

# Versuche zur quantitativen Bestimmung von Methylmercaptan bzw. von Methylalkohol neben Methylmercaptan in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen\*

(Bestimmung des Methanolgehalts von Schwarzlaugen)

Von

A. Wacek und J. Smitt-Amundsen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie und Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 15. Januar 1958)

Auf Grund des von *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*<sup>1</sup> angegebenen Prinzips und in Weiterentwicklung einer von *R. Skrabal*<sup>2</sup> beschriebenen Apparatur wurde von *A. Wacek* und *F. Zeisler*<sup>3</sup> eine Mikromethode zur Bestimmung kleinster Mengen niederer Alkohole in äußerst verdünnten Lösungen ausgearbeitet. Die Alkohole werden in Nitrite übergeführt und diese im Stickstoffstrom durch angesäuerte Jodkaliumlösung geleitet, wo sie verseift werden und die äquivalente Menge Jod in Freiheit setzen. Es wurden nun Versuche unternommen, dieses Verfahren auf Methylmercaptan zu übertragen.

Falls niedrigere Mercaptane in gleicher Weise bestimmbar sein sollten, mußten sie zwei Bedingungen erfüllen, und zwar erstens ebenso wie die Alkohole leicht und sofort in verdünnter Lösung mit salpetriger Säure veresterbar sein, und zweitens mußten die Thionitrite ebenso leicht wie die Alkylnitrite in angesäuerter Kaliumjodidlösung verseift werden.

Einige Alkylthionitrite sind bekannt. *H. Reinholdt*, *M. Dewald* und *O. Diepenbruch*<sup>4</sup> stellten tert. Butylthionitrit und tert. Amylthionitrit

\* Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *E. Philippi*, zum 70. Geburtstage gewidmet (*A. W.*).

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 693 (1924); **59**, 679 (1926).

<sup>2</sup> Z. analyt. Chem. **119**, 222 (1940).

<sup>3</sup> Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 29.

<sup>4</sup> J. prakt. Chem. [2] **130**, 133 (1931); Chem. Zbl. **1931 II**, 217.

durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Mercaptide oder auch durch Einwirkung von  $N_2O_3$  auf Mercaptan unter Eiskühlung her. *H. Lecher* und *W. Siefken*<sup>5</sup> beschreiben das Äthylthionitrit als intensiv rote Flüssigkeit vom Siedepunkt 19 bis 20°, die äußerst sauerstoffempfindlich ist. Über das Methylthionitrit finden sich keine Angaben, doch ist es, obwohl wir es nicht isolierten, dem Äthylhomologen, wie sich aus den später angeführten Versuchen ergibt, in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Insbesondere mußte es genügend flüchtig sein, um mit dem Stickstoffstrom in der erwähnten Apparatur quantitativ aus dem wäßrigen Veresterungsgemisch mitgeführt zu werden. Auch eine genügend rasche Veresterung des Methylmercaptans war zu erwarten, da schon *Lecher* und *Siefken* die sehr leichte Umesterung von Äthylnitrit und Äthylmercaptan zum Äthylthionitrit erwähnt hatten.

Hingegen ist das Äthylthionitrit, wie ebenfalls diese Autoren angeben, im Gegensatz zu seinem Sauerstoffanalogen sowohl alkalisch wie sauer schwer verseifbar und in wäßrigen Lösungen weitgehend unlöslich. An dieser schweren Verseifbarkeit scheiterten auch die Versuche, Methylmercaptan in gleicher Weise wie Methanol zu bestimmen, da ja die momentane Verseifung der Nitrite in der angesäuerten Jodkaliumlösung nach dem Verfahren von *W. Fischer* und *A. Schmidt* Vorbedingung ist. Methylthionitrit durchwanderte bei unseren Versuchen die angesäuerten Vorlagen unverändert<sup>6</sup>.

Vielleicht ließe sich durch Vorschalten einer Umesterungsvorlage, ähnlich wie dies *R. Skrabal*<sup>2</sup> bei der Bestimmung ungesättigter Alkohole anwandte, dieser Schwierigkeit abhelfen, doch wurden in dieser Richtung noch keine Versuche durchgeführt.

Eine weitere Frage von praktischem Interesse war, ob bei Vorliegen eines Gemisches von Methylalkohol und Methylmercaptan das letztere die Bestimmung des Alkohols nicht stört. Dies war dann zu befürchten, wenn Mercaptan teilweise unverestert die Apparatur passieren und in der Vorlage Jod verbrauchen sollte oder gebildetes Thionitrit doch in der Vorlage zum kleinen Teil (eventuell nach Umesterung) verseift würde. Beides war nicht der Fall, so daß wir Methanol auch neben einem großen Überschuß (75fache Menge) von Mercaptan mit großer Genauigkeit bestimmen konnten. Solche Gemische von Methanol mit niederen Mercaptanen in sehr verdünnter wäßriger Lösung liegen z. B. in den Schwarzlaugen, den Ablaugen des alkalischen Holzaufschlusses, vor.

Als Testsubstanz für die Herstellung der Stammlösung mit bekanntem Methanolgehalt wurde m-Nitrobenzoesäure-methylester gewählt<sup>3</sup>, für die mit bekanntem Mercaptangehalt p-Nitrobenzol-thiolcarbonsäureester.

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1314 (1926).

<sup>6</sup> Bei Einführung einer reinen Mercaptanlösung bekannten Gehaltes in die Alkoholbestimmungsapparatur wurde immer der Wert 0 erhalten.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Methanolbestimmungen in Gemischen von Methanol-Methylmercaptanlösungen angeführt.

Tabelle 1. Bestimmung von Methanol in Lösungen bei Gegenwart verschiedener Mengen von Methylmercaptan

Gehalt der Testlösung an Methanol: 103  $\mu\text{g}/2$  ccm

Zugefügte Menge Methylmercaptan in $\mu\text{g}$	Methanol gefunden in $\mu\text{g}$
0	102,2
0	102,9
0	102,2
167	102,9
167	101,5
167	102,2
167	102,2
334	103,5
334	102,2
501	100,8
501	102,9
668	101,5
7766	103,5
7766	102,2

Die Gemische wurden in der Weise hergestellt, daß zu einer Lösung bekannten Methanolgehalts verschiedene Mengen einer Methylmercaptanlösung hinzugefügt wurden.

In den Tabellen 2a und b werden die Ergebnisse von Methanolbestimmungen in zwei Schwarzlaugen<sup>7</sup> verschiedener Kochungen gezeigt. Das Lignin muß vor der Bestimmung unbedingt ausgefällt werden, da es im Veresterungsgefäß mit salpetriger Säure Methylnitrit abspaltet und dann ein ungefähr 3- bis 4mal zu hoher Wert an Methylalkohol gefunden wird. Die Ausfällung wurde auf zwei verschiedene Arten ausgeführt, ohne und mit gleichzeitiger Entfernung der Sulfide und Mercaptane (siehe experimenteller Teil). In beiden Fällen wurde volle Übereinstimmung des Methanolgehalts gefunden.

<sup>7</sup> Die Schwarzlaugen wurden uns freundlicherweise von der Zellulose- und Papierfabriks-AG. Frantschach zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Tabelle 2. Methanolgehalt zweier Schwarzlaugen

a) Nach Ausfällung des Lignins mit 5proz. Schwefelsäure

Schwarzlauge von:	Einwaage in g	Gehalt an Methanol in %
Kiefer . . . .	2,3665	0,173
Kiefer . . . .	2,3665	0,173
Kiefer . . . .	2,3665	0,176
Kiefer . . . .	2,3665	0,173
Fichte . . . .	2,1800	0,161
Fichte . . . .	2,1800	0,161
Fichte . . . .	2,1800	0,159
Fichte . . . .	2,1800	0,161

b) Nach Ausfällung des Lignins mit Essigsäure und Bleiacetatlösung

Schwarzlauge von:	Einwaage in g	Gehalt an Methanol in %
Kiefer . . . .	2,6086	0,173
Kiefer . . . .	2,6086	0,171
Kiefer . . . .	2,6086	0,171
Kiefer . . . .	2,6086	0,173
Fichte . . . .	2,9468	0,158
Fichte . . . .	2,9468	0,158
Fichte . . . .	2,9468	0,156
Fichte . . . .	2,9468	0,160

Wenn die Schwarzlaugen noch weiter unter Rückfluß erhitzt wurden, wobei durch gute Kühlung und Flüssigkeitsabschluß des Kühlers ein Entweichen von Methanol sorgfältig vermieden wurde, änderte sich der Methanolgehalt der Lauge in keiner Weise. Daraus geht hervor, daß der unter verhältnismäßig milden Bedingungen alkalisch abspaltbare Methylalkohol aus dem Holz schon während des technischen Aufschlusses quantitativ abgespalten wurde (Tabelle 3).

Tabelle 3. Methanolgehalt der in Tabelle 2a und b angeführten Schwarzlaugen nach  $2\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß

Schwarzlauge von:	Einwaage in g	Gehalt an Methanol in %
Kiefer . . . .	11,5297	0,174
Kiefer . . . .	11,5297	0,178
Kiefer . . . .	11,5297	0,176
Fichte . . . .	11,6176	0,158
Fichte . . . .	11,6176	0,160
Fichte . . . .	11,6176	0,160

### Experimenteller Teil

#### *Herstellung des p-Nitrobenzol-thiolcarbonsäure-methylesters*

S-Methyl-isothioharnstoffsulfat wurde nach der in Organic Syntheses<sup>8</sup> gegebenen Vorschrift hergestellt und daraus nach *F. Arndt*<sup>9</sup> und *J. Obermeyer*<sup>10</sup> über das Methylmercaptan das Bleimercaptid. Die direkte Umsetzung des Bleimercaptids mit p-Nitrobenzoylchlorid ohne Lösungsmittel, wie sie *J. Obermeyer* für den Benzolthiolcarbonsäureester anwandte, ergab keine befriedigenden Ergebnisse. Da die p-Nitroverbindung eine feste Substanz ist, arbeiteten wir in der Folge, analog wie bei der Herstellung des p-Dimethylamino-benzol-thiolcarbonsäure-äthylesters<sup>11</sup> von *H. Rivier* und *P. Richard* angegeben in Chloroform. Dieses muß absolut alkoholfrei und trocken sein. Es wurde mehrmals mit viel Wasser und einmal mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, dann mit Kaliumbicarbonat geschüttelt und destilliert.

In 100 g so gereinigtem Chloroform wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler 15 g p-Nitrobenzoylchlorid gelöst und unter heftigem Rühren bei Zimmertemp. 12,5 g Bleimercaptid (geringer Überschuß) portionsweise zugesetzt. Nach 6stdg. Rühren wurde vom ausgeschiedenen Bleichlorid abgenutscht, die Chloroformlösung mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und dann das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde bis zum konstanten Schmp. aus verd. Alkohol und schließlich, um ein unbedingt alkoholfreies Produkt zu erhalten, zweimal aus 10proz. Essigsäure umkristalliert, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Schmp. 96 bis 97°, Ausbeute 85 bis 90% d. Th.

#### *Herstellung der Testlösung mit bekanntem Mercaptangehalt*

Es wurden 2 Testlösungen, eine verdünntere (A) und eine konzentriertere (B) hergestellt. Für A wurden in einem Wägeröhrchen 0,1325 g, für

<sup>8</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 411.

<sup>9</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2236 (1921).

<sup>10</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2918 (1887).

<sup>11</sup> Helv. Chim. Acta 8, 490 (1925).

B 6,3580 g der Testsubstanz (p-Nitrobenzol-thiolcarbonsäuremethylester) eingewogen. Die Einwaagen kamen in ein Verseifungskölbchen mit Schlift mit Wasserverschluß. Zuerst wird auf das Kölbchen ein langer *Liebig*-Kühler aufgesetzt, dessen oberes Ende ebenfalls mit einem U-Rohr mit vier Kugeln zwecks Flüssigkeitsverschluß abgeschlossen wird. Die ersten zwei Kugeln werden mit 30proz. NaOH gefüllt und unter Eiskühlung gehalten, so daß ein Mercaptanverlust ausgeschlossen ist. Zur Verseifung wurden für die Einwaage A 10 ml, für die Einwaage B 30 ml 25proz. NaOH verwendet. Nach Zufügen von Siedesteinchen, Befestigung des Kühlers mit Spannfedern und Füllung der Schlifkante des Wasserverschlusses wurde für A 3 Stdn., für B 5 Stdn. am Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Testsubstanz, die vorerst bei Siedetemp. als Öl die Oberfläche der Lauge bedeckt, verschwunden, woran das Ende der Verseifung zu erkennen ist. Durch Entfernen der Flamme wird durch das U-Rohr die Flüssigkeit zurückgesaugt und dann noch mit 100 ml Wasser nachgespült. Der Kolbeninhalt wird schließlich in einen 200-ml- bzw. für B in einen 250-ml-Maßkolben von den Siedesteinchen abfiltriert, mit 5proz.  $H_2SO_4$  nahezu neutralisiert; Kühler, Kolben und 4-Kugelrohr wurden mit so viel Wasser nachgewaschen, bis der Kolben annähernd voll war, und dann wie gewöhnlich bis zur Marke aufgefüllt. Spuren ungelöst bleibenden Na-Salzes der p-Nitrobenzoesäure stören weiter nicht.

Für die Methanoltestlösung wurde wie früher<sup>3</sup> m-Nitrobenzoesäuremethylester verseift.

#### *Veresterung von Methylmercaptan mit salpetriger Säure*

Um die Bildung von Methylthionitrit aus Mercaptan und salpetriger Säure nachweisen zu können, wurden die beiden Komponenten in wäßr. Lösung zur Reaktion gebracht. Methylmercaptan wurde — wie bei der Herstellung des Bleimercaptids — aus S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat und Natronlauge gewonnen und durch konz. Natriumnitritlösung, die sich in einem Kolben, der mit Tropftrichter und einem als Abzugsrohr dienenden Steigrohr versehen war, befand, geleitet. Die abziehenden Gase wurden durch angesäuerte Jodkaliumlösung geführt, um eine eventuelle Jodausscheidung feststellen zu können, und anschließend in den Abzug. Zuerst wurde die ganze Apparatur mit Methylmercaptan bis zur vollständigen Verdrängung der Luft durchspült und dann erst durch Zutropfen von konz. Essigsäure salpetrige Säure in Freiheit gesetzt. Es schied sich sofort ein rotes Öl ab, das schon bei Zimmertemp. überdestillierte, in der Kaliumjodidlösung aber unverseift blieb, auch wenn wir diese stärker mit Schwefelsäure ansäuerten. Bei Öffnung der Apparatur zersetzt sich das rote Öl sofort an der Luft. Das Methylthionitrit zeigt also, wie zu erwarten, genau die gleichen Eigenschaften wie das von *H. Lecher* und *W. Steffen*<sup>5</sup> beschriebene Äthylhomologe und bildet sich auch sehr leicht in wäßr. Lösung.

Um zu beweisen, daß das Methylthionitrit in der angesäuerten Jodkaliumlösung vollständig unverseift bleibt, wurden schließlich in der Alkoholbestimmungsapparatur mehrmals je 2 ml der Mercaptan-Testlösung quantitativ untersucht. Der Titerverbrauch der vorgelegten Jodkaliumlösung war in allen Fällen gleich Null.

#### *Bestimmung von Methanol neben Methylmercaptan*

Zur Durchführung dieser Bestimmungen wurden zu 2 ml einer Methanol-Testlösung 1, 2, 3 oder 4 ml der Mercaptan-Testlösung mittels einer *Pregl*-

Auswaschpipette hinzugefügt und die Mischungen analysiert. Bis zu einem 75fachen Überschuß von Methylmercaptan traten keine Störungen auf.

*Bestimmung des Methanolgehaltes von Schwarzlaugen*

*Ausfällung des Lignins.* Die Einwaage — etwa 3 g — wurde in einem schon mit Wasser halbgefüllten Wägegläschen vorgenommen. Größere Einwaagen sind unzweckmäßig, da das Auswaschen des Niederschlages sehr langwierig ist. Der Inhalt des Wägegläschens wurde in einen eisgekühlten 100-ml-*Erlenmeyer*-Kolben gespült. Hier wurde dann die Fällung vorsichtig mit einigen Tropfen 5proz. Schwefelsäure unter Schütteln vorgenommen. Der Kolbeninhalt wurde dann durch ein Hartfilter durch einen langstieligen Trichter direkt in einen gekühlten 200-ml-Maßkolben filtriert, in dem ein oder zwei Plättchen NaOH sofort für das Wiederalkalischmachen sorgten. Als Indikator wurde ganz wenig Phenolphthaleinpulver hineingegeben. Es wurde mit Wasser nachgespült und gewaschen, bis der Kolben fast voll war und, wie gewöhnlich, aufgefüllt. 2 ml des Kolbeninhaltes gelangten dann zur Bestimmung.

In gleicher Weise wurden auch Fällungen des Lignins statt mit Schwefelsäure mit verd. Essigsäure und direkt anschließend mit schwach essigsaurer Bleiacetatlösung durchgeführt, wodurch auch Mercaptane mitausgefällt wurden.

*Nachkochung der Schwarzlaugen.* Für die Nachkochung der Schwarzlaugen wurden mit einer Wägepipette 12 bis 15 g der Laugen in einen 250-ml-Verseifungskolben gegeben und  $2\frac{1}{2}$  Stdn. am Drahtnetz gekocht. Kolbenschliff und Rückflußkühler waren, wie bei der Verseifung der Testsubstanz angegeben, durch Flüssigkeitsverschlüsse gesichert. Nach der Kochung wurde in einen 200-ml-Maßkolben gespült, aufgefüllt und 50 ml zur Fällung und Bestimmung wie oben verwendet.