedergefundenen Mengen, die links die des in Anwendung gekommenen Acetons an. Die mit einem Gemisch von 1 ccm Aceton und 99 ccm Methylalkohol erhaltenen Zahlen sind bei Anwendung von:

1 ccm d. Gem.	= 0.008 Aceton	= 0.029 Jodoform	= 0.008
1.5 - - -	= 0.012 -	= 0.043 -	= 0.012
2 - - -	= 0.016 -	= 0.055 -	= 0.015.

Die mit einem Gemisch von 5 ccm Aceton und 95 ccm Methylalkohol erhaltenen Zahlen:

1 ccm d. Gem.	= 0.040 Aceton	= 0.140 Jodoform	= 0.039
1 - - -	= 0.040 -	= 0.135 -	= 0.038.

Die mit einem Gemisch von 10 ccm Aceton und 90 ccm Methylalkohol erhaltenen Zahlen endlich:

0.3 ccm d. Gem.	= 0.024 Aceton	= 0.082 Jodoform	= 0.023
0.4 - - -	= 0.032 -	= 0.110 -	= 0.031
0.5 - - -	= 0.040 -	= 0.134 -	= 0.037
0.8 - - -	= 0.064 -	= 0.209 -	= 0.059
1.0 - - -	= 0.080 -	= 0.246 -	= 0.069.

Nahm man abgewogene Mengen dieses Gemisches, so wurden erhalten, von:

0.310 g d. Gem.	= 0.031 Aceton	= 0.104 Jodoform	= 0.029
0.446 - - -	= 0.044 -	= 0.152 -	= 0.043

Aceton in wässriger Lösung in demselben Verhältniss gab:

0.5 g d. Lös.	= 0.040 Aceton	= 0.131 Jodoform	= 0.037.
---------------	----------------	------------------	----------

Reines Aceton endlich:

0.094 ccm d. Gem.	= 0.277 Jodoform	= 0.078.
-------------------	------------------	----------

Die Ursache, weshalb für die sehr schwach acetonehaltigen Gemische leicht etwas zu hohe Zahlen gefunden wurden, ist auf den Umstand zurück zu führen, dass die ätherische Lösung Spuren von dem Jodsaltz enthält, die als Jodoform mit zur Wägung kommen. Wenn man dasselbe auf dem Uhrglas vorsichtig verdampft, so hinterbleibt ein Anflug dieses Salzes, der natürlich bei der Rechnung um so mehr in's Gewicht fällt, je geringer die zu wägenden Mengen Jodoform sind.

Die zu niedrigen Zahlen andererseits bei den Versuchen, die mit mehr als 0.06 Aceton ausgeführt sind, erklären sich daraus, dass zu der völligen Ueberführung des Acetons in Jodoform ein erheblicher Ueberschuss über die der Theorie nach erforderliche Menge Jod vorhanden sein muss. 0.058 Aceton erfordern 0.762 Jod; nimmt man

nun an, dass etwa das doppelte davon noch nöthig wäre, so würden die in den angewandten 5 ccm Jodlösung enthaltenen Mengen von 1.270 Jod nicht mehr ganz genügen. Man hat bei der Prüfung von stark acetonhaltigen Alkoholen beispielsweise von Rohholzgeisten diesem Umstand Rechnung zu tragen und dementsprechend die Menge Alkohol herabzumindern.

Die mit Rohholzgeist von nach der Jodmethylprobe zuvor ermitteltem Methylalkoholgehalt vorgenommenen Acetonbestimmungen ergeben wenn man die Summe der durch die Jodmethyl- und durch die Jodoformprobe gefundenen Procente mit den nach dem Alkoholometer ermittelten vergleicht in den meisten Fällen ein kleines Minus, was indessen wohl mehr den im Uebrigen noch vorhandenen, nicht Jodoform gebenden Verunreinigungen, als der Ungenauigkeit der Methode zu danken ist. Einige Beispiele dafür mögen hier noch Platz finden.

	Tralles	Methylalkohol	Aceton	Summa
1) Rohholzgeist	60	54.5	4.4	58.9
2) -	73	66.5	3.7	70.2
3) -	80	67.5	9.1	76.6
4) -	90	76	10.4	86.4.

Die neue Methode ist in erster Linie auf die Bedürfnisse der Farbenindustrie berechnet und dürfte für diesen Zweck ganz vortrefflich arbeiten. Eine Reihe von Versuchen mit Methylalkoholen verschiedenen Ursprungs von der Reinheit, wie sie im Augenblick für Farbzwecke geliefert werden, hat ergeben, dass ihr Gehalt von Aceton 1 pCt. nicht übersteigt und dies dürfte wohl auch als die äusserst zulässige Grenze der Verunreinigung anzusehen sein.

Man erhielt beispielsweise von

- 1) 1 ccm Methylalkohol = 0.009 Jodoform = 0.3 pCt. Aceton
- 2) 1 - - = 0.015 - = 0.5 - -
- 3) 1 - - = 0.020 - = 0.7 - -

1 pCt. Aceton wurde nun bei 1 ccm des zu prüfenden Alkohols 0.029 g Jodoform ergeben, und da das Auge recht wohl so kleine Mengen zu taxiren vermag, so wird man in der Praxis in den meisten Fällen die Wägung derselben ganz ersparen können.

Verfasser hat es sich nicht versagen können, diese Methode der Jodoformbildung, die in etwas von der von Lieben benutzten abweicht, mit einigen anderen Körpern zu prüfen. So giebt beispielsweise Aethylalkohol, mit den Reagentien in der oben beschriebenen Form behandelt, kein Jodoform, ebenso Essigsäure und Propylalkohol, dagegen giebt Isopropylalkohol Jodoform.

Aldehyd giebt entfernt nicht die der Theorie nach zu erwartenden Mengen, denn

0.1 in wässriger Lösung gab nur 0.028 Jodoform,  
0.08 in alkohol. - - - 0.015 -

Hervorragend Jodoform bildende Körper sind die Ketone mit einer Methylgruppe. Es wurden geprüft:

Methyläthylketon,  
Methylhexylketon,  
Methylphenylketon,

von denen das erstere namentlich sich genau wie das Aceton verhielt. In den letzten beiden Körpern, die schwer löslich sind, müssen, um die Reaktion recht deutlich hervortreten zu lassen, nur ganz kleine Mengen jedesmal zur Verwendung kommen.

Da bei der Einwirkung von Jod auf Aceton neben Jodoform Essigsäure erhalten wird, wie dies u. A. auch Sokolowsky<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, so werden voraussichtlich aus den soeben genannten Körpern

Propionsäure,  
Heptylsäure und  
Benzoësäure

als Spaltungsprodukte auftreten und es dürfte somit diese Reaktion ein Mittel an die Hand geben, in einfacher Weise von dem Keton zu der Säure mit einem Atom weniger Kohlenstoff zu gelangen. Ich würde mich freuen, wenn einer der jüngeren Fachgenossen diese Vermuthung auch einmal experimentell zu belegen unternähme, da meine Zeit es mir leider nicht gestattet, dieser Frage selbst nachzugehen.

Berlin, den 10. Mai 1880.

## 262. G. Krämer und M. Grodzky: Ueber den Einfluss der in dem Holzgeiste enthaltenen Nebenbestandtheile auf die Methylierung des Anilins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Krämer.)

Unsere Arbeiten auf dem Holzgeistgebiete hatten uns schon vor Jahren<sup>1)</sup> den Wunsch nahe gelegt, den Einfluss, welchen ein Gehalt des Methylalkohols an Dimethylacetal auf seine Verarbeitung auf Dimethylanilin ausübt, festzustellen. Da sich indessen zeigte, dass dieser Körper, obwohl ein steter Begleiter des rohen Holzgeistes, offenbar nur das Produkt der Einwirkung des darin vorkommenden Aldehyds auf den Methylalkohol im sogenannten Methylalkohol für Farbzwecke nur

<sup>1)</sup> Jahresber. 1876, 492.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1931.