

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 6.

Bestimmung des Methylalkohols in Gemischen mit Äthylalkohol.

Von

Dr. A. Lam.

Gelegentlich einer Reihe von Untersuchungen von Spirituosen, welche unter Verdacht standen, mit Holzgeist gemischt zu sein, fühlte ich den Mangel einer guten Methode, welche gestattet, Methylalkohol in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser in Spirituosen u. s. w. quantitativ zu bestimmen. Meines Wissens nach gibt es bis jetzt zwei Methoden, die eine freilich nur annähernde Bestimmung erlauben: die Oxalatmethode von de Poncy (Dingl. 254, 500; König: Nahr.- und Genussmittel Bd. II, 1026) und die Anilinmethode (König: Bd. II, 1026), wobei erst aus 10 cc rohes Methyljodid dargestellt wird, das an Anilin gebunden wird; nach 12 Stunden wird die Base mit Lauge freigemacht, abgezogen und ein aliquoter Theil oxydirt durch 9 Stunden lange, fortgesetzte Erhitzung auf 85 bis 90° mit einem Oxydationsmittel (einem Gemenge von Kupfernitrat, Kochsalz und Sand). Der Rest wird in Alkohol gelöst, aus der Lösung wird durch Wasser die Stärke niedergeschlagen, nach Neutralisation mit CaCO_3 der Alkohol durch Sieden vertrieben, angesäuert mit CH_3COOH und filtrirt. Bei Gegenwart von Methylalkohol in der ursprünglichen Flüssigkeit ist jetzt Methylanilinviolett gebildet, das nach Sättigen mit Kochsalz abfiltrirt und wieder in Alkohol gelöst wird. Die alkoholische Lösung wird abermals mit Wasser verdünnt, der Alkohol wieder durch Sieden vertrieben, ein aliquoter Theil der filtrirten Flüssigkeit mit weisser Wolle ausgefärbt durch Erhitzung während $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade. In dieser Weise geben die reinen Äthylalkohole eine nahezu ungefärbte (schwach blau gefärbte) Wolle, während diese sich aus methylyrtem Spiritus violett färbt. Die Intensität der Farbe lässt die Quantität des Methylalkohols schätzen durch Vergleichung mit auf diese Weise gefärbter Wolle aus Gemischen mit bekanntem Gehalt.

Dass die Oxalatmethode nur annähernde Schätzung erlaubt, ist Jedem aus der Beschreibung der Methode selbst, die genügend

am angef. Orte auseinandergesetzt ist, deutlich, und die Ausführung bestätigt dies. Die zweite Methode ist umständlich, wie man aus der obigen Beschreibung derselben ersieht, wie sie hier im städtischen Laboratorium für Nahrungsmitteluntersuchung ausgeführt wird, und die ich deshalb beigelegt habe, weil sich nach der Beschreibung von König (Bd. II, 1026) nicht arbeiten lässt und also auch nicht ersehen, wie umständlich diese Methode ist. Die Resultate der quantitativen Untersuchung sind nur rohe Schätzungen; einmal ist die Menge Flüssigkeit, von der man ausgeht, an und für sich schon ziemlich gering; ausserdem hat man aber am Ende nur das Methylviolett aus dem einen kleinen Theil dieser Menge.

Man kann nun mit Vortheil in Zeit und in Genauigkeit, den Grundgedanken der zweiten Methode beibehaltend, die zeitraubende Umsetzung in Methyl- (bez. Äthyl-) Anilin behufs colorimetrischer Bestimmung aber umgehen durch eine einfache, schnell ausführbare Bestimmung des spec. Gewichtes des Gemisches von Jodiden.

Das spec. Gewicht des $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bestimmte ich, bereitet aus 95 proc. reinem Spiritus, zu: 1,94440 bei 15°; dasselbe des CH_3J , bereitet aus 95 proc. reinem Methylspiritus, zu: 2,2677 bei 15°. Die Bereitung aus 95 proc. Alkohol erfolgte nach den üblichen Methoden; das erste Destillat, mit Natronlauge und Wasser wiederholt gewaschen, stand über Nacht über CaCl_2 und wurde dann wieder destillirt. Vom Neuübergangenen wurde der mittlere Theil zu den Bestimmungen des spec. Gewichtes im Pyknometer von 25 cc aufgefangen; dieses verweilte mehrere Stunden im Wasser von 15°, bevor die Flüssigkeit bis zur Marke abgezogen wurde, da zur genauen Bestimmung des spec. Gewichtes dieser Flüssigkeit des grossen Ausdehnungscoefficienten halber sehr grosse Sorgfalt auf genaue Temperaturjustirung zu verwenden ist.

Der Unterschied des spec. Gewichtes von CH_3J und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ beträgt also 0,3233; jedes Procent bedingt also einen Unterschied im spec. Gewichte von ungefähr 0,0032; folglich kann aus dem spec. Gewicht, bis zur vierten Decimale genau bestimmt, die Zusammensetzung der Gemenge von den beiden Jod-

alkylen ganz gut auf Zehntelprocente genau berechnet werden.

In einer Reihe von vorläufigen Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Verhältniss des Jodäthyl zum Jodmethyl nicht dem Verhältnisse der beiden Alkohole in dem ursprünglichen (jodirten) Gemische entspricht.

Herr stud. Pohlmann, zur Zeit dieser Versuche Volontair der Anstalt, bestimmte auf meine Veranlassung mit grosser Sorgfalt die spec. Gewichte von Jodalkylgemischen, bereitet nach Levy'scher Vorschrift (Anl. zur Darstell. org. Präparate, S. 3) aus Gemengen von reinem Äthyl- und Methylalkohol von bekannter Zusammensetzung:

Zusammensetzung der Alkoholmischung		Spec.-Gew. des Alkyljodides bei 15°	Daraus berechnetes Verhältniss Jodäthyl-Jodmethyl Vol.-Proc.	Entsprechend einem Volum-Verhältniss von
Äthyl	Methyl			
90	10	2,00786	80,4 : 19,6	1,54 : 0,63
80	20	2,0622	63,6 : 36,4	1,22 : 1,19
50	50	2,2282	12,2 : 87,8	0,24 : 2,84
20	80	2,2460	6,7 : 93,3	0,13 : 3,13

Der Methylalkohol wird also viel leichter und vollständiger jodirt als der Äthylalkohol. Es ist deshalb nicht möglich, auf diese Weise zu einer befriedigenden Bestimmung des Alkohols zu kommen. Man kann aber hoffen, dass sich eine Bestimmung des Methylalkohols dadurch auf eine Bestimmung des spec. Gewichtes des Jodalkylgemisches fassen lässt, dass man Sorge trägt, alles Methyl zu jodiren und zu sammeln.

Nun sind aber die Spirituosen niemals von solchem hohen Alkoholgehalt, wie man solche gewöhnlich zur Bereitung der Jodalkyle benutzt; andererseits geht, wie es natürlich nicht anders erwartet werden soll, und folgende Versuche auch ausweisen, bei wiederholter Destillation jedenfalls des meist flüchtigen Jodids ein beträchtlicher Theil verloren. Dass dieser Verlust in der That ein beträchtlicher Theil ist, zeigt folgender Versuch: 31 cc eines Gemenges der beiden Jodalkyle vom spec. Gewicht (bei 15°) 2,1134, entsprechend 52,3 Vol.-Proc. Jodmethyl oder 16,2 cc Jodmethyl wurden fractionirt und die spec. Gewichte bei jeder Fraction (gut 5 cc) pyknometrisch bestimmt mit nebenstehendem Ausschlage.

Also ist ein Verlust eingetreten von etwa 48 Vol.-Proc. des Jodmethyls. Dieser Versuch wurde angestellt zur Beurtheilung der Frage, ob eine Ansammlung des Jodmethyls durch Fractionirung eines Gemisches von Jodmethyl und Jodäthyl möglich wäre; auf diese Frage muss also die Antwort ver-

neinend lauten, erstens des unvermeidlichen ansehnlichen Verlustes halber, zweitens weil selbst in der dritten Fraction noch ein sehr beträchtlicher, in der vierten noch ein nicht sehr kleiner Theil Jodmethyl übergegangen ist.

Fractionen	Spec.-Gew. der einzelnen Fractionen	Jodmethyl		Volum-Proc. destill. Jodmethyls, von dem Jodmethyl in den 31 cc anwesend
		Vol.-Proc.	cc	
Von 50 bis 56°	2,1173	53,5	2,75	17,0
- 56 - 59°	2,1114	51,7	2,66	16,4
- 59 - 65°	2,0904	45,2	2,32	14,3
- 65 - 72°	1,9859	12,8	0,66	4,1

Zusammen 8,39 cc od. 51,8

Vol.-Proc.

Wäre also eine quantitative Bestimmung des Methylalkohols in wässrigen Gemischen mit Äthylalkohol möglich durch eine Bestimmung des spec. Gewichtes der daraus bereiteten Alkyljodide, dann sollte eine wiederholte Destillation, wie solche zur Reinigung nöthig erscheint, umgangen werden. Gelingt es nicht, aus stark wasserhaltigem Spiritus ohne Rectification ein Jodid zu bereiten, genügend rein zur Bestimmung des spec. Gewichtes, dann ist es mehr als fraglich, ob sich auf dieser Grundlage eine quantitative Bestimmung des Methylalkohols mit genügender Genauigkeit bauen lässt.

Aus diesem Grunde wurden aus 50 vol.-proc. Äthyl- und Methyl-Spiritus neue Portionen beider Jodide bereitet, das innere Rohr des Kühlers wurde fein ausgezogen und umgebogen, sodass die Spitze in der unten tubulirten Vorlage unter Wasser endigte; alsdann wurde destillirt, bis wasserhaltiger Jodwasserstoff überging. Das Destillat wurde in der Vorlage wiederholt geschüttelt, erst mit jedesmal nach Klären der Flüssigkeit erneuten Mengen verdünnter Natronlauge und dann ebenso mit destillirtem Wasser, während alles Licht abgehalten wurde durch Papierumkleidung des Schüttelrohrs. Erst nachdem jede Spur alkalischer Reaction der wässrigen Flüssigkeit verschwunden war, und die Flüssigkeiten ganz klar getrennt werden konnten, wurde das Jodid abgelassen im Reagircylinder (mit Glasstopfen), worin einige Stückchen geschmolzenes CaCl_2 , und das spec. Gewicht des so gereinigten, trocknen und alkoholfreien Jodids bestimmt. Nachdem das zurückgegossene Jodid eine Nacht über CaCl_2 gestanden hatte, wurde es wieder destillirt; vom mittleren Theil des nun übergehenden Destillats wurde wieder das spec. Gewicht bestimmt. So wurde gefunden:

Ohne Destill.: Spec. Gew. des Jodäthyls	1,9444	} Alles bei 15°
Nach - - - - -	1,94436	
Ohne - - - - - Jodmethyls	2,2677	
Nach - - - - -	2,2677	

Die Reinigung ohne wiederholte Destillation des Jodids aus stark wasserhaltigen Flüssigkeiten ist also genügend.

Jetzt wurden zur Beantwortung der Frage, ob Contraction eintritt bei Mischung von Jodmethyl mit Jodäthyl, abgewogene Quantitäten von beiden gemischt und das spec. Gewicht der Gemische bestimmt. Es wurde gefunden:

Spec. Gew. von einer Mischung von 10,5 Proc. Jodmethyl und 89,5 Proc. Jodäthyl . .	1,9751
(berechnet aus der Annahme, dass keine Contraction eintritt)	1,9750)
Spec. Gew. von einer Mischung von 41,2 Proc. Jodmethyl	2,0656
(berechnet aus der Annahme, dass keine Contraction eintritt)	2,0657)
Spec. Gew. von einer Mischung von 80,3 Proc. Jodmethyl	2,1957
(berechnet aus der Annahme, dass keine Contraction eintritt)	2,1958)

Man sieht, merkliche Contraction findet nicht statt. Das spec. Gewicht von Gemengen der beiden Jodide lässt sich also einfach berechnen aus den spec. Gewichten von den reinen Jodalkylen. Folgende Tabellen enthalten das Ergebniss:

Spec. Gewichte von Gemischen von Methyl- und Äthyljodid (in Vol.-Proc.).

Vol.-Proc. CH ₃ J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,9444	1,9476	1,9509	1,9541	1,9573	1,9606	1,9638	1,9670	1,9703	1,9735
10	1,9767	1,9800	1,9832	1,9865	1,9897	1,9929	1,9962	1,9994	2,0027	2,0059
20	2,0091	2,0123	2,0155	2,0188	2,0220	2,0252	2,0284	2,0317	2,0349	2,0381
30	2,0414	2,0446	2,0479	2,0511	2,0543	2,0575	2,0608	2,0640	2,0672	2,0705
40	2,0737	2,0770	2,0802	2,0834	2,0867	2,0899	2,0932	2,0964	2,0996	2,1029
50	2,1061	2,1093	2,1125	2,1157	2,1190	2,1222	2,1254	2,1287	2,1319	2,1351
60	2,1384	2,1416	2,1448	2,1481	2,1513	2,1545	2,1578	2,1610	2,1642	2,1675
70	2,1707	2,1739	2,1772	2,1804	2,1836	2,1869	2,1901	2,1933	2,1966	2,1998
80	2,2030	2,2062	2,2094	2,2127	2,2159	2,2191	2,2224	2,2256	2,2289	2,2321
90	2,2354	2,2386	2,2418	2,2451	2,2483	2,2515	2,2548	2,2580	2,2612	2,2644
100	2,2677									

Spec. Gewichte von Gemischen von Methyl- und Äthyljodid (in Gew.-Proc.).

Gew.-Proc. CH ₃ J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,9444	1,9472	1,9499	1,9527	1,9555	1,9583	1,9612	1,9640	1,9668	1,9697
10	1,9725	1,9754	1,9782	1,9811	1,9840	1,9869	1,9898	1,9927	1,9956	1,9985
20	2,0015	2,0044	2,0073	2,0103	2,0133	2,0163	2,0192	2,0222	2,0252	2,0282
30	2,0313	2,0343	2,0373	2,0404	2,0434	2,0465	2,0496	2,0527	2,0558	2,0589
40	2,0620	2,0651	2,0682	2,0714	2,0745	2,0777	2,0808	2,0840	2,0872	2,0904
50	2,0936	2,0969	2,1001	2,1033	2,1066	2,1099	2,1131	2,1164	2,1197	2,1230
60	2,1263	2,1296	2,1329	2,1363	2,1397	2,1431	2,1464	2,1498	2,1531	2,1565
70	2,1599	2,1633	2,1667	2,1702	2,1737	2,1772	2,1807	2,1842	2,1877	2,1912
80	2,1947	2,1982	2,2017	2,2053	2,2089	2,2125	2,2161	2,2197	2,2233	2,2270
90	2,2306	2,2343	2,2379	2,2416	2,2453	2,2490	2,2527	2,2564	2,2601	2,2639
100	2,2677									

Ich schreite nun zu den Versuchsergebnissen, wobei ich die Mittheilungen der vorläufigen Untersuchungen unterlasse.

1a. Aus reinem etwa 95 proc. Methylalkohol wurde durch Zufügung von destillirtem Wasser ein Methylspiritus von 0,93505 spec. Gew. bei 15,5° dargestellt. Er enthält also 41,0 Gew.-Proc. (oder ungefähr 49 Vol.-Proc.) Methylalkohol.

1b. Aus reinem 95 proc. Äthylalkohol wurde durch Zufügung von destillirtem Wasser ein Spiritus vom spec. Gew. 0,9344 bei 15,5° dargestellt; er enthält also 42,52 Gew.-Proc. oder 50 Vol.-Proc. Äthylalkohol.

1c. Durch Mischung von 1a mit 1b in dem Volumverhältniss 1 + 4 wurde ein Spiritus gebildet vom spec. Gew. (15,5°) 0,9349 (berechnet 0,9346); bei der Mischung tritt also keine bedeutende Contraction auf.

2. Auf den Boden eines Destillationskölbchens von etwa 60 cc wurden 5 g rothen Phosphors durch ein weites Trichterrohr gebracht, hierauf 25 cc der Mischung 1c, ein wenig Wasser nachgegeben und dann, unter sorgfältiger Kühlung des Kolbens durch kaltes Wasser, 40 g feingepulvertes Jod zugesetzt und der Korkstopfen schnell aufgesetzt. Im Voraus war das Rohr des Destillationskölbchens luftdicht in das innere Rohr des Wasserkühlers geschoben; das fein ausgezogene und umgebogene Ende dieses Rohres tauchte unter Wasser. Nachdem durch Um-

schüttelung die Reaction eingeleitet war, wurde die Reactionsgeschwindigkeit regulirt durch Wasserkühlung. Sobald diese Ent-

wicklung nachliess, wurde erhitzt, bis die letzten Tropfen des Jodids übergegangen waren. Das Destillat sammelte sich unter Wasser als eine braune Flüssigkeit, welche wiederholt mit erneuten Mengen Natronlauge, bis in der abgehobenen klaren, wässrigen Flüssigkeit keine Jodidreaction wahrgenommen wurde, danach mit Wasser geschüttelt wurde, bis jede Spur alkalischer Reaction verschwunden war. Am folgenden Morgen wurde das Jodid aus der (unten tubulirten) Vorlage abgelassen; das Volum bei 15° war 14,0 cc. Nach Umschüttelung mit ein paar Körnchen geschmolzenem Ca Cl_2 wurde das spec. Gewicht im Pyknometer bei 15° ermittelt zu 2,0329, entsprechend einem Gehalt von 27,4 Volum-Proc. Jodmethyl. In den aufgefangenen 14,0 cc sind also 3,84 cc, d. h. 8,71 g Jodmethyl, entsprechend $8,71 \times \frac{16}{71} (= 0,22535) = 1,96$ g Methylalkohol oder 2,4 cc Methylalkohol.

In 25 cc der spirituösen Mischung 1c waren 5 cc von den 49 Vol.-Proc. Methylspiritus oder 2,45 cc reiner Methylalkohol. Gefunden wurden also fast 98 Proc. des angewandten Methylalkohols. Nun würden zur vollständigen Jodirung bedürfen:

2,5 cc reinen Methylalkohols 8 g Jod und 10 cc Äthylalkohol beinahe 22 g; die 25 cc der Mischung 1a (enthaltend 2,5 cc wasserfreien Methyl- und 10 cc wasserfreien Äthylalkohol) also zur vollständigen Jodirung der Alkohole noch nicht recht 30 g Jod. Es war also Überschuss von Jod vorhanden. Jedoch ist vom Äthylalkohol nur ein Theil (vom Methylalkohol aber alles) jodirt; denn an Jodäthyl wurden gefunden: 14,0 — 3,84 = 10,16 cc, d. i. 19,76 g, entsprechend $19,76 \times \frac{23}{78} (= 0,29487) = 5,83$ g oder 7,4 cc Äthylalkohol; rund also 74 Proc. des vorhandenen Äthylalkohols.

3. Auf analoge Weise wurde der Versuch wiederholt mit

35,22 g (37,66 cc) der Spiritusmischung 1a
enthaltend: 3,69 cc Methylalkohol
und 15 cc Äthylalkohol,

60 g Jod und

7,5 g rothem Phosphor.

Nach Reinigung des Jodids, wie oben, wurden erhalten 24,4 cc Jodid vom spec. Gew. bei 15°: 2,0240; entsprechend 24,6 Vol.-Proc. Jodmethyl. In 24,4 cc des gereinigten Destillats sind also 6,00 cc, d. i. 13,61 g Jodmethyl, entsprechend 3,07 g oder 3,77 cc Methylalkohol (statt 3,69 cc), gefunden, also 102 Vol.-Proc. Methylalkohols.

An Jodäthyl wurden erhalten 24,4 — 6,0 cc = 18,4 cc oder 35,8 g, entsprechend 10,6 g oder 13,4 cc Äthylalkohol (statt 15 cc), gefunden also fast 90 Proc. des Äthylalkohols.

In diesem Versuch ist die alkoholische Mischung 1c abgewogen.

4a. Derselbe Versuch wurde wiederholt mit etwas grösseren Mengen, zum Zweck, das Destillat mit Westphal'scher Wage wiegen zu können. Es wurden verarbeitet:

40 cc der Spiritusmischung 1c, enthaltend
3,92 cc wasserfreien Methylalkohol und
16 cc - Äthyl -
64 g Jod und
8 g rothen Phosphor.

Das gewaschene und getrocknete Destillat betrug jetzt 25,3 cc (bei 15°); es war gerade genug zur Bestimmung des spec. Gew. mittels der Westphal'schen Wage, was eine wesentliche Beschleunigung darstellte. Das spec. Gew. bei 15° wurde gefunden 2,0223, entsprechend 24,1 Vol.-Proc. Jodmethyl, d. i. 13,83 g oder 6,1 cc Jodmethyl, entsprechend 3,12 g oder 3,84 cc Jodmethyl (statt 3,92 cc); also 98 Proc.

Der gefundene Gehalt an Jodäthyl entspricht 12,1 cc Äthylalkohol, also noch nicht 76 Proc.

Das Joddestillat wurde über Nacht getrocknet über Ca Cl_2 und wieder destillirt; erhalten wurden 23,0 cc vom spec. Gew. 2,0244 (bei 15°), entsprechend 24,8 Vol.-Proc. Jodmethyl, woraus sich ein Gehalt von 3,58 cc Methylalkohol (91,3 Proc) und 11,6 cc Äthylalkohol (72,5 Proc.) berechnet. Bei der wiederholten Destillation war also ein relativer Verlust von 6,8 Proc. Methyl- und von 4,1 Proc. Äthylalkohol erlitten.

4b. Eine genaue Wiederholung dieses Versuchs ergab:

Erhalten gereinigtes Destillat: 25,0 cc;
spec. Gew. (15°) 2,0234,
entsprechend 3,85 cc Methylalkohol (98 Proc.)
und 12,1 - Äthyl - (76 -).

Über Nacht getrocknet über Ca Cl_2 und wieder destillirt, wurden erhalten 23,5 cc vom spec. Gew. (15°) 2,0246; dies entspricht 3,6 cc Methylalkohol (93 Proc.) und 11,8 cc Äthylalkohol (fast 74 Proc.). Bei der Destillation war also ein relativer Verlust erlitten, entsprechend 5 Proc. Methyl- und 2,5 Proc. Äthylalkohol.

Auch in diesen Versuchen (4a und 4b) ist Überschuss an Jod vorhanden zur Bildung von Jodalkylen; es waren dafür nur nöthig 48 g Jod, während 64 g Jod zugegen waren. Da nun aber ein Theil des Jods, in den letzten Perioden der Umsetzung, mit dem vorhandenen Wasser in Jodwasserstoff übergeführt wird, war es möglich, dass durch Zuführung eines grossen Überschusses der Betrag an umgesetztem Äthylalkohol zunehmen sollte. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der folgende Versuch gemacht.

5. 37,143 g (d. i. 39,7 cc) der Mischung 1a (enthaltend 3,15 g oder 3,89 cc Methyl- und 12,63 g oder 16,0 cc Äthylalkohol, 80 g Jod

Weise sicher quantitativ bestimmt werden konnten. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Versuche mit wechselnden relativen Mengen Methyl- und Äthylalkohol.

No. des Versuchs	Mengen Alkohol mit 64 g J und 8 g P	Mengen des Destillats g	Spec. Gewicht 15° des Destillats	Gew.-Proc. Jodmethyl	g Jodmethyl	g Methylalkoh. gefunden	g Methylalkoh. verarbeitet	Proc. des verarbeit. Methylalkohols	g Jodäthyl	g Äthylalkohol gefunden	g Äthylalkohol verarbeitet	Proc. des verarbeit. Äthylalkoh.	Ungefährtes Volumverhältniss Methyl-: Äthylalkohol	Gefundenes Volumverhältniss Methyl-: Äthylalkohol
6a	11,80 22,40	53,22	2,0990	51,7	27,5	6,19	6,07	102	25,71	7,58	9,57	79,2	1:1,5	1:1,26
6b	14,80 22,40	48,88	2,0998	51,9	25,3	5,70	6,07	94	23,50	6,84	9,57	71,5	1:1,5	1:1,24
7a	14,80 22,40	48,80	2,1130	56,0	27,33	6,16	6,07	101,5	21,50	6,34	12,63	50,2	1:1,5	1:1,07
7b	14,80 22,40	44,80	2,1174	57,3	25,67	5,79	6,07	95,5	19,10	5,63	12,63	44,6	1:1,5	1:1,0
8a	22,50 14,75	52,55	2,1776	75,1	39,47	8,90	9,23	96,5	13,08	3,86	6,22	62,1	1:0,67	1:0,45
8b	22,50 14,75	48,85	2,1837	76,9	37,57	8,47	9,23	91,8	11,28	3,45	6,22	55,5	1:0,67	1:0,42
9a	22,35 15,00	53,00	2,1773	75,0	39,75	8,96	8,94	100,2	13,25	3,91	6,37	61,5	1:0,67	1:0,44
9b	22,35 15,00	49,10	2,1830	76,7	37,62	8,48	8,94	94,8	11,48	3,38	6,37	52,8	1:0,67	1:0,41
10a	29,95 7,55	51,05	2,2456	94,1	48,04	10,82	11,98	89,6	3,01	0,89	3,21	28	1:0,25	1:0,08
10b	29,95 7,55	46,75	2,2492	95,0	44,51	10,03	11,98	83,0	2,24	0,66	3,21	20,7	1:0,25	1:0,06
11a	18,77 18,57	50,85	2,1450	65,6	33,36	7,52	7,51	100,1	17,49	5,16	7,89	65,4	1:1	1:0,07
12a	18,70 18,80	51,35	2,1380	63,5	32,61	7,35	7,48	98,2	18,74	5,53	7,99	69,2	1:1	1:0,08

und 8 g rother Phosphor dienten wie oben zur Darstellung der Jodalkyle. Erhalten wurden: 52,75 g (zur Steigerung der Genauigkeit wurde das Destillat gewogen) gereinigtes Destillat vom spec. Gew. (15°) 2,0230; also mit einem Gehalt von 27,3 Gew.-Proc. Jodmethyl d. h. 14,40 g entsprechend 3,25 g Methylalkohol (103 Proc.), und 38,35 g Jodäthyl, entsprechend 11,31 g Äthylalkohol (89,6 Proc.). Das Destillat wurde über Nacht getrocknet über CaCl₂ und aufs Neue destillirt, dieses zweite Destillat wog 49,05 g und das spec. Gew. bei 15° wurde gefunden zu 2,0240, enthaltend 27,6 Gew.-Proc. Jodmethyl, also 13,54 g Jodmethyl, entsprechend 3,05 g Methylalkohol oder 97 Proc., und 35,51 g Jodäthyl, entsprechend 10,5 g oder 83 Proc. Äthylalkohol. Relative Vermehrung des Jods erhöht also nicht (siehe Versuch 3, wo 90 Proc. des Äthylalkohols wiedergefunden wurden) oder jedenfalls nicht genügend den Gehalt an Jodäthyl für eine quantitative Bestimmung des Äthylalkohols neben dem Methylalkohol.

Bemerkenswerth scheint die Thatsache, dass, während in allen Versuchen alles Methyl jodirt wurde (also der gefundene Betrag an Jodmethyl fast constant ist), die Menge Jodäthyl stark wechselte (von 74 bis 90 Proc. der verarbeiteten Menge). Die Bildung des Jodäthyls scheint also in höherem Maasse abhängig von der Reactionsgeschwindigkeit, also auch von der Anfangstemperatur; diejenige des Jodmethyls aber scheint in den Grenzen der Versuchsbedingungen davon unabhängig. In der That wird diese Vermuthung durch die späteren Erfahrungen (siehe 7) bestätigt.

Die nun folgenden Versuche dienten in erster Stelle zur Feststellung der relativen Mengen Methylalkohol, welche noch auf diese

Bei den Versuchen, mit a angedeutet, wurde das Destillat ohne Destillation gereinigt; bei den Versuchen, mit b angedeutet, ausserdem durch Destillation, nachdem es mehrere Stunden über Ca Cl₂ getrocknet war. Wie die Analysen ohne Ausnahme ausweisen, verdient die erste Methode unbedingt den Vorzug, nicht nur wegen der Zeitersparniss, sondern auch weil die Resultate befriedigender ausfallen. Jedoch gibt die erneute Destillation eine werthvolle Controle, weil man hier ganz sicher ein wasser- und alkohol-freies Product hat.

Was ferner die Resultate betrifft, beweisen die Analysen 6, 7, 8, 9, 11 und 12, dass die Bestimmungsfehler des Methylalkohols (unter den Versuchsbedingungen) ziemlich unbedeutend sind, wenn das Volumverhältniss Methyl-: Äthylalkohol nicht grösser ist als 3:2; sie schwankten unter diesen Umständen von 0,1 bis 3,5 Proc., wie dies die cursiven Zahlen angeben.

Die Versuche 7 beweisen den grossen Einfluss, den die Reactionsgeschwindigkeit auf die Menge des jodirten Theils des Äthylalkohols hat. Bei beiden Versuchen 6 und 7 wurde genau die gleiche Menge Äthyl- und Methylspiritus verarbeitet mit gleicher Menge Jod und Phosphor; die Arbeitsweise war dieselbe, nur ist bei dem Versuch 7 im Anfang das Destillationskölbchen nicht wie gewöhnlich mit kaltem Wasser gekühlt; dadurch verlief die Reaction stürmisch, so dass ein Theil des Äthylalkohols unzersetzt destillirt ist, gleich im Anfange des Processes. Aber nichtsdestoweniger ist — wie der Versuch 7a zeigt — die gebildete Menge Jodmethyl ganz befriedigend. — Durch sehr starke anfängliche Kühlung, oder vielleicht besser durch längere

Erhitzung unter Rückfluss, vor der Destillation, kann man erwarten, den umgesetzten Betrag des Äthylalkohols zu steigern. Spätere Versuche müssen diese Frage lösen.

Überhaupt ist es schwierig, bei Gemischen mit sehr vielem Methylalkohol stark genug zu kühlen, um eine regelmässige, nicht zu schnelle Umsetzung zu erlangen; eine Erhitzung unter Rückfluss ist vielleicht mit Vortheil anzuwenden, aber nicht nöthig (so lange man unter der oben genannten Grenze für den Gehalt an Methylalkohol bleibt), soweit es die Resultate der Bestimmung des Methylalkohols betrifft. Durch die lebhaftere Entwicklung geht aber aus dergleichen methylreichen Gemischen viel unersetzter Äthylalkohol über, wodurch die wiedergefundenen Äthylalkoholmengen auch relativ bedeutend kleiner werden, in demselben Maasse, wie der Procentgehalt an Methylalkohol steigt. — Man geht gewiss sicher, wenn eine vorläufige Untersuchung einen höheren Gehalt als 50 Proc. Methylalkohol angibt, die Untersuchung zu wiederholen, nachdem man die Mischung mit bekannter Menge Äthylalkohol verdünnt hat.

Dass diese Methode bei Branntwein anwendbar ist, zeigen die folgenden Versuche (13 und 14).

13. 40 cc holländischer Jenever + 64 g Jod + 8 g rother Phosphor lieferten 20,5 cc gereinigtes (nicht wieder destillirtes) Jodalkyl vom spec. Gew. bei 15°: 1,9446, woraus man auf die Abwesenheit von Methylalkohol schliesst. Diese 20,5 cc enthalten 39,9 g Jodäthyl, entsprechend 11,8 g Äthylalkohol, d. h. 14,8 cc in 40 cc oder 37 Vol.-Proc. (statt 40,0 Proc.).

14. 50 cc 30 vol.-proc. Destillats obigen Jenevers + 10 cc Methylalkohol von 40,0 Gewichtsprocent + 64 g J + 8 g P lieferten 20,0 cc wie oben gereinigtes Destillat vom spec. Gew. 2,0575; also waren 35,0 Vol.-Proc. = 7,0 cc = 15,9 g Jodmethyl gebildet, entsprechend 3,58 g Methylalkohol (statt 3,64).

An Äthylalkohol wurde gefunden 9,4 cc (statt 15,0 cc).

Schliesslich bemerke ich, dass durch Anwendung grösserer Alkoholmengen mit entsprechender Vermehrung des Jods und des Phosphors die Methode fast beliebig genauer gemacht werden kann. Theoretisch jedoch lässt sich ableiten, dass die Genauigkeit bis auf Einheiten der Procentzahlen kommt, wenn wenigstens eine solche Menge Spiritus verarbeitet wird, welche 10 cc Methylalkohol enthält. In allen praktischen Fällen aber scheint es mir genügend, wenn man — wie oben geschehen — eine Menge von 40 cc Spiritus in Arbeit nimmt unter der ausdrücklichen Bedingung, dass darin das Ver-

hältniss des Volums, Äthyl-: Methylalkohol, grösser ist als Eins, oder wenigstens nicht besonders darunter kommt.

Rotterdam, Januar 1898.

Abwässer der Ammoniaksodafabriken.

Von

Konrad W. Jurisch.

Die flüssigen Abfälle der verschiedenen gewerblichen Betriebe besitzen ein wissenschaftliches Interesse, welches unabhängig von ihrer Menge ist. Nur bei der Untersuchung ihrer wirthschaftlichen Bedeutung kommt ihre Menge in Betracht. Deshalb erwähnen die Werke über Verunreinigung der Gewässer mit gleicher litterarischer Gewissenhaftigkeit die sehr grossen Mengen der städtischen Spülwässer, wie die winzigen Mengen Abfallsäuren der Broncirungsanstalten.

In diesem Sinne hat Verfasser in seiner Denkschrift über Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1890, Seite 23, die Zusammensetzung der Abwässer aus zwei nach verschiedenen Systemen arbeitenden Ammoniaksodafabriken mitgetheilt. Nach Art ihrer Entstehung stellen diese beiden Abwasserarten die äussersten Grenzen dar, zwischen denen die Zusammensetzung der Abwässer aus Ammoniaksodafabriken sich bewegt. Zugleich waren diese beiden Abwasserarten die einzigen, welche Verfasser damals erwähnen durfte. Er war durch Versprechen gebunden, über die dazwischen liegenden Abwässer der nach Solvay's System arbeitenden Ammoniaksodafabriken, die bei Weitem die grösste Menge liefern, Nichts zu veröffentlichen.

In Unkenntniss dieser Sachlage sind die Mittheilungen des Verfassers von Schreib und Lunge unrichtig aufgefasst und ist ihnen eine Bedeutung untergeschoben worden, die sie nicht besitzen.

Die beiden Abwässer sollten ganz einfach die Grenzen bezeichnen, zwischen denen die Zusammensetzung der Abwässer sich bewegt, wobei es dem Leser überlassen blieb, sich die Übergänge selbst zu bilden.

A. Concentrirteste Abwässer.

Im System Mallet-Boulouvard wird das Natriumbicarbonat nicht mit Wasser, sondern mit concentrirter Lösung von Bicarbonat (oder Sesquicarbonat) gewaschen, wodurch die Filterlauge weniger, als in anderen Systemen verdünnt wird. Ausserdem geschieht die Destillation der Filterlauge