

Eine direkte Methode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Chlormethyl.

Von

K. Roka und O. Fuchs.

Die Methode geht zurück auf eine Angabe von L. Henry¹⁾, wonach sich Chlormethyl mit Jodnatrium in methylalkoholischer Lösung in der Druckflasche quantitativ umsetzt gemäß der Gleichung



Das gebildete Jodmethyl könnte dann wie bei Methoxylbestimmungen nach S. Zeisel²⁾ abdestilliert und in alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen werden, wobei sich zuerst die Additionsverbindung $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{AgNO}_3$ und beim Zersetzen mit Wasser daraus Jodsilber bildet, das zur Wägung gebracht wird.

Es wurde die Methode zunächst qualitativ erprobt. Eine 6¹/₂%ige Lösung von Chlormethyl in Methylalkohol wurde in einem mit Stopfen und eingesetztem längeren Destillierrohr versehenen Reagensglas mit Jodkalium erwärmt (3 *ccm* + 0,2 *g*) und schliesslich in vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung destilliert. Eine deutliche, allmählich stärker werdende Trübung zeigte die Bildung der Additionsverbindung, bezw. von Jodsilber an. Parallelversuche mit Methylalkohol und Jodkalium allein ergaben keine Veränderung in der Vorlage.

Es war ferner wichtig, festzustellen, ob die übrigen Chlormethane, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 , störend wirken. Vom Methylenchlorid gibt Henry bereits an, dass es unter gleichen Umständen über das Chlorjodmethylen in Methylenjodid übergeht. Da schon dieses Zwischenprodukt bei 109° siedet, so war wenig zu befürchten; und in der Tat ergaben entsprechende Versuche mit allen drei Chlormethanen, dass sie die vorgelegte Silbernitratlösung in keiner Weise verändern.

Nachdem sich so die Umsetzung als zum qualitativen Nachweis geeignet erwiesen hatte, wurden Versuche zur quantitativen Bestimmung auf diesem Wege unternommen. Sie wurden so ausgeführt, dass alkoholische Lösungen mit bekannter Chlormethyleinwage mit Jodkalium im Einschmelzrohr im Wasserbad mehrere Stunden erhitzt wurden (wobei sich der Alkohol durch Jodausscheidung langsam gelb färbte) und dann in einer Zeiselapparatur das gebildete Jodmethyl aus einem aliquoten

¹⁾ Vergl. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, R 74 (1891).

²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **29**, 359 (1890).

Teil abdestilliert und als Jodsilber bestimmt wurde. Da mit Jodkalium schwankende und zu niedrige Werte erzielt wurden, wurden schliesslich verschiedene Jodide in ihrer Wirkung verglichen und dabei gleichzeitig der genaue Chlormethylgehalt durch Bestimmung des Chlors nach Carius festgestellt, wobei sich (mit Methylalkohol als Verdünnungsmittel) folgende Reihe ergab:

NaJ	NH ₄ J	KJ	LiJ	ZnJ ₂
94,2	86,5	82,9	68,8	28,6 0/0

Das auch in der ursprünglichen Literaturstelle genannte Jodnatrium erweist sich also als merklich günstiger als das bisher angewandte Jodkalium. Eine Erklärung dafür vermag nachstehende Löslichkeitstabelle zu geben (Turner und Bisset, Zentralblatt I, 333 [1914]).

Löslichkeit bei 25°, *g* Salz in 100 *g* Alkohol.

	Methyl- alkohol	Äthyl- alkohol	Propyl- alkohol
KJ . . .	18,04	2,16	0,43
KCl . . .	0,53	0,022	0,004
NaJ . . .	90,35	46,02	28,22
NaCl . .	1,31	0,065	0,012

Infolge der höheren Löslichkeit des Jodnatriums sind wesentlich höhere Konzentrationen und demgemäß raschere, bzw. vollständigere Umsetzung erzielbar; bei Jodkalium kann der angewendete Überschuss, meist 3—5 *g* Salz auf 10 *ccm* Alkohol, gar nicht voll zur Wirkung kommen, weil der grösste Teil ungelöst bleibt.

Längere Erhitzungsdauer lieferte bis 6 Stunden immer noch etwas bessere Werte, die Steigerung der Jodnatriumdosis von 3 auf 4 *g* lieferte noch eine geringe Verbesserung der Resultate, während bei 5 *g* keine weitere Erhöhung eintrat. Doch wurden in einer neuen Versuchsreihe wieder niedrigere Resultate (84 statt 94 0/0) erhalten, so dass die Versuchsbedingungen noch verbesserungsbedürftig erschienen.

Unter anderem ergab eine Überschlagsrechnung, dass bei neuen langen Einschmelzrohren, bei denen das Verhältnis von Dampfraum zu Flüssigkeitsraum 4:1 betrug, bei 100° der grössere Teil des vorhandenen

Chlormethyls sich im Dampfraum befand, in dem natürlich keine Reaktion stattfinden konnte, so dass bei der kleinen Phasengrenzfläche bis zur vollständigen Umsetzung sehr lange Zeit erforderlich werden musste. In der Tat ergab sich bei 6 Stunden 95^0 für ein Rohr 4 : 1 im Vergleich zu einem solchen 1 : 1 eine Minderausbeute von 8% . Bei liegenden Rohren, wo die Flüssigkeitsgrenzfläche gegen den Dampfraum entsprechend vergrößert war, verschwand diese Differenz. — Temperatursteigerung auf 120^0 statt 95^0 während 6 Stunden ergab bei starker Jodausscheidung sehr schlechte Resultate, $22\text{—}24\%$ weniger.

Es wurden infolgedessen Versuche auch bei 60^0 und 80^0 durchgeführt.

Temperatur	60^0	80^0	80^0	95^0	} 6 Stunden Dauer
Raumverhältnis					
Flüssigkeit : Dampf .	$1 : 1\frac{1}{2}$	$1 : 2\frac{1}{2}$	$1 : 4$	$1 : 4$	
Relative Ausbeute . . .	100	$92\frac{1}{2}$	86	$76\frac{1}{2}$	

Es erweist sich also die Temperatur von 60^0 als durchaus hinreichend, was auch durch den Augenschein bestätigt wurde. Bei Erwärmung trat sofort Ausscheidung von Chlornatrium ein und nach 20 Minuten bei 60^0 zeigte sich die Reaktion in der Hauptsache als schon beendet, denn die obersten Schichten klärten sich bereits durch Absetzen des Salzes.

Bei diesem Versuch war schon wasserfreier Äthylalkohol als Verdünnungsmittel verwandt worden, der nach den oben gegebenen Löslichkeitsdaten eine noch vollständigere Umsetzung verhieß, indem Chlornatrium darin wesentlich weniger löslich ist als in Methylalkohol, also sich nur in ganz geringer Konzentration in Lösung erhalten und demgemäß die rückläufige Reaktion kaum unterstützen kann. Noch günstiger schien in dieser Hinsicht Propylalkohol (siehe oben), der bei den folgenden Versuchen mit herangezogen wurde.

Die Versuchsdauer wurde, unter Verwendung kurzer Rohre, dadurch abgekürzt, dass alle 10 Minuten gründlich umgeschüttelt wurde, um immer wieder den Chlormethylgehalt in Dampf und Flüssigkeit ins Gleichgewicht zu bringen. Das Material war Kahlbaumsches Chlormethyl, in Mengen von 0,1 bis 0,2 eingeschmolzen; sein wirklicher Gehalt wurde durch Chlorbestimmung nach Carius zu $93,35\%$ bestimmt¹⁾; die weiteren Resultate wurden dementsprechend umgerechnet. Es ergab sich bei 60^0 :

¹⁾ Der Rest dürfte Dimethyläther sein; vergl. z. B. J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV, S. 86.

Äthylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Stunde erwärmt
1	3	1	
90,2 %	92,9 %	94,6 %	

Vollständiger Umsatz liess sich also auch hier nicht erzielen.

Es wurden nun nochmals alle fraglichen Versuchsbedingungen variiert, um den erzielbaren Grad der Umsetzung endgültig festzustellen. Die Einwagen betragen 0,06 bis 0,11 g Chlormethyl, für die einzelnen Reihen wurden zwecks zuverlässigerer Vergleichbarkeit nahe beieinander liegende Einwagen gewählt. Cariusbestimmungen ergaben für das verwendete Präparat 95,08 und 94,65 % Chlormethylgehalt, das Mittel 94,87 ist im folgenden zu Grunde gelegt.

Verdünnungs- mittel (12—15 ccm)	1 Stunde		2 Stunden		4 Stunden		Jodnatrium- menge g	Tem- peratur
	als CH ₃ J er- halten %	Säure %	als CH ₃ J er- halten %	Säure %	als CH ₃ J er- halten %	Säure %		
Methylalkohol	—	—	93,3	< 1/2	—	—	4	} 60°
gewöhnl. Äthyl- alkohol (95 %)	—	—	91,6	—	—	—	4	
absol. Äthyl- alkohol	92,5	—	93,4	—	94,0	1/2	} 4	
	—	—	[94,3] ¹⁾	1	—	—		
	—	—	—	—	93,9	—	2	
Propylalkohol Kahlbaum	—	—	94,1	3 1/2	—	—	3	
Propylalkohol aus Fuselöl, entwässert	—	—	92,6	18	—	—	3	
	80,2	11	91,8	8 1/2	87,3	15	2	
	—	—	71,3	2	—	—	1	
desgleichen	91,7	16	—	—	—	—	3	80°
absol Äthyl- alkohol	liegendes Rohr		44 Stunden in der Kälte:		80,0 %		4	Zimmer- tempe- ratur

1) Mit Propylalkohol in den Zeiselkolben gespült.

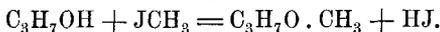
Aus diesen Zahlen folgt:

1. Die Umsetzung gemäß der Reaktionsgleichung kann unter den angewendeten Bedingungen über 94⁰/₁₀ hinaus nicht gesteigert werden.

2. 94⁰/₁₀ werden bei absolutem Äthylalkohol ziemlich zuverlässig erreicht; eine geringere Jodnatriummenge kann durch längeres Erhitzen aufgewogen werden. Ebenso werden 94⁰/₁₀ mit reinem Propylalkohol erzielt.

3. Methylalkohol ergibt ein fast ebenso gutes Resultat; 95⁰/₁₀ iger Äthylalkohol 2⁰/₁₀ weniger.

4. Der nicht ganz reine Propylalkohol, der aus Fuselöl hergestellt war, ist unzuverlässig; wenn auch geringere Jodnatriummengen ausreichen, so ging doch beim längeren Erhitzen die Jodmethylmenge wieder zurück. Da gleichzeitig, bezogen auf die Chlormethyleinwage, merkliche Mengen Säure auftraten (siehe Tabelle), wurde die Erscheinung mit Ätherbildung in Zusammenhang gebracht, gemäß



Diese scheint in dem unreinen Propylalkohol besonders leicht von statten zu gehen, aber auch der Versuch mit Kahlbaum'schem Propylalkohol wies 3¹/₂⁰/₁₀ Säure auf, während bei Äthylalkohol höchstens 1⁰/₁₀ feststellbar war. Berücksichtigt man dazu, dass bei der Titration mit Phenolphthalein die Alkohole schon an sich etwas Alkali verbrauchen¹⁾, so reduziert sich die Ätherbildung bei Äthyl- und Methylalkohol praktisch auf Null. Die Vorteile des Propylalkohols liessen sich vielleicht ausnutzen, wenn man von vornherein etwas Methylpropyläther zusetzte.

5. Die Umsetzung in der Kälte geht zu langsam vor sich, als dass sie praktisch, etwa durch einfaches Stehenlassen auf den nächsten oder den zweiten Tag, zu benutzen wäre.

Zur quantitativen Bestimmung von Chlormethyl lässt sich danach folgende Vorschrift geben: 10 bis 15 *ccm* Lösung in absolutem Äthylalkohol, enthaltend 1 bis 2 Millimol CH₃Cl, werden mit Jodnatrium, etwa 1 *g* pro 4 *ccm* Flüssigkeit, in ein kurzes Einschlussrohr (aus leicht schmelzbarem Glas) gegeben, 3 bis 4 Stunden, unter Umschütteln von 10 zu 10 Minuten²⁾, auf 60⁰ erwärmt und danach das

¹⁾ Siehe z. B. R. Wegscheider, Ztschrft. f. physik. Chem. **100**, 582 (1922); vergl diese Ztschrft. **65**, 209, 241 (1924/25).

²⁾ Neuerdings wurde in unserem Laboratorium für andere Zwecke eine Art Kombination von Schüttelmaschine und Wasserbad in Gebrauch genommen, die voraussichtlich gestatten würde, die Zeitdauer dieser Bestimmung noch abzukürzen und vielleicht so auch störende Nebenreaktionen besser auszuschalten.

gebildete Jodmethyl nach Zeisel abdestilliert und bestimmt. Das Resultat ist mit $\frac{100}{94} = 1,064$ zu multiplizieren, um die wirkliche Chlor-methylmenge zu erhalten.

Die Methode ist von uns in zahlreichen Fällen erfolgreich zur Bestimmung des Chlormethylanteils im Gemisch der Methanchlorierungsprodukte angewendet worden. Es ergab sich dabei, dass bisher die Ausbeute an diesem ersten Chlorierungsprodukt des Methans durchweg überschätzt worden ist, und dass die nach der von F. Martin und O. Fuchs¹⁾ entwickelten Theorie berechneten Ausbeuten bei der praktischen Ausführung des Chlorierungsprozesses niemals erreicht werden.

Die Versuche wurden im Forschungslaboratorium der Holzverkohlungs-Industrie A.-G., Konstanz, ausgeführt.

Über die Bestimmung des Sulfat-Ions nach der Palmitatmethode.

Erwiderung auf die Ausführungen von A. Bahrdt²⁾.

Von

Julius Zink und Friedr. Hollandt.

Zu der Veröffentlichung von A. Bahrdt über «Eine volumetrische Bestimmungsmethode von Schwefelsäure (Sulfat-Ion) im Trink- und Gebrauchswasser» bemerken wir, dass wir bereits 1914 Versuche zur Bestimmung des Sulfat-Ions vermittelt der Blacherschen Palmitatlösung angestellt haben. Unsere damaligen Ergebnisse sind in der Zeitschrift für angewandte Chemie 27, I, 440 (1914) veröffentlicht. Wir hatten nach der s. Z. von C. Blacher und J. Jacoby³⁾ gegebenen Anregung gearbeitet. Diese Tatsache scheint Bahrdt unbekannt geblieben zu sein, da er in seiner Veröffentlichung lediglich auf die erwähnten Versuche von Blacher und Jacoby Bezug nimmt. Von der Beobachtung ausgehend, dass der Umschlag bei der Palmitattitration umso unsicherer wird, je mehr verschiedenartige Ionen der alkalischen Erden in der Lösung vorhanden sind, schliesst Bahrdt, dass die Sulfatbestimmung mit der Palmitatlösung, bei der neben den Palmitaten von Ca und Mg noch Ba vorhanden ist, ohne Erfolg bleiben musste; der Farbumschlag soll, wie er angibt,

¹⁾ Ztschrft. f. Elektrochem. 27, 150, (1921).

²⁾ Diese Ztschrft. 70, 109 (1927).

³⁾ Chem. Ztg. 32, 744, (1908).