

teiligten etwas teuer zu stehen kommen dürfte, um einen Entscheid über den Wert der verschiedenen Arten der Lichtechtheitsbestimmung zu erhalten; nämlich die Zahl der einlaufenden Reklamationen (E. Uhler<sup>16)</sup> berichtet in diesem Zusammenhang, er sei erst dann von Reklamationen verschont geblieben, als er die Lichtechtheitsprüfung unter den für die Lichtechtheit der Farbstoffe ungünstigsten Bedingungen vornahm<sup>17)</sup>.

[A. 201.]

## Über die Destillation von Methylalkohol.

Von

G. BIRSTEIN, H. DENNELER und A. HEIDUSCHKA.

(Eingeg. 17.11. 1911.)

Nachstehende Versuche wurden ausgeführt, um die Konzentrationsverhältnisse<sup>1)</sup> näher festzustellen, die bei der Verdampfung im Luftstrom oder bei der Destillation des Methylalkohols entstehen. Von praktischem Interesse sind diese Kenntnisse für die Formaldehyddarstellung durch Oxydation von Methylalkoholdämpfen mit Luft oder Luftstickstoffgemischen. In der Technik wählt man in der Regel als Verdampfungstemperatur ungefähr 50°, d. h. bei dieser Temperatur wird der Luftstrom mit Methylalkoholdämpfen gesättigt. Bei der Darstellung des Formaldehyds sind für die Wahl der Verdampfungstemperatur zwei Umstände von besonderer Wichtigkeit. Erstens soll die im Oxydationsapparat herrschende Temperatur innerhalb derjenigen Grenzen bleiben, bei denen die weitere Oxydation des sich bildenden Formaldehyds nur gering ist. Dabei ist in Betracht zu ziehen, daß die im Oxydationsapparat entstehende Temperatur zwar in erster Linie vom Verhältnis der Alkoholdampfkonzentration zum Partialdruck des Sauerstoffs abhängt; sie wird aber aus kinetischen Gründen von der Anfangstemperatur des Reaktionsgemisches bedeutend beeinflußt. Zweitens muß dem Umstande Rechnung getragen werden, daß während der Verdampfung des Methylalkohols die Zusammensetzung der Gasphase derjenigen der flüssigen sehr nahe bleibt. Denn besonders bei ununterbrochenem Betriebe ist es von großem Nachteil, wenn wesentliche Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials stattfinden. Da man in der Technik häufig, wie schon erwähnt, bei einer Temperatur von etwa 50° den Verdampfungsprozeß durchführt, so lag es für uns nahe, eine Reihe von Versuchen bei dieser Temperatur anzustellen, denn es war anzunehmen, daß gerade diese Verhältnisse für die beiden oben erwähnten Punkte besonders vorteilhaft waren. Bei einer zweiten Versuchsreihe waren die Temperaturgrenzen innerhalb welcher je eine Verdampfung durchgeführt wurde, etwas weiter. Dies ermöglichte mit der Konzentration des als Ausgangsmaterial benutzten Methylalkohols herunterzugehen, und es konnten dabei diejenigen Temperaturen festgestellt werden, bei denen ein zur Formaldehyddarstellung

<sup>16)</sup> Lpz. Färberzg. 1911, 219.<sup>17)</sup> Vgl. auch Chem.-Ztg. 1911, 741.<sup>1)</sup> Siehe auch W. Wrenski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42, 1; Chem. Zentralblatt 1910, I, 1959.

gerade noch genügender Methylalkoholdampfdruck zu erreichen ist.

Zur Verwendung gelangte ein acetonfreier Methylalkohol, der zuvor noch mit Calciumoxyd entwässert und dann rektifiziert wurde. Die Konzentration ermittelten wir mit Hilfe des spez. Gew. nach der Tabelle von A. Doroszewski und M. Roschdestwenski<sup>2)</sup>. Zur Destillation wurden jedesmal 100 g Methylalkohol, dessen Gehalt wir vorher feststellten, verwendet. Die Apparatur bestand aus einem gewöhnlichen Fraktionskolben, der luftdicht mit einem langen Liebigschen Kühler und einer Vorrichtung zur fraktionierten Destillation unter Vakuum verbunden war. Es wurde in der Art destilliert, daß sich immer ungefähr 20 g als Vorlauf, 50 g als Hauptdestillat und 30 g als Rückstand ergaben. Bei der ersten Versuchsreihe wurde der Druck bei 690 mm konstant erhalten, die Temperatur stieg im Laufe der Destillation von 66 auf 83° an. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle niedergelegt.

Tabelle I.

Konzentration des Methylalkohols %	Druck	Temperatur °	Konzentration des Destillates %
98,0	690		98,37
96,29	690		98,42
92,1	690	54,4—67	96,0
89,7	690	65—67	94,6
83,35	690	67—69	91,44
80,5	690	67—76	88,88
76,96	690	68—76	89,0
69,2	690	66—83	85,7
63,34	690	66—86	83,9
47,4	690	67—80	81,36
34,7	690	75—83	71,4
24,98	690	79—83	72,
16,82	690	82—85	63,36

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde durch verstärktes Durchsaugen von Luft bei der Destillation die Temperatur bei ungefähr 50° und der Druck bei 700 mm konstant erhalten. Die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle II.

Konzentration des Methylalkohols %	Druck	Temperatur °	Konzentration des Destillates %
94,8	700	49—50	96,75
90,24	700	50	94,01
83,67	700	49—50	90,9
77,65	700	48—52	87,16
71,16	700	49—53	77,09
59,02	700	50—53	64,11
41,8	700	49—53	44,21

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41, 977—996; Chem. Zentralbl. 1910, I, 154—155.

Da wir hauptsächlich praktische Zwecke bei dieser Untersuchung verfolgten, so haben wir auch die Versuchsanordnung dementsprechend den praktischen Verhältnissen ähnlich gewählt. Wir haben aus diesem Grunde den theoretisch richtigeren Weg verlassen, der im vorliegenden Falle auf Dampfspannungsmessungen verschieden konz. Alkoholwassergemische unter Heranziehung der Verdampfungswärmen oder Mischungswärmen beruhen würde. Wir können auch deshalb aus den erhaltenen Resultaten keine Schlüsse allgemeiner Natur ziehen, sind aber imstande, ihnen manche praktische Hinweise zu entnehmen. So ergibt sich aus der Tabelle I, daß bei mangelhaft zugeführter Luft oder bei einem niederen Druck von etwa 690 mm man auch bei Verwendung von schwach konz. Alkoholwassergemischen zur Formaldehyddarstellung noch ziemlich brauchbare Dampfphasen erhält. Allerdings steigt hierbei die Verdampfungs-temperatur bis zu etwa 80°, wodurch unter Umständen eine derartige Steigerung der Temperatur im Oxydationsapparat verursacht werden kann, daß eine zu weitgehende Oxydation eintritt. Inwieweit man diesen Nachteil durch Zuführung von Wasserdampf zum Oxydationsapparat bekämpfen kann, sei dahingestellt. Gelänge es aber, diesen Nachteil der hohen Anfangstemperatur zu beseitigen, so hätte man den Vorteil, von der ursprünglichen Methylalkoholkonzentration ziemlich unabhängig zu sein.

Ein ganz anderes Bild liefert Tabelle II. Bei dieser Versuchsanordnung würde in den Oxydationsapparat ein sauerstoffreicheres Gemisch eintreten; die Anfangstemperatur ist aber bedeutend niedriger, da sie sich nur zwischen 48 und 52° bewegt. Dieser Umstand wird die Temperatur des Oxydationsapparates herabsetzen, aber auf der anderen Seite wird die größere Menge Sauerstoff eine größere Wärmeentwicklung verursachen und so auf die Endtemperatur im entgegengesetzten Sinne wirken. Welche von diesen beiden Ursachen die Oberhand gewinnen wird, läßt sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht beurteilen. Es tritt aber aus der Tabelle II deutlich hervor, daß in diesen Versuchsbedingungen die Dampfphase zwar immer reicher an Alkohol ist als die flüssige, ihr aber doch immer sehr nahe bleibt. Daraus resultiert der praktisch wichtige Vorteil, daß man bei fast konstanter Verdampfungstemperatur arbeiten kann, ohne daß sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit rasch ändert. Die Gründe für ein solches Verhalten können verschiedener Natur sein. Weitere Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellen, sollen Aufschluß darüber geben. Jedenfalls scheint schon aus diesen Versuchen mit einer gewissen Sicherheit zu folgen, daß die hier bei II gewählten und den praktischen Verhältnissen sehr nahe kommenden Versuchsbedingungen sowohl in bezug auf die Temperatur wie auch Konzentrationskonstanz sehr zweckmäßig sind.

[A. 202.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

**Washington, D. C.** Wie die Regierungen von Schweden und Norwegen, so hat nunmehr auch die deutsche Regierung auf Grund der in dem deutsch-amerikanischen Handelsvertrag enthaltenen „Meistbegünstigungsklausel“ beantragt, Holzstoff und Druckpapier aus Deutschland zollfrei in die Verein-Staaten zuzulassen. Der kanadischerseits abgelehnte Gegenseitigkeitsvertrag mit den Verein-Staaten enthält nämlich eine Bestimmung, nach welcher — unabhängig von dem übrigen Teil des Vertrages — die erwähnten Artikel aus Canada zollfrei in die Ver. Staaten eingehen, und diese Bestimmung ist seit Annahme des Vertrages durch den Kongreß und seiner Unterzeichnung durch Präsident Taft in Kraft getreten. *D. [K. 989.]*

**Mexiko.** Die Standard Oil Co. hat um die Erlaubnis nachgesucht, über die Landenge von Tehuantepee, von Puerto Mexiko nach Salina Cruz, 1—5 Rohrleitungen von 20 cm Durchmesser zu legen. An den beiden Endpunkten sollen mächtige Lagerzisternen errichtet, auch sollen die längs der Route liegenden Ortschaften mit Petroleum versorgt werden. Der Trust will dafür 3 Mill. Doll. ausgeben. Die Regierung ist zurzeit mit der Prüfung des Gesuchs beschäftigt. — Die Am. Smelt. & Ref. Co. ist auf ihrer Hütte in Chihuahua mit der Errichtung von 2 weiteren Hochöfen, 20 Heberlein-Huntington-Konvertern und 4 Godfrey-Röstöfen be-

schäftigt, nach deren Fertigstellung die Durchsatzfähigkeit der Hütte doppelt so groß wie diejenige irgend einer anderen Schmelzerei in Mexiko. sein wird. (Daily Consular and Trade Reports.)

*D. [K. 990.]*

**Chile.** Das Finanzkomitee des Senats hat einen befürwortenden Bericht über den vorgeschlagenen Verkauf von salpeterhaltigen Ländern im Norden der Republik eingebbracht.

*D. [K. 991.]*

**China.** Das sogenannte flüssige Indigo, das von Wuchow exportiert wird, wird, wie der amerikanische Generalkonsul L. A. Bergholz aus Kanton berichtet, aus der Indigofera tinctoria gewonnen. Die kleinen aus verschiedenen Bezirken in Kwangtung eingeführten Pflänzchen werden im März ausgesetzt, um 1 Monat später umgepflanzt zu werden. Im November werden die Blätter und Stengel mit Wasser zu einer dunkelblauen Masse verarbeitet, die ausgepreßt, getrocknet und in Form von viereckigen Stücken auf den Markt gebracht wird.

*D. [K. 992.]*

**Japan.** Ein Sachverständiger der Fuji Spinning Co. hat ein chem. Verfahren für die Behandlung der Seidencocons erfunden, wodurch nicht nur die Elastizität und Stärke der Seidenfäden vergrößert wird, ohne ihnen ihren natürlichen Glanz zu nehmen, sondern auch die Ausbeute um 15% erhöht wird. Der bisher in den Spinnereien zum Weichmachen der Cocons benutzte seifenartige Stoff beeinträchtigte die Stärke und