

# Entwässern des Methylalkohols

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.  
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in  
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **3 (1907-1913)**

Heft 2: **Ueber Veresterung, Esterverseifung u. Salzbildung bei arylierten  
Essigsäuren und einigen Abkömmlingen derselben**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## 2. Entwässern des Methylalkohols.

---

Bei den im dritten Teil dieser Arbeit zu beschreibenden Esterifikationsversuchen war von vornherein zu erwarten, daß eine Anzahl der zu untersuchenden Säuren eine sehr geringe Esterifikationsgeschwindigkeit aufweisen würde. Um auch bei ihnen größere und deshalb im allgemeinen besser vergleichbare Zahlen zu erhalten, sollten die Bestimmungen in Methylalkohol vorgenommen werden, von welchem schon Menschutkin<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, daß er sich von den andern primären gesättigten Alkoholen durch die große Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterifikation auszeichnet.

Um den zu gewinnenden Resultaten nicht bloß relative, unter sich vergleichbare, sondern auch möglichst absolute, endgültige Werte zu sichern, habe ich mich bestrebt, einen möglichst wasserfreien Methylalkohol anzuwenden, da schon geringe Spuren Wasser die Esterifikationsgeschwindigkeit merklich herabdrücken. Auf dieses Phänomen hat H. Goldschmidt<sup>2)</sup> schon vor einer Reihe von Jahren bei der Esterifikation mit stärker wasserhaltigem Äthylalkohol hingewiesen, es aber neuerdings in Gemeinschaft mit E. Sunde<sup>3)</sup> an sehr hoch prozentigen Alkoholen noch viel mehr ausgeprägt gefunden. Die gleiche verlangsamende Wirkung von kleinen Wassermengen im Alkohol haben Bredig und Fränkel<sup>4)</sup> beim Studium des Zerfalls des Diazoessigesters unter dem katalytischen Einfluß von Pikrinsäure konstatiert.

---

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **10**, 1733 (1877); **11**, 1509 (1878).

<sup>2)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3221 (1895).

<sup>3)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 712 (1906).

<sup>4)</sup> Zeitschrift für Elektrochemie **11**, 525 (1905); Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1756 (1906).

Zum Entwässern des Methylalkohols wurde ein reines acetonfreies Produkt, das zum Teil von der Firma Hugo Blank & Co., Berlin, zum Teil von Kahlbaum bezogen war, in den meisten Fällen zunächst längere Zeit mit frisch gebranntem Kalk gekocht, hierauf mehrere Tage bis mehrere Wochen über geglühter Pottasche stehen gelassen und schließlich einer mehrmaligen Destillation mit metallischem Calcium in Form frisch gedrehter Späne unterworfen. Meine Arbeiten mit diesem ausgezeichneten, zuerst von L. W. Winkler<sup>1)</sup> an dem Äthylalkohol erprobten Entwässerungsmittel waren schon längere Zeit im Gange, als die Veröffentlichung von Klason und Norlin<sup>2)</sup> erschien, die sich mit dem gleichen Gegenstande beschäftigten. Diese Autoren stellten sich einen chemisch ganz reinen Methylalkohol her, indem sie Kaliummethylsulfat mittels reiner Schwefelsäure zersetzten, die isolierte Methylschwefelsäure verseiften und den gebildeten Methylalkohol wiederholt fraktionierten, zuletzt über geglühter Pottasche. Die letzten Spuren von Wasser wurden mittels metallischem Calcium in Form von Feilspänen entfernt. — Neuerdings haben sich auch Perkin und Pratt<sup>3)</sup> mit dem Studium 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 Liter Alkohol, für die späteren Destillationen auch weniger und wurde in dem gleichen Gefäße (Rundkolben von 3 Liter Inhalt mit aufgesetztem Hempel'schen 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,

---

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 3612 (1905).

<sup>2)</sup> Arkiv för Kemi, **2**, Heft 3, Nr. 24; Chemisches Centralblatt **1906**. II, 1480.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. **1908**. I, 1610.

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 Calcium angegriffen ist; der Methylalkohol ist dann von einer schmutzig-grauen Masse erfüllt. Die ersten Anteile des Destillates werden gesondert aufgefangen; sie weisen gewöhnlich einen unangenehmen Nebengeruch auf. Während der Destillation wird Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalcium- oder Phosphorpentoxyd-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 unvorsichtigerweise 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 Phenyllessigsäure mittels Chlorwasserstoff als Katalysator kontrolliert. 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 Esterifikationskonstante nachgeprüft und das Destillieren mit Calcium so lange wiederholt, bis die einmal erreichte höchste Esterifikationskonstante erhalten wurde. Die Ausbeute an entwässertem Methylalkohol betrug die Hälfte bis zwei Drittel der ursprünglich angewandten Menge.

Da die Versuchsanordnungen zum Prüfen des Methylalkohols die gleichen sind wie bei den später zu besprechenden

Esterifikationen, so sollen sie hier eingehende Erwähnung finden.

### Prüfung des entwässerten Methylalkohols.

Mit dem zu untersuchenden Alkohol wurde zunächst eine  $\frac{1}{5}$  normale methylalkoholische Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten von gut getrocknetem Chlorwasserstoffgas hergestellt. Diese Lösung wurde kurz vor jedem Versuch frisch bereitet. Je 10 ccm davon wurden in 100 ccm fassende, mit gut schließenden und paraffinierten Glasstopfen versehenen Flaschen abpipettiert und diese nun in einen auf  $25^{\circ}$  erwärmten Ostwald'schen Thermostaten gestellt, dessen Temperatur mittels eines Toluol-Thermoregulators konstant gehalten wurde. Zu den vorgewärmten Lösungen wurden je 10 ccm einer ebenfalls vorgewärmten  $\frac{1}{5}$  normalen Lösung von Phenyllessigsäure im gleichen Methylalkohol hinzugefügt, so daß das nun 20 ccm betragende Gemisch aus  $\frac{1}{10}$  normaler Chlorwasserstoffsäure und  $\frac{1}{10}$  normaler Phenyllessigsäure bestand. Die einzelnen Proben wurden 6, 12, 18 etc. Minuten im Thermostaten gelassen, nach welcher Zeit der noch vorhandene Betrag nicht esterifizierter Phenyllessigsäure mittels  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge und einiger Tropfen Phenolphthalein (in äthylalkoholischer Lösung) direkt titriert wurde. Die zum Titrieren benutzte Natronlauge war nach Küster<sup>1)</sup> aus metallischem Natrium hergestellt worden.

In den Tabellen bedeutet:

t = die Zeit in Stunden ausgedrückt;

a = die Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge, welche vor der Esterifizierung für die Einzelprobe organischer Säure nötig war; (a ist für diese und alle späteren Versuche = 20);

a-x = die Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge, welche nach der Zeit t zur Neutralisation erforderlich war (die für den Katalysator verwendeten ccm nicht mitgerechnet);

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. anorg. Chem. **13**, 134 (1897).

K = die Esterifikationskonstante, berechnet nach der bekannten Gleichung<sup>1)</sup>:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Zunächst wurde die Esterifikationsgeschwindigkeit an einem reinsten Methylalkohol „Kahlbaum“ bestimmt, der aus Oxalsäuremethylester gewonnen war, jedoch, wie die Untersuchung zeigte, noch beträchtliche Mengen Wasser enthielt. (Tab. 1).

Tabelle 1.

Methylalkohol «Kahlbaum», ohne Entwässerung.

t	a-x	% verestert	K
0.1	17.97	10.15	0.465
0.2	16.20	19.0	0.458
0.3	14.50	27.5	0.466
0.4	13.10	34.5	0.459
0.5	11.70	41.5	0.466
0.6	10.50	47.5	0.466

Es kommt diesem Alkohol die relativ kleine Anfangskonstante (nach  $\frac{1}{10}$  Stunde) = 0,465 zu.

Für alle weiteren Untersuchungen diente der schon erwähnte acetonfreie Methylalkohol. Nach dem Trocknen über Kalk und geglühtem Kaliumcarbonat und darauf folgendem Destillieren wurde damit bereits die Anfangskonstante 2.094 erreicht. (Tab. 2).

Tabelle 2.

t	a-x	% verestert	K
0.1	12.35	38.25	2.094
0.2	7.65	61.25	2.087
0.3	4.70	76.50	2.096
0.4	2.95	85.25	2.078
0.5	1.85	90.75	2.068
0.6	1.15	94.25	2.066

<sup>1)</sup> Vergl. dazu Schwab, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 2, 46 (1883); ferner Ber. d. D. chem. Ges. 17, 2177 (1884); 19, 1700 (1885).

Dieser nämliche Alkohol, nach der vorigen Behandlung einmal über metallischem Calcium destilliert, ergab die Konstante 3,032 (Tab. 3); nach dem zweiten Destillieren mit Calcium erreichte die letztere den Wert 3,279 (Tab. 4), nach einer dritten Destillation 3,556 (Tab. 5).

Tabelle 3.

t	a—x	% verestert	K
0.1	9.95	50.25	3.032
0.2	5.25	73.75	2.904
0.3	2.75	86.25	2.872
0.5	1.45	92.75	2.793
0.7	0.35	98.25	2.710

Tabelle 4.

t	a—x	% verestert	K
0.1	9.40	53.0	3.279
0.2	4.50	77.5	3.239
0.3	2.30	88.5	3.131
0.4	1.15	94.25	3.101
0.5	0.60	97.0	3.046

Tabelle 5.

t	a—x	% verestert	K
0.1	8.82	55.90	3.556
0.2	4.05	79.75	3.468
0.3	2.00	90.00	3.333
0.4	0.90	95.50	3.367
0.5	0.44	97.80	3.315
0.6	0.22	98.90	3.264

Bei weiterem Destillieren mit Calcium konnte dieser letztere Wert nicht mehr gesteigert werden und unter allen später angestellten zahlreichen Entwässerungsversuchen wurde er nur einmal um einen kleinen Betrag ( $K = 3,566$ , Tab. 7) überschritten. Es muß also die letztere Konstante als diejenige bezeichnet werden, welche bei der Esterifikation mit  $\frac{1}{10}$  nor-

maler Chlorwasserstoffsäure als Katalysator einer  $\frac{1}{10}$  normalen Phenyllessigsäure in absolutem Methylalkohol zukommt. — Der so erhaltene Methylalkohol zeigt nichts mehr von dem brenzlichen Geruch des gewöhnlichen Methylalkohols. — Klason und Norlin nennen den von ihnen erhaltenen Methylalkohol ganz und gar geruchlos.

Fig I. (S. 69) gibt ein Bild von den beschriebenen Entwässerungsversuchen. In dem Koordinatensystem sind die Prozente veresterter Säure auf der Ordinate, die Zeit, in  $\frac{1}{10}$  Stunden ausgedrückt, als Abschnitte der Abscisse eingezeichnet. Die jedem einzelnen Esterifikationsverlauf zukommende Kurve ist mit der entsprechenden Anfangskonstante bezeichnet.

Bei einem Vergleich der Tabellen 1—5 läßt sich leicht die Erscheinung beobachten, daß in sehr wasserarmem oder absolutem Alkohol  $K$  keine eigentliche Konstanz aufweist, sondern bei fortschreitender Reaktion stark abfällt, während in wasserreicherem Alkohol (Tab. 1) dies viel weniger der Fall ist. H. Goldschmidt<sup>1)</sup> erklärt diese Abnahme der Konstanten durch den zunehmenden Gehalt an Wasser, das sich bei der Reaktion selbst bildet.

Neben den verschiedenen Entwässerungen nach der Calciummethode, wurde eine einzelne Probe Methylalkohol, welche bereits mit Calcium behandelt war, auch noch über Magnesiumamalgam, zur Prüfung dieses Entwässerungsmittels<sup>2)</sup>, destilliert. Auf  $1\frac{1}{2}$  Liter Methylalkohol wurden 190 g Amalgam (bereitet aus 180 g Quecksilber und 10 g Magnesium) angewandt. Es konnte nach den erhaltenen Resultaten (Tab. 6) kein Vorteil dieses Entwässerungsmittels vor dem metallischen Calcium erkannt werden.

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3222 (1895) Fußnote; **39**, 719 (1906).

<sup>2)</sup> Vergl. Evans und Fetsch, Chem. Centralbl. **1904**, II 1383. v. Konek, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 2264, Anmerkung (1906).



Tabelle 6.

t	a—x	% verestert	K
0.1	9.05	54.75	3.444
0.2	4.35	78.25	3.345
0.3	2.20	89.00	3.195
0.4	1.20	94.00	3.055
0.5	0.60	97.00	3.046

---

### Spezifisches Gewicht und Siedepunkt des absoluten Methylalkohols.

Die Angaben über das spezifische Gewicht und den Siedepunkt des Methylalkohols weichen ausserordentlich von einander ab, und auch in den chemischen Lehrbüchern finden sich Zahlen, die höchst wahrscheinlich zu hoch sind. Eine ältere Zusammenstellung der Literaturangaben wurde von L o s s e n<sup>1)</sup> gemacht; eine ausführlichere findet sich in L a n d o l t-B ö r n s t e i n's „Physikalisch-chemischen Tabellen“<sup>2)</sup>.

Durch die folgende Tabelle werden dieselben wesentlich ergänzt. Im Anhang dazu finden sich kurze Angaben über die jeweilig benutzten Reinigungs- und Entwässerungsmethoden.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **214**, 105 (1882).

<sup>2)</sup> 3. Aufl. 1905, S. 357 u. 367.

---

Jahr	Siedepunkt		Spez. Gewicht		Autor	Literatur
	beobachtet	Korr.	beobachtet	$d_0$		
1. 1835	66,5°	66,5°	0,798	$d_{20}$	Dumas u. Peligot	Ann. chim. phys. [2] 58, 10.
2. 1837	60°	60,6°			J. Kane	Phil. Mag. and J. of sciences 10, 45.
3. 1838	66,5°	66,5°			S. Weidmann u. Ed. Schweizer	Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 43, 597.
4. 1841	62,5°	62,5°	0,8136	$d_{15,75}$	Andrew Ure	Phil. Mag. 19, 511.
5. 1842			0,807	$d_9$	H. Deville	Ann. chim. phys. [3] 5, 140.
6. 1843			0,8217	$\left\{ \begin{array}{l} d_{5-10} \\ d_{10-15} \\ d_{15-20} \end{array} \right.$	M. v. Regnault	Ann. chim. phys. [3] 9, 349.
		66,3°				
7. 1845	$\left\{ \begin{array}{l} 66° \\ 65° \\ 65,5° \end{array} \right.$	65,3°	0,7938	$d_{20}$	H. Kopp	Liebigs Annal. 55, 195.
8. 1845	66,3°	65,8°	0,82074	$d_0$	Isidor Pierre	Ann. chim. phys. [3] 15, 356;
9. 1847	64,7-65,1[64,9]	65,7°	0,80307	$d_{16,79}$	H. Kopp	Lieb. Ann. 56, 143.
10.a	60,5°	60,9°	0,8052	$d_{9,75}$	Delffs	Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 72, 48.
10.b	61°	61,2°			Delffs	Lieb. Ann. 92, 278.
11. 1855	59°	66°	0,7997	0,8142	H. Kopp	» » 92, 278.
12. 1860	66°	66°	0,80652		M. D. Mendeléef	» » 94, 238; 96, 165.
13. 1862	66°	66°	0,7973		Th. Graham	Compt. rend. 50, 53; 51, 99.
14. 1864	66°	66,2°	0,7964	$d_{20}$	H. Landolt	Lieb. Ann. 123, 105.
	$63°-65°$		0,8035			Pogg. Annal. Phys. Chem. 122, 547.
15. 1868	66-66,5°	67,2°	0,8574	$d_{21}$	E. Linnemann	Lieb. Ann. 145, 41.
16. 1873	58,6°	58,7°	0,81571	$d_{10}$	A. Dupré	Pogg. Ann. Phys. Chem. 148, 236.
17. 1874	65,75-66,25°	66,2°	0,7997	$d_{15}$	M. Grodzki u. G. Krämer	Ber. chem. Ges. 7, 1495.
18. 1876	65,6-66,2°	65,9°	0,7984	$d_{15}$	M. Grodzki u. G. Krämer	Ber. chem. Ges. 9, 1929.

Jahr	Siedepunkt		Spez. Gewicht		Autor	Literatur
	beobachtet	Korr.	beobachtet	$d_0$		
19.	1878	66°			E. Duclaux	Ann. chim. phys. [5] <b>13</b> , 86.
20.	1880	64,8°	bei 760 mm	0,8098	Camille Vincent et Delachanal	Compt. rend. <b>90</b> , 750; Ann. chim. phys. [5] <b>20</b> , 215; Bull. soc. chim. [2] <b>33</b> , 409.
21.	1882	64,2°	» 755,8 »	0,7475	R. Schiff	Ber. chem. Ges. <b>15</b> , 2971.
22.	1883	64,8°	» 763 »	0,7477	R. Schiff	Lieb. Ann. <b>220</b> , 100.
23.	1884	64,2°	» 763 »	0,7475	R. Schiff	Lieb. Ann. <b>223</b> , 69.
24.	1884	66,2°	» 763 »	0,7985	A. Zander	Lieb. Ann. <b>224</b> , 78.
25.	1884			0,8117	J. Regnauld u. Villejean	Compt. rend. <b>99</b> , 83; Bull. soc. chim [2] <b>42</b> , 255; Ann. chim. phys. (1885) [6] <b>4</b> , 431.
26.	1884	65,8°—66°	a) b)	0,79726	W. H. Perkin	Journ. of the Chem. Soc. <b>45</b> , 465; Journ. prakt. Chem. (1885) [2] <b>31</b> , 505.
27.	1885			0,78941	Ramsay	Landolt-Börnstein.
28.	1886	65,8°	» 760 »	0,78909	A. Richardson	Jour. of the Chem. Soc. <b>49</b> , 761.
29.	1886			0,7931	J. Traube	Ber. chem. Ges. <b>19</b> , 879.
30.	1887	64,7—64,75			Ramsay u. Young	Phil. Trans. (1887) <b>178</b> , 313 citiert nach Young u. Fortey (Journ. of the chem. soc. 1903 [81] 717.
31.	1888	66°		0,889	E. Huber	Chem. Centralblt. 1888, 828.
32.	1890	64,96	» 760 »	0,81015	E. Huber, Dittmar u. Fawsitt	Zeitsch. analyt. Chem. <b>29</b> , 82.
33.	1891			0,79589	H. Jahn	Wied. Annalen d. Phys. u. Chem. <b>43</b> , 283.
				0,79353	H. Jahn	Zeitschr. physik. Chem. <b>8</b> , 267.
34.	1891	63,3	» 729,19 »	0,79663	C. Schall u. L. Kossakowski	
35.	1892	65°		0,8060	H. Landolt u. H. Jahn	Zeitschr. phys. Chem. <b>10</b> , 316.
				0,80553		
				0,79451		

36.	1896	64,5°	bei 755,2 mm	64,7°	d <sub>18</sub> <sup>18</sup>	0,7947	N. Zelinsky u. S. Krapiwlin P. Drude	Zeitschr. phys. Chem. <b>21</b> , 37.
37.	1897				d <sub>15,5</sub> <sup>15,5</sup>	0,7959		» » » <b>23</b> , 300.
38.	1900	64,70° 64,23°	» »	64,5 64,5	d <sub>4</sub> <sup>10</sup> d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,80065 0,79133	E. H. Loomis	» » » <b>32</b> , 589.
39.	1902	64,71		64,71°		0,81001	S. Young u. Fortey	Journ. of the chem. soc. <b>81</b> , 717.
40.	1903	66,0—66,5°		66,25°			P. Walden	Zeitsch. phys. Chem. <b>46</b> , 131.
41.	1903	66°	»	66,2°	d <sub>4</sub> <sup>24</sup>	0,7923	G. Carrara u. A. Coppadoro	Chem. Centralbl. 1903, II. 615.
42.	1904	66°		66°	d <sub>4</sub> <sup>45</sup> d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,79598 0,79140	L. Crismer	Chem. Centralbl. 1904, I. 1479.
43.	1905	66°		66°			Harry, C. Jones u. Eugene C. Bingham	American. Chem. Journ. <b>34</b> , 496.
44.	1906	66	»	58,8			Arnoldo Piutti Béla Szilard	Ber. chem. Ges. <b>39</b> , 2770. Zeitschr. Elektrochemie <b>12</b> , 393.
45.	1906				d <sub>15,56</sub> <sup>15,56</sup> d <sub>4</sub> <sup>10</sup> d <sub>4</sub> <sup>15</sup> d <sub>4</sub> <sup>20</sup> d <sub>4</sub> <sup>30</sup>	0,79700 0,80069 0,796472 0,79134 0,78184	P. Klason u. E. Norlin	Arxiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Bd. 2, Nr. <b>24</b> , Chem. Centrbl. <b>1906</b> , II. 1480.
46.	1906					0,80999		
47.	1907	64,8	bei 747,8 mm	65,2	d <sub>4</sub> <sup>25</sup>	0,7819	W. Herz u. G. Anders	Zeitschr. anorg. Chem. <b>52</b> , 164.

### Schmelzpunkt des Methylalkohols.

1899	Ber. Chem. Ges. <b>32</b> , 1831,	A. Ladenburg u. C. Krügel	—	94°
1900	Ber. Chem. Ges. <b>33</b> , 638,	A. Ladenburg u. C. Krügel	—	93,9°
1903	Chem. Centrbl. 1903 II. 615,	G. Carrara u. A. Coppadoro	—	94°
1905	Chem. Centrbl. 1905 II. 669,	Leo Frank Guttman	—	97,8°

### Art der Reinigung und Entwässerung.

1. Zwei Destillationen mit gepulvertem Kalk.
2. Ueberführen in die Chlorcalcium-Methylalkohol-Verbindung; diese mit Wasser zersetzt, ein- bis zweimal über frisch geglühtem Kalk destilliert.
3. Mehrmals über gebranntem Kalk destilliert.
4. Destillation über gepulvertem Kalk.
7. Methode von Kane (2).
8. Zweimal in die Chlorcalciumverbindung übergeführt; mit Kalk getrocknet und dreimal über Kalk destilliert.
9. Ebenfalls zweimal die Chlorcalciumverbindung isoliert; wiederholt mit Kalk destilliert.
- 10a. Reinigen nach Wöhler's<sup>1)</sup> Methode (über den Oxalsäureester); mittels Kalk entwässert. Der Methylalkohol war fast geruchlos.
- 10b. Nach Kane's Methode.
11. Gleicher Alkohol wie in 10.
13. Aus Oxalsäuremethylester.
14. Aus Oxalsäuremethylester; mit Kalk entwässert.
15. Aus Cyanwasserstoffsäure über Methylamin; entwässert durch Destillation über geglühter Pottasche.
16. Nach der von E. Th. Chassmann modifizierten Methode Kane's.
17. Aus dem Benzoësäureester nach L. Carius<sup>2)</sup> und aus dem Oxalsäureester; trocknen über geglühter Pottasche; wiederholt destilliert über Ätzbaryt.
18. Aus Ameisensäureester; Destillation über Natrium.
20. Aus Citronensäureester; über Kalk getrocknet, mit Natrium destilliert.
22. Reiner Methylalkohol mit Natriumbisulfit von Aceton befreit; mit Kalk erhitzt, mit Natrium destilliert.
24. Aus Oxalsäureester.
25. Aus Oxalsäureester; dann Methylalkohol mit  $\frac{1}{10}$  Gew. Teilen Jod und hierauf mit Natronlauge versetzt; destilliert, getrocknet über Kalk.

---

<sup>1)</sup> Lieb. Annalen (1852) **81**, 376.

<sup>2)</sup> Lieb. Annalen (1859) **110**, 210.

26. Probe a aus Oxalsäureester, Probe b aus Holzgeist; entwässert mit Kupfersulfat.
28. Acetonfreier Methylalkohol über Kalk; nach 24 Stunden destilliert; mit kleinen Mengen Natrium wiederholt destilliert.
30. Wiederholt mit Na destilliert.<sup>1)</sup>
31. Käufll. Methylalkohol mit Oxalsäure behandelt, dann mit trockenem Kaliumkarbonat, zuletzt mit Kalk. Geruchlos erhalten durch nochmalige Destillation über Natriumkarbonat und nachträglichen Zusatz von einigen Krystallen Kaliumpermanganat.
32. Entwässert mit Baryt, Kalk und entwässertem Kupfersulfat.
36. Acetonfreier Methylalkohol mehrere Tage über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen; destilliert über Kalk und etwas Natrium.
38. Aus Oxalsäureester; getrocknet mit Pottasche, dann mit Kalk. Nochmals zum Oxalat verestert und gleicherweise getrocknet; oftmals mit Natrium destilliert bis zum konstanten spezifischen Gewicht.
39. Entwässert ohne Anwendung von Trockenmitteln; wiederholte Destillation mittels eines 18-Kolonnendephlegmator von Young und Thomas.
40. Reinster Methylalkohol etwa 2 Monate über Kalk stehen gelassen. Fraktioniert destilliert.
42. Mehrfach entwässert mit metallischem Natrium.
43. Methylalkohol ein Tag mit Kalk gekocht, destilliert; lange Zeit über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen; von neuem destilliert.
44. Stehenlassen mit metallischem Calcium oder Kochen mit wasserfreiem Kupfersulfat.
45. Von Aldehyd befreit mittels Silberplumbit; mit Kalk entwässert.
46. Wiederholte Destillation mit metallischem Calcium.
47. Reinster Methylalkohol zweimal über Kalk destilliert.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Young und Fortey, Journ. Chem. Soc. (1902) **81**, 717.

Zur Ermittlung des **spezifischen Gewichtes** bediente ich mich eines gleichen Pyknometers, wie es **Klason** und **Norlin** für ihren entwässerten Methylalkohol angewandt hatten.<sup>1)</sup> Vor der Wägung des Wassers und des Methylalkohols wurde das Pyknometer in einen **Ostwald'schen** Thermostaten gestellt, dessen Temperatur an einem in  $\frac{1}{5}$  Grade eingeteilten, von der physikalischen Reichsanstalt geprüften Thermometer abgelesen wurde und genau  $15^\circ$  betrug.

Für das Gewicht des Wassers wurde der Mittelwert aus drei Wägungen, für dasjenige des Methylalkohols der Mittelwert aus zwei Wägungen genommen.

Gewicht des Wassers.	Gewicht des Methylalkohols.
42,7786	34,0724
42,7786	34,0718
42,7790	
Mittel 42,7787	34,0721.

$$\text{Spezifisches Gewicht } \frac{15^\circ}{15^\circ} = \mathbf{0,796473.}$$

Dieser Wert bestätigt vollständig den Befund von **Klason** und **Norlin**, welche als spezifisches Gewicht  $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,796472$  angeben (ebenfalls ohne Reduktion auf den luftleeren Raum).

Zur Bestimmung des **Siedepunktes** wurden drei verschiedene Proben des Methylalkohols in Mengen von 300 ccm aus einem 2 Liter fassenden Rundkolben mit aufgesetztem 2 ccm weitem Destillierrohr auf dem Wasserbade abdestilliert. Die Temperatur wurde an einem in  $\frac{1}{20}$  Grade eingeteilten und von der physikalischen Reichsanstalt geprüften Thermometer abgelesen. Der Quecksilberfaden befand sich ganz in den Alkoholdämpfen. Der Siedepunkt variierte während 20 Mi-

<sup>1)</sup> Zu beziehen von **R. Grave**, Fabrik for Tillverkning af Glasinstrument, Malmskilnadsg. 48 C, Stockholm. Die Abbildung siehe in *Arkiv för Kemi, Mineralogi o. Geologi*, Bd. 2, Nr. 24, und im *Chem. Centralbl.* **1906** II, 1481.

nuten, innerhalb welcher Zeit  $\frac{2}{3}$  des Alkohols abdestillierte, nur um  $\frac{1}{20}$  Grad. Die erhaltenen Werte waren folgende:

- |    |                    |           |        |    |     |                   |                   |
|----|--------------------|-----------|--------|----|-----|-------------------|-------------------|
| 1) | 63,15 <sup>0</sup> | bei       | 722,3  | mm | und | 19,0 <sup>0</sup> | Zimmertemperatur. |
|    |                    | reduziert | 720,1  | "  | "   | 0 <sup>0</sup>    |                   |
| 2) | 63,10 <sup>0</sup> | bei       | 718,65 | "  | "   | 18,2 <sup>0</sup> |                   |
|    |                    | reduziert | 716,5  | "  | "   | 0 <sup>0</sup>    |                   |
| 3) | 62,95 <sup>0</sup> | bei       | 717,6  | "  | "   | 17,5 <sup>0</sup> |                   |
|    |                    | reduziert | 715,4  | "  | "   | 0 <sup>0</sup>    |                   |

Die entsprechenden Siedepunkte auf 760 mm reduziert nach Landolt-Börnstein, Tab. 79 a:

1. 64,55<sup>0</sup>
2. 64,62<sup>0</sup>
3. 64,51<sup>0</sup>

Mittel 64,56<sup>0</sup>

Die Reduction erfolgte durch Additon der Korrektur  $\text{corr} = n \frac{Tc}{50}$  zu den direkt erhaltenen Siedepunkten. Darin bedeutet

$n$  = die Abweichung des beobachteten Druckes vom normalen,

$T$  = die annähernd absolute Siedetemperatur

=  $t + 273 + n \cdot 0,038$ ;

$c$  = die für Methylalkohol bestimmte Konstante 0,00515 (für 50 mm).

Dem erhaltenen Werte 64,56<sup>0</sup> am nächsten kommen die Angaben von Schiff 64,3<sup>0</sup>; 64,7<sup>0</sup>; 64,2<sup>0</sup>; Schall und Kossakowski 64,4<sup>0</sup>; Zelinski und Krapiwins 64,7<sup>0</sup>; Loomis 64,5<sup>0</sup>; Young und Fortey 64,71<sup>0</sup>.

### Einfluß des Wassergehaltes auf die Esterifikationskonstante und das spezifische Gewicht.

Um die Verhältnisse zwischen Wassergehalt und Erniedrigung der Esterifikationskonstanten quantitativ festzustellen, wurde zunächst von neuem ein wasserfreier Methylalkohol hergestellt und wiederum seine Konstanten an der Phenyl-essigsäure ermittelt. Folgende Werte (Tab. 7) wurden erhalten:



Tabelle 7.

t	a-x	% verestert	K
0.1	8.80	56.00	3.566
0.15	5.90	70.50	3.535
0.25	2.71	86.45	3.472
0.35	1.29	93.55	3.401
0.45	0.70	96.50	3.235
		Mittel	3.442

Hierauf wurde aus diesem absoluten Methylalkohol ein wasserhaltiger in der Weise hergestellt, daß einem abgewogenen Pyknometer 0,1048 g Wasser entnommen und bei der Bereitung der  $\frac{1}{5}$  normalen Phenyllessigsäure der alkoholischen Lösung zugefügt wurde. Diese kleine Wassermenge verteilte sich schließlich auf 200 ccm des Reaktionsgemisches, an welchem die Reaktionsgeschwindigkeit von neuem ermittelt wurde. Das Gemisch enthielt also 0,0524 Vol. Procente Wasser und ergab folgende Werte:

Tabelle 8.

t	a-x	% verestert	K
0.1	9.30	53.50	3.326
0.2	4.31	78.45	3.332
0.3	2.14	89.30	3.235
0.4	1.23	93.85	3.028
0.5	0.60	97.00	3.046

Die Konstante ist in ihrem Anfangswert von 3.566 auf 3.326 herabgedrückt worden, also um 6,73 %.

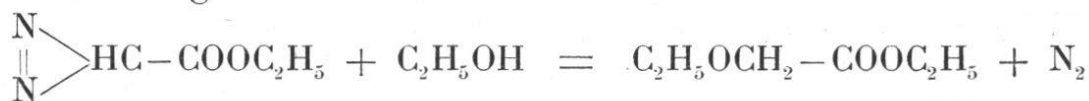
Der gleiche Versuch wurde noch an einer weiteren Probe mit etwas mehr Wasser angestellt, nämlich mit 0.2508 g auf 200 ccm der Lösung; das Gemisch enthielt also 0,1254 % Wasser. Das Resultat des Versuchs war folgendes:

Tabelle 9.

t	a-x	% verestert	K
0.1	10.08	49.60	2.976
0.2	5.02	74.90	3.002
0.3	2.73	86.35	2.883
0.4	1.35	93.25	2.927
0.5	0.70	96.50	2.976

Die Konstante wird also nochmals erheblich verkleinert und zwar von 3,566 auf 2,976, das sind **16,5** % des Anfangswertes.

Diese Zahlen zeigen, daß Wasserspuren in absolutem Methylalkohol einen erheblich verzögernden Einfluß auf die katalytische Wirkung der Salzsäure auszuüben vermögen. Ähnliche Versuche wurden schon von Bredig und Fränkel<sup>1)</sup> mit Äthylalkohol und mit Pikrinsäure als Katalysator angestellt, indem sie den zeitlichen Reaktionsverlauf beim Zerfall von Diazoessigestern:



verfolgten.

Sie fanden, daß ein Zusatz von 0,18 % Wasser zu absolutem, mit Calcium entwässertem Äthylalkohol die Geschwindigkeitskonstante um 22 % zu vermindern vermöge. — H. Goldschmidt<sup>2)</sup> ist es gelungen, aus dem verzögernden Einfluß kleiner Wassermengen auf die Esterbildung sogar quantitativ diese Wassermengen zu berechnen und zwar mit einer Genauigkeit, wie sie durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes für so hoch prozentige Alkohole nicht mehr zu erreichen ist; so fand er z. B. durch Berechnung 0,43 % Wasser statt 0,40 %; 0,2 % Wasser statt 0,198 %.

Daß ein kleiner Wassergehalt des Methylalkohols sich viel stärker bei der Esterifikationskonstante bemerkbar macht als beim spezifischen Gewicht, soll durch folgenden Vergleich festgestellt werden. Von dem gleichen Methylalkohol, welcher nach dem Entwässern die Konstante 3,566 (Tab. 7) lieferte und von welchem das spezifische Gewicht ermittelt wurde, war auch vor dem Entwässern sowohl das spezifische Gewicht wie auch die Esterifikationskonstante bestimmt worden. Das spezifische Gewicht, aus dem Gewicht des Wassers 42,7787

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 525 (1905); Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1756 (1906).

<sup>2)</sup> Atti del 6. Congresso internazionale di Chimica applicata. 6. Vol. Pag. 159. Vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 432 (1906); Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 712 (1906).

und des Methylalkohols 34,0907 bestimmt, war  $\frac{15^\circ}{15^\circ} = 0,796908$ .

Dasselbe erhöht sich also bei diesem wasserhaltigen Alkohol, welcher etwas mehr als 0.125 % Wasser enthält (vergleiche Tab. 9 und 10) von 0,796473 auf 0,796908, d. h. um nur etwa **0,055 %**.

Viel beträchtlicher aber ist das prozentuale Sinken der Esterifikationskonstante, nämlich von 3.566 Anfangswert für wasserfreien auf 3,098 für den genannten Methylalkohol, d. h. **13,4 %**. Die mit dem letztern Alkohol ausgeführten Esterifikationsbestimmungen sind in Tab. 10 enthalten.

**Tabelle 10.**

t	a—x	% verestert	K
0. 1	9. 80	51. 00	3. 098
0. 2	4. 95	75. 25	3. 032
0. 3	2. 66	86. 70	2. 920
0. 4	1. 40	93. 00	2. 887
0. 5	0. 73	96. 35	2. 875
0. 6	0. 45	97. 75	2. 746

Wir haben also in der Ermittlung der Esterifikationskonstante ein viel empfindlicheres Mittel, um den Wassergehalt in hochprozentigen Alkoholen festzustellen, als wir es in der Bestimmung des spezifischen Gewichtes besitzen.

Der Einfluß des Wassergehaltes im Äthylalkohol auf die Esterifikation ist schon früher von Kistiakowski<sup>1)</sup> und neuerdings von Kailan<sup>2)</sup> in einer Reihe von Arbeiten studiert worden.

### Entwässerungsversuche mit Kalk.

Kailan hat nachgewiesen, daß sich ein 93-prozentiger Äthylalkohol durch Kochen mit Kalk (600 g pro Liter) in

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 250 (1898).

<sup>2)</sup> Wegscheider, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1054 (1906). Kailan, Annal. der Chem. **351**, 198 (1907). Monatsh. f. Chem. **27** (1906), 572, 1015; **28** (1907), 115, 559, 571, 673, 705, 1069, 1137, 1163, 1187.

6—7 Stunden praktisch vollkommen entwässern läßt (bis auf 99,97—99,99 Gewichtsprozente) und bemerkt, daß die Calciummethode von Winkler wenigstens kaum rascher zum Ziele führt. Ich versuchte deshalb, ob sich dies Verfahren mit gleichem Erfolge auch auf einen schon stark entwässerten käuflichen Methylalkohol anwenden lasse. Der zu diesen Versuchen gebrauchte Alkohol gab bei der Esterifikation folgende Werte:

Tabelle 11.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	10. 10	49. 50	2. 967
0. 2	5. 33	73. 35	2. 872
0. 3	2. 72	86. 40	2. 888
0. 4	1. 51	92. 45	2. 805
0. 5	0. 85	95. 75	2. 743
0. 7	0. 33	98. 35	2. 689
		Mittel	2. 827

1000 g dieses Alkohols wurden mit 500 g Kalk auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Der Kalk war aus Marmor bereitet und sehr leicht löslich. Durch ein auf den Kühler gesetztes Chlorcalciumrohr wurde die Luftfeuchtigkeit abgehalten. Nach sechsständigem Kochen wurde der Kühler mit einem Hempel'schen Destillieraufsatz vertauscht und der Alkohol abdestilliert. Der erste Anteil der Destillation wurde gesondert aufgefangen; der Rest diente zur Ermittlung der Esterifikationsgeschwindigkeit an der Phenyllessigsäure (Tab. 12 und 13).

Tabelle 12.

t	a—x	% verestert	K
0. 1	10. 64	46. 80	2. 741
0. 2	5. 78	71. 10	2. 695
0. 3	3. 16	84. 20	2. 671
0. 4	1. 68	91. 60	2. 689
0. 5	0. 96	95. 20	2. 638
0. 6	0. 53	97. 35	2. 628

Tabelle 13.

t	a-x	% verestert	K
0.1	10.90	45.5	2.636
0.2	5.88	70.6	2.658
0.3	3.36	83.2	2.582
0.4	1.82	90.6	2.602
0.5	1.00	95.0	2.602
0.6	0.60	92.0	2.538

Diese zwei Versuche (Tab. 12 und 13) ergaben merkwürdigerweise eine kleinere Anfangskonstante, als sie von dem Ausgangsmaterial erhalten worden war. Aus diesem Grunde wurde das Kochen des käuflichen Methylalkohols nochmals vorgenommen und zwar wiederum mit 500 g Kalk auf 1 kg Alkohol. In diesem Falle wurde aber der Kalk nochmals kurz vor Gebrauch geblüht und das Chlorcalciumrohr durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd ersetzt. Beim Destillieren nach sechsständigem Kochen wurden die ersten 50 g Alkohol besonders aufgefangen und nur die jetzt übergehende erste Hälfte der Destillation — etwa 400 g — zur Esterifikation verwendet. Das Resultat findet sich in folgender Tabelle.

Tabelle 14.

t	a-x	% verestert	K
0.1	10.08	49.60	2.976
0.2	5.22	73.90	2.917
0.3	2.72	86.40	2.888
0.4	1.52	92.40	2.798
0.5	0.77	96.15	2.829
0.6	0.53	97.35	2.628
0.7	0.26	98.70	2.694

Mittel 2.816

Es ist hier die mittlere Konstante 2.816 mit jener des käuflichen Methylalkohols, 2.827 (Tab. 11) übereinstimmend, und auch die Anfangswerte stimmen annähernd mit einander überein. Es hat also der Alkohol bei den sorgfältigsten Vorsichtsmaßregeln gegen den Zutritt von Luftfeuchtigkeit durch Kochen mit Kalk keine weitere Entwässerung erfahren.

Damit ist freilich nicht gesagt, daß sich nur durch Behandeln mit Calciummetall ein wirklich wasserfreier Methylalkohol gewinnen lasse. Denn tatsächlich haben Young und Fortey<sup>1)</sup> schon durch oftmals wiederholte Destillation mit einem Kolonnen-Dephlegmator einen Methylalkohol erhalten, dessen spezifisches Gewicht, sowie auch sehr annähernd der Siedepunkt mit den Werten übereinstimmen, welche Klason und Norlin gefunden haben und welche in dieser Arbeit enthalten sind. Immerhin wäre es bei dem kleinen Einfluß minimaler Wassermengen auf das spezifische Gewicht sehr interessant, auch mit einem nach der Arbeitsweise von Young und Fortey entwässerten Methylalkohol die Esterifikationskonstante zu bestimmen.

---

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. **81**, 718 (1902).

---