Wagschalengerüsts mit W und die auf die Wagschale gelegten Gewichte mit G, so ist das Gewicht der verdrängten Quecksilbermasse Q:

$Q = G + W + S$, das Gewicht der gleich grossen Wassermenge M:

$$M = \frac{Q}{P}$$

und das specifische Gewicht des Pulverkornes Z:

$$Z = \frac{S}{M} = \frac{S}{G + W + S} = \frac{SP}{G + W + S}.$$

Zur Ermittlung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeist. Gelegentlich einer Arbeit über rohen und reinen Holzgeist haben M. Grodzki und G. Kraemer*) die von G. Krell angegebene Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Holzgeiste, über welche in dieser Zeitschrift 13, 81 berichtet wurde, einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Es schien den Verfassern namentlich wichtig, die der Berechnung des Gehaltes an Methylalkohol zu Grunde gelegte Zahl 7,19, welche von der theoretischen 7,8 nicht unerheblich abweicht, zu verificiren, sowie ferner die Frage zu beantworten, wie sich Gemische von Aceton, Holzgeist und Methylacetat der genannten Methode gegenüber verhalten, eine Frage, die Krell noch offen gelassen hatte. Die Verfasser gingen bei den analytischen Bestimmungen von ganz reinen Körpern aus.

Der Methylalkohol wurde aus dem Benzoat und dem Oxalat dargestellt und zwar wurden die Aether in dem einen Falle mit verdünntem Natron, in dem andern mit Ammon zersetzt. Die Zersetzung mit Natron ist, sobald man mit grösseren Mengen arbeitet, langwierig, die Verfasser brauchten zu 5 Pfund Methylbenzoat wiederholt 2—3 Tage. Das Abdestilliren des Alkohols vom benzoësauren Natron führt zu bedeutenden Verlusten, wenn man dasselbe nicht möglichst lange fortsetzt. Am besten arbeitet man in einem Glycerinbade und giesst noch einmal Wasser nach. Der dann allerdings sehr verdünnte Alkohol kann durch Destillation mit Kochsalz zum Trocknen mit Pottasche vorbereitet werden. Von dem Oxalat erhält man immer ammoniakhaltigen Methylalkohol; das Ammoniak lässt sich aber durch erneutes Destilliren über etwas Methyloxalat entfernen. Die Verfasser haben es vorgezogen, den Methylalkohol nach dem gänzlichen Trocknen mit geglüheter Pottasche wieder-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin 7, 1492.

holt über Aetzbaryt zu destilliren, obwohl ihnen bekannt war, dass derselbe damit eine sich nicht bei 100^0 zersetzende Verbindung bildet. Sie scheuten die dadurch herbeigeführten grossen Verluste an trockenem Alkohol nicht, weil es ihnen nur darauf ankam, über ein durchaus zuverlässiges Präparat verfügen zu können. Der so gewonnene Methylalkohol hatte ein specifisches Gewicht von 0,7997 bei 15^0 , also übereinstimmend mit der von Dellfs, aber bei 16^0 , gefundenen Zahl. Eine Flüssigkeitsmenge von circa 200 Grm. siedete von $65,75^0$ — $66,25^0$ eines Geissler'schen Normalthermometers, dessen Quecksilbersäule von 30^0 ab ausserhalb des Siederohres lag.

Das Aceton wurde aus der Natriumbisulfit-Verbindung mittelst Soda abgeschieden. Nach gänzlichem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium fanden die Verfasser sein spec. Gew. zu 0,7998 bei 15^0 , seinen Siedepunkt unter gleichen Bedingungen wie beim Methylalkohol innerhalb $55,3$ — $56,6$ liegend.

Das Methylacetat endlich wurde aus reinem Methylalkohol mittelst Salzsäure und Essigsäure erhalten. Das spec. Gew. desselben war 0,940, der Siedepunkt 56^0 — 58^0 .

Bei den zahlreichen Bestimmungen, welche Grodzki und Kraemer mit diesen Körpern angestellt haben, fanden sie, dass die Krell'sche Methode bei weitem zuverlässiger wird, wenn man eine kleine Modification anbringt. Von der Erfahrung ausgehend, dass ein Jodid sich am besten bildet, wenn Wasser zugegen ist, wandten die Verfasser nicht Jodphosphor allein an, sondern setzten Jodwasserstoffsäure hinzu. Am besten bewährte sich anstatt 30 Grm. nur 15 Grm. PJ_2 zu nehmen und nach dem Eintropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 CC. einer Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. zufließen zu lassen. Nach kurzem Digeriren am aufsteigenden Kühler wurde dann abdestillirt.

Es wurden jedes Mal 5 CC. Flüssigkeit in Arbeit genommen und im Mittel an Jodmethyl erhalten:

Methylalkohol	7,2 CC.,	berechnet	7,8 CC.
Gleiche Volumina von Methylalkohol und			
Wasser	3,6 CC.,	<	3,9 CC.
Aceton	—	<	—
Gleiche Volumina von Aceton und Methyl-			
alkohol	3,9 CC.,	<	3,9 CC.
Methylacetat	3,6 CC.,	<	3,9 CC.

Diese Zahlen ergeben:

1. Dass die gefundene Menge Jodmethyl von der Theorie abweicht und zwar für 5 CC. Methylalkohol um 0,6 CC.
2. Dass ein Gemisch von Wasser und Methylalkohol verhältnissmässig dieselbe Abweichung zeigt.
3. Dass ein Gemisch von Aceton und Methylalkohol scheinbar eine höhere Zahl gibt.
4. Dass Methylacetat seinem Gehalt an Methylalkohol nach Jodmethyl liefert, wenn auch wiederum von der Theorie wie bei reinem Methylalkohol abweichend.

Den Grund der höheren Ausbeute von dem acetonhaltigen Gemisch suchen die Verfasser in dem Umstande, dass nicht alles Aceton in das Wasser übergeht, sondern ein Theil vom Jodmethyl zurückgehalten wird und dessen Volumen vergrössert. Experimentell wurde diese Annahme durch die Thatsache bestätigt, dass 5 CC. Jodmethyl vom spec. Gew. 2,2678 mit 5 CC. Aceton und 10 CC. Wasser geschüttelt 6,9 CC. Jodmethyl zeigten, somit also ein bedeutender Theil des Acetons in das Jodmethyl übergegangen war.

Dass die Ausbeute an Jodmethyl bei den Methylalkoholbestimmungen von der Theorie so erheblich abweicht, liegt nach der Verfasser Vermuthung an zweierlei Umständen. Zunächst bleibt bei dem Versuch das Kölbchen mit Jodmethyldampf gefüllt, somit findet also ein gewisser Verlust statt. Dass dieser selbst bei so approximativen Messbestimmungen in's Gewicht fällt, zeigt ein weiterer Versuch der Verfasser. Das von denselben gewöhnlich benutzte Kölbchen hatte einen Inhalt von 30 CC., beim Ersatze dieses kleinen Kölbchens durch ein grösseres von 130 CC. Inhalt wurden 0,2 CC. weniger Jodmethyl erhalten. Nach der Rechnung beträgt das Gewicht von 100 CC. Jodmethyldampf 0,4622 Grm., einem Volumen flüssigen Jodmethyls von 0,204 CC. entsprechend. Von grösserem Einfluss wird noch sein, dass wahrscheinlich gewisse Mengen der Methylverbindung als Methylphosphorsäure zurückgehalten werden.

Da es sich in der Praxis immer nur um vergleichende Bestimmungen handelt, so wird man gleichwohl die von Krell gefundene Zahl von 7,19 resp. 7,2 den Berechnungen zu Grunde legen können. Zu beachten bleibt dann also nur:

1. Dass ein acetonhaltiger Holzgeist höhere Zahlen gibt und zwar um so höhere, je reicher der Holzgeist daran ist.

2. Dass die Wahl des Gefässes nicht ohne Einfluss ist und man gut thut, demselben möglichst kleine Dimensionen zu geben.

Die Verfasser haben versucht, die Verluste an Jodmethyldampf, sowie auch die vermuthete Bildung von Methylphosphorsäure dadurch zu vermeiden, dass sie zur Ueberführung des Alkohols in Jodmethyl gasförmige Jodwasserstoffsäure anwandten. Der von ihnen dazu benutzte Apparat ist folgender:

Aus einer kleinen tubulirten Retorte wird ein gleichmässiger Strom von Jodwasserstoff entwickelt*). Das Gas tritt durch ein im rechten Winkel gebogenes Rohr, dessen langer Schenkel zu zwei Kugeln aufgeblasen ist, in einen circa 20 CC. fassenden Cylinder, der mit 5 CC. des zu untersuchenden Alkohols beschickt ist. Die Kugeln dienen natürlich nur dazu, das Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Jodwasserstoffapparat zu verhindern. Der Cylinder ist mittelst Kautschukrings an dem kurzen Schenkel eines T-Stücks von weitem Glasrohr befestigt. Durch denselben Schenkel wird auch das gebogene Rohr in den Cylinder geführt. Der lange Schenkel des T-Stücks, der gleich als Kühlröhre dient und daher von einem Wassermantel umgeben ist, erlaubt den Rückfluss des beim Eintreten von HJ sich erwärmenden Alkoholes. Das Kühlrohr ist an dem aufgerichteten Ende mit einem Knierohr versehen, welches die am Schluss der Operation entweichenden Dämpfe auf die Oberfläche einer geringen Menge vorgelegten Wassers führt, das sich in dem zum Messen des Jodmethyls dienenden graduirten Rohre befindet.

Man führt das Jodwasserstoffgas in langsamem Strom dem Alkohol zu und unterbricht die Operation, sobald in dem als Vorlage dienenden Messrohr Spuren von dem entweichenden Jodwasserstoff mitgerissenen Jodmethyls bemerkbar werden. Der zwischen dem Gasentwickelungsapparate und Cylinder eingeschaltete Hahn wird geschlossen, der Cy-

*) Eine dazu geeignete Methode hat A. Bannow (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 7, 1498) mitgetheilt. Auf rothen Phosphor, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, lässt man durch einen Tropftrichter eine Lösung von 2 Theilen Jod in 1 Theil Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. tropfen. Die Entwicklung findet anfangs ohne äussere Wärmezufuhr statt. Nachdem Alles eingetragen, unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Zweckmässig wählt man die Verhältnisse so, dass Jod und Phosphor nach der Formel PJ_5 auf einander einwirken. Wenn man mit dem Erwärmen etwas zu früh beginnt, so beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium.

linder von dem T-Stück abgezogen und die aus Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure bestehende Flüssigkeit mittelst Hebers in das Messrohr übertragen. Nach dem Auffüllen desselben bis zur Marke wird umgeschüttelt und das erhaltene Volumen Jodmethyl bei 15° abgelesen. Wider Erwarten haben die Verfasser bei dieser Methode höhere Zahlen nicht erhalten, im Gegentheil sind die erhaltenen Zahlen mit reinem Methylalkohol noch immer etwas hinter 7,2 CC. zurückgeblieben, es wurden nämlich nur 7,0 CC. erhalten. Die neben dem Jodmethyl sich bildende Jodwasserstoffsäure löst nämlich, wie die Verfasser nachgewiesen haben, etwas Jodmethyl auf. Weiterhin scheint die Umbildung des Methylalkohols in Jodmethyl ein gewisses Maximum nicht zu überschreiten. Grodzki und Kraemer geben übrigens an, dass die erhaltenen Resultate sehr gut unter einander stimmen, so dass die Methode für gewisse Fälle recht brauchbar ist. Da man an einen Entwickler, wie dies bei den Verfassern auch geschieht, mehrere Auffangungsapparate hängen kann, der ganze Apparat auch sehr wenig Aufmerksamkeit erfordert, so eignet sich die Methode besonders da, wo zahlreiche Bestimmungen auszuführen sind. Man kann ohne Schwierigkeit und ohne viel Handarbeit, da ja an dem ganzen Apparat immer nur der Cylinder zu wechseln ist, an einem Tage 10 Bestimmungen machen. Handelt es sich um einzelne Bestimmungen, so wird man der Krell'schen Methode, zumal mit der oben erwähnten Modification den Vorzug geben.

Das Verhalten einiger auf Seide, Wolle und Baumwolle fixirter künstlicher Farbstoffe zu verschiedenen Reagentien hat N. Bibanow*) studirt, in der Absicht dadurch Anhaltspunkte für die Untersuchung gefärbter Stoffe zu gewinnen.

Die nöthigen Muster stellte sich der Verfasser selbst dar mit Farbstoffen, welche aus zuverlässigen Bezugsquellen stammten und ihm von Prof. E. Kopp zu diesem Zweck überlassen worden waren.

Die Farbstoffe, deren Reactionen der Verfasser studirte, sind:

Safranin, Magdalaroth, Hofmann's Violett (Trimethylrosanilin), Methylviolett mit Jodmethyl bereitet (nach Poirier), Dimethylanilinviolett, Diphenylaminblau, Methylphenylaminblau, Jodgrün, Dimethylanilingrün.

Das Färben der Zeugmuster geschah in gewöhnlicher Weise. Die

*) Monit. scientif. (3. sér.) 4, 509.