

Der Triphenylessigsäure-methylester, welcher inzwischen auch von J. Schmidlin und Hodgson ¹⁾, sowie von Bistrzycki und Landtwing ²⁾ auf recht bequeme Weise aus dem Triphenylacetylchlorid erhalten worden ist, wurde aus dem Kaliumsalz durch Erwärmen mit Methyljodid im Einschlußrohr gewonnen. Aus Benzol umkrystallisiert, bildete er lange, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 182°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwer löslich in Äther, Ligroin, Methylalkohol.

0.2240 g Subst.: 0.6858 g CO₂, 0.1268 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.44, H 5.96.

Gef. » 83.50, » 6.29.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

672. Joseph Gyr: Entwässerung des technischen Methylalkohols¹⁾.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

Für die in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Esterifikationsversuche benötigte ich eines absolut wasserfreien Methylalkohols. Ich gewann ihn aus einem reinen acetonfreien Produkt, das teils von der Firma Hugo Blank & Co., Berlin, teils von Kahlebaum bezogen war, indem ich es in den meisten Fällen zunächst längere Zeit mit frisch gebranntem Kalk kochte, hierauf mehrere Tage bis mehrere Wochen über geglühter Pottasche stehen ließ und schließlich einer mehrmaligen Destillation mit metallischem Calcium in Form frisch gedrehter Späne unterwarf. Das letztere ausgezeichnete, zuerst von L. W. Winkler²⁾ an dem Äthylalkohol erprobte Entwässerungsmittel ist, während meine hierauf bezüglichen Versuche bereits im Gange waren, von Klason und Norlin⁴⁾ ebenfalls auf den Methylalkohol übertragen worden. Diese Autoren stellten sich zur Aufgabe, durch Verseifung des Kaliummethylsulfats einen reinen Methylalkohol zu gewinnen, der von ihnen durch wiederholtes Fraktionieren und schließliches Behandeln mit Calciumfeilspänen von Wasser befreit wurde. Neuerdings haben sich auch Perkin und Pratt⁵⁾ mit dem Studium

¹⁾ Diese Berichte 41, 444 [1908]. ²⁾ Diese Berichte 41, 687 [1908].

³⁾ Vergl. die Note zum Titel der vorangehenden Abhandlung (S. 4308).

⁴⁾ Diese Berichte 38, 3612 [1905].

⁵⁾ Arkiv für Kemi 2, Heft 3, Nr. 24; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1480.

⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1610.

der Einwirkung von metallischem Calcium auf verschiedene Alkohole beschäftigt.

Die Menge Calcium, welche für die im Folgenden beschriebenen Entwässerungen angewandt wurde, betrug für die erste Destillation etwa 10 g auf 1 l Alkohol, für die späteren Destillationen auch weniger und wurde in dem gleichen Gefäße (Rundkolben von 3 l Inhalt mit aufgesetztem Hempelschen Destillierrohr) mit dem Alkohol zusammengegeben, welches auch für die Destillation benutzt wurde.

Ein sonst reiner, jedoch noch wasserhaltiger Methylalkohol reagiert in der Kälte sehr träge mit dem Calciummetall; es macht sich nur geringe Wasserstoffentwicklung bemerkbar, und selbst nach Wochen erscheint das Calcium kaum angegriffen. Man leitet deshalb bei der ersten Destillation die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade ein, läßt aber die Temperatur nicht so hoch steigen, daß schon Alkohol übergeht. Die Destillation wird erst vorgenommen, wenn die größte Menge des Calciums angegriffen ist; der Methylalkohol ist dann von einer schmutzig-grauen Masse erfüllt. Die ersten Anteile des Destillats werden gesondert aufgefangen; sie weisen gewöhnlich einen unangenehmen Nebengeruch auf. Während der Destillation wird Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalcium- oder Phosphor-pentoxyd-Rohr abgehalten.

Bei den folgenden Destillationen, welche in gleicher Weise, jedoch mit weniger Calciummetall durchgeführt werden, bekundet sich das Abnehmen des Wassergehaltes durch eine sich stets steigende Reaktionsfähigkeit des Alkohols gegenüber dem Calcium. Ist der Alkohol schließlich ganz entwässert, was meist nach 3 bis 4 Destillationen der Fall ist, so reagiert er unter heftiger Wärmeentwicklung geradezu stürmisch, und wenn man unvorsichtiger Weise größere Calciummengen anwendet oder die Temperatur sich zu sehr steigern läßt, explosionsartig. Jetzt erfüllt der nicht gelöste Teil des gebildeten Calciummethylats die Flüssigkeit als eine weiße Gallerte, welche die Destillation sehr verlangsamt.

Das Fortschreiten der Entwässerung wurde bei den ersten Versuchen durch Ermittlung der Esterifikationsgeschwindigkeit der Phenyl-essigsäure mittels Chlorwasserstoff als Katalysator kontrolliert. (Siehe die vorhergehende Arbeit S. 4311.) Die Destillation mit Calcium wurde dann so oft wiederholt, als sich die Esterifikationskonstante noch steigern ließ. Ebenso wurde bei jeder neuen Entwässerung des Methylalkohols die Abwesenheit des Wassers durch Bestimmung der Esterifikationskonstanten nachgeprüft und das Destillieren mit Calcium solange wiederholt, bis die einmal erreichte höchste Esterifikations-

konstante erhalten wurde. Die Ausbeute an entwässertem Methylalkohol betrug die Hälfte bis zwei Drittel der ursprünglich angewandten Menge.

Die Versuchsanordnungen zum Prüfen des Methylalkohols waren die gleichen, wie bei den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Esterifikationsbestimmungen. Das Fortschreiten der Entwässerung durch erneutes Behandeln des Alkohols mit metallischem Calcium läßt sich sehr leicht an dem Steigen der Esterifikationskonstante verfolgen.

Tabelle 1 mit der Anfangskonstante 0.465 entsprach einem reinsten Methylalkohol »Kahlbaum«, der aus Oxalsäuremethylester gewonnen war, jedoch, wie die Untersuchung zeigte, noch beträchtliche Mengen Wasser enthielt.

Tabelle 2 (Anfangskonstante 2.094), ein acetonfreier Alkohol, über Kalk und geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und dann destilliert.

Tabelle 3 (Anfangskonstante 3.032), der vorige Alkohol, einmal über metallischem Calcium destilliert.

Tabelle 4 (Anfangskonstante 3.279), zum zweitenmal über Calcium destilliert.

Tabelle 5 (Anfangskonstante 3.556), nach dem dritten Destillieren mit Calcium.

Bei weiterem Destillieren mit Calcium konnte dieser letztere Wert nicht mehr gesteigert werden, und bei allen später angestellten, zahlreichen Entwässerungsversuchen wurde er nur einmal um einen kleinen Betrag ($K = 3.566$) überschritten. Man muß annehmen, daß der dem letzteren Wert entsprechende Methylalkohol ein absoluter ist. Derselbe ist zwar nicht ganz geruchlos, zeigt aber nichts mehr von dem brenzlichen Geruch des gewöhnlichen Methylalkohols. Klason und Norlin nennen den ihrigen ganz und gar geruchlos.

Tabelle 1.

t	a-x	K
0.1	17.97	0.465
0.2	16.20	0.458
0.3	14.50	0.466
0.4	13.10	0.459
0.5	11.70	0.466
0.6	10.50	0.466

Tabelle 2.

t	a-x	K
0.1	12.35	2.094
0.2	7.65	2.087
0.3	4.70	2.096
0.4	2.95	2.078
0.5	1.85	2.068
0.6	1.15	2.066

Tabelle 3.

t	a-x	K
0.1	9.95	3.032
0.2	5.25	2.904
0.3	2.75	2.872
0.5	1.45	2.793
0.7	0.35	2.710

Tabelle 4.

t	a-x	K
0.1	9.40	3.279
0.2	4.50	3.239
0.3	2.30	3.131
0.4	1.15	3.101
0.5	0.60	3.046

Tabelle 5.

t	a-x	K
0.1	8.82	3.556
0.2	4.05	3.468
0.3	2.00	3.333
0.4	0.90	3.367
0.5	0.44	3.315
0.6	0.22	3.264

Außer dem metallischen Calcium wurde auch Magnesium-amalgam¹⁾ als Entwässerungsmittel für Methylalkohol geprüft; doch kann ihm kein Vorteil vor dem Calcium zugesprochen werden. In einer Reihe von Versuchen wurde auch geprüft, ob sich eine ebenso gute Entwässerung wie mit metallischem Calcium durch längeres Kochen mit gebranntem Kalk erzielen lasse, von welchem Kailan²⁾ nachgewiesen hat, daß er einen 92-prozentigen Äthylalkohol in 6—7 Stunden praktisch vollkommen entwässere (bis auf 99.97—99.99 Gewichtsprozente). Die Versuche wurden wiederholt mit einem bereits stark entwässerten käuflichen Methylalkohol angestellt, dessen Esterifikationskonstante vorher bestimmt wurde; nach 6-stündigem Kochen mit frisch gebranntem Kalk und nachfolgendem Destillieren mit einem Hempelschen Destillieraufsatz konnte in keinem Falle weder die höchste Konstante noch überhaupt eine Steigerung der Durchschnittskonstante erzielt werden. Es ist hier zu bemerken, daß Young und Fortey³⁾ schon durch oftmals wiederholtes Destillieren mit einem Kolonnen-Dephlegmator einen Methylalkohol erhalten haben, dessen spezifisches Gewicht, sowie auch sehr annähernd der Siedepunkt mit den Werten eines absoluten Methylalkohols übereinstimmen.

¹⁾ Vergl. Evans und Fetsch, Chem. Zentralbl. 1904, II, 1383; von Konek, diese Berichte 39, 2264 Anm. [1906].

²⁾ Monatsh. für Chem. 28, 945 [1907].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 718 [1902].

Spezifisches Gewicht und Siedepunkt des absoluten Methylalkohols.

Aus der Literatur lassen sich etwa 50 Angaben über das spezifische Gewicht und etwa 40 Angaben über den Siedepunkt des Methylalkohols zusammenstellen¹⁾, von welchen die letzteren zwischen 58.7° und 67.2° schwanken.

Die letzten Bestimmungen des spezifischen Gewichtes stammen von Klason und Norlin und wurden an ihrem aus Kaliummethylsulfat hergestellten und mit metallischem Calcium entwässerten Methylalkohol angestellt; sie verwendeten dafür ein eigens konstruiertes Pyknometer²⁾. Ein Gleiches wurde auch für meine Bestimmungen benutzt und dasselbe vor der Wägung sowohl mit Wasser als auch mit Methylalkohol in einem Ostwaldschen Thermostaten genau auf 15° gebracht. Die Temperatur wurde an einem in $\frac{1}{5}$ Grade eingeteilten, von der Physikalischen Reichsanstalt geprüften Thermometer abgelesen.

Aus 3 Wasserwägungen (42.7786, 42.7786, 42.7790) und 2 Methylalkoholwägungen (34.0724, 34.0718) ergab sich als Mittel für das spezifische Gewicht $\frac{15}{15} = 0.79647$. Es stimmt dieses Resultat überein mit jenem von Klason und Norlin $\frac{15}{15} = 0.796472$ (ebenfalls ohne Reduktion auf den luftleeren Raum).

Zur Bestimmung des Siedepunktes dienten drei verschiedene Proben absoluten Methylalkohols, jedesmal in einer Menge von 300 ccm, die aus einem zwei Liter fassenden Rundkolben mit aufgesetztem, 2 cm weitem Destillierrohr auf dem Wasserbade abdestilliert wurden. Die Temperatur wurde an einem in $\frac{1}{20}$ -Grade eingeteilten, von der Physikalischen Reichsanstalt geprüften Thermometer abgelesen; der Quecksilberfaden befand sich ganz in den Alkoholdämpfen. Die nach den Tabellen von Landolt-Börnstein auf 760 mm reduzierten Siedepunkte waren 64.55°, 64.62°, 64.51°, also im Mittel **64.56°**. Diesem Werte am nächsten kommen die Angaben von Schiff³⁾ 64.3°, 64.7°, 64.2°; Schall und Kossakowski⁴⁾ 64.4°; Zelinski und Krapiwins⁵⁾ 64.7°; Loomis⁶⁾ 64.6°; Young und Fortey⁷⁾ 64.71°.

¹⁾ Vergl. die zitierte Habilitationsschrift.

²⁾ Zu beziehen von R. Grave, Fabrik for Tillverkning af Glasinstrument, Malmskilnadsg. 48 C, Stockholm. Die Abbildung siehe im Arkiv för Kemi, Mineralogi o. Geologi, 2, Nr. 24 u. im Chem. Zentralbl. 1906, II, 1481.

³⁾ Diese Berichte 15, 2971 [1882]; Ann. d. Chem. 220, 100; 223, 69 [1884].

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 8, 267 [1891].

⁵⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 21, 37 [1896].

⁶⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 32, 589 [1900].

⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 717 [1902].

Einfluß des Wassergehaltes auf die Esterifikationskonstante und das spezifische Gewicht.

H. Goldschmidt¹⁾ ist es gelungen, aus dem verzögernden Einfluß kleiner Wassermengen auf die Esterbildung quantitativ diese Wassermengen zu bestimmen und zwar mit einer Genauigkeit, wie sie durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes für so hochprozentige Alkohole nicht mehr zu erreichen ist; er fand z. B. durch Berechnung 0.43 % Wasser statt 0.40 %; 0.2 % Wasser statt 0.198 %.

Bredig und Fränkel²⁾ studierten den zeitlichen Reaktionsverlauf des Zerfalls von Diazoessigester in äthylalkoholischer Lösung unter dem Einfluß von Pikrinsäure als Katalysator. Sie fanden, daß ein Zusatz von 0.18 % Wasser zu absolutem, mit Calcium entwässertem Äthylalkohol die Geschwindigkeitskonstante um 22 % zu vermindern vermöge.

Versuche, welche ich an entwässertem Methylalkohol durch Veresterung der Phenyllessigsäure nach der bereits geschilderten Arbeitsweise anstellte, ergaben ähnliche Resultate. So wurde die Konstante 3.566 für absoluten Methylalkohol durch Zusatz von 0.0524 Vol.-Prozente Wasser auf 3.326, also um 6.73 % herabgedrückt, durch einen Gehalt von 0.1254 % Wasser auf 2.976, d. i. um 16.5 %. — Ein sehr kleiner Wassergehalt im Methylalkohol drückt sich also in der Esterifikationskonstante sehr stark aus, und zwar unvergleichlich viel stärker als in dem spezifischen Gewicht, so daß wir in der Ermittlung der Esterifikationskonstante ein viel empfindlicheres Mittel besitzen, um den Wassergehalt in hochprozentigen Alkoholen festzustellen, als in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Beispielsweise kam einem Alkohol, der ungefähr 0.125 % Wasser enthielt, das spez. Gewicht 0.796908 zu; es unterscheidet sich also von jenem eines absoluten Methylalkohols (0.79647) nur um etwa 0.055 % des Wertes. In der Esterifikationskonstante jedoch, welche zu 3.098 gefunden wurde, drückt sich der gleiche Wassergehalt durch ein Sinken des Wertes um 13.4 % aus (Konstante des absoluten Methylalkohols = 3.566).

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Atti del 6. Congresso internazionale di Chimica applicata, 6. Vol., p. 159. Vergl. auch Ztschr. f. Elektrochem. 12, 432 [1906]; diese Berichte 39, 712 [1906].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 11, 525 [1905]; diese Berichte 39, 1756 [1906].