

ein schwach gelber Syrup, der sich leicht in Wasser, aber fast garnicht in absolutem Alkohol löste und dessen wässrige Lösung Kupferoxyd beim Kochen mit tiefblauer Farbe aufnahm.

Ueber die Zusammensetzung und Structur dieser Aminosäure können wir keine Angaben machen, da Materialmangel ihre ausführliche Untersuchung verhindert hat. Jedenfalls ist sie aber verschieden von der  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure. Das verdient hervorgehoben zu werden, da die analoge, aus Amino-hexensäure anhydrid durch Aufspalten mit Baryt erhaltene Substanz eine gewisse Aehnlichkeit mit der Pyrrolidincarbonsäure zu haben schien, die aber wohl nur zufällig gewesen ist.

#### 619. L. W. Winkler: Die Darstellung reinen Aethylalkohols.

[Mittheilung aus dem Univers.-Labor. des Hrn. Prof. C. v. Than in Budapest.]

(Eingegangen am 25. October 1905.)

Der käufliche »absolute Alkohol« enthält bekanntlich immer noch 1—2 pCt. Wasser, ferner ist er auch gewöhnlich aldehydhaltig. Verfasser benöthigte zu seinen absorptiometrischen Versuchen vollständig reinen Aethylalkohols. Die zur Entwässerung gewöhnlich verwendeten Verfahren (Entwässern mit Kalk, Baryt, Natrium) ergaben kein befriedigendes Resultat, ebenso gelang es nicht, durch fractionirte Destillation den Aldehyd vollständig zu entfernen. Eben deshalb wurde das weiter unten beschriebene Verfahren ausgearbeitet, welches zur Reinigung des zu wissenschaftlichen Zwecken bestimmten Aethylalkohols besonders geeignet erscheint.

Zur Entfernung des Aldehyds bewährte sich Silberoxyd. Wird nämlich aldehydhaltiger Weingeist mit Silberoxyd versetzt und darin auch etwas Alkalihydroxyd gelöst, so ist der Weingeist nach mehrtägigem Stehen aldehydfrei. Das Silberoxyd oxydirt unter diesen Umständen, der allbekannten Reaction entsprechend, den Aldehyd zu Essigsäure, welche dann durch das Alkali gebunden wird. Zum Entfernen des Wassers bewährte sich metallisches Calcium. Dieses Metall wird seit 1—2 Jahren auf elektrolytischem Wege in Bitterfeld fabrikmässig dargestellt, sodass seiner praktischen Anwendung nichts mehr im Wege steht. Das zu den Vorversuchen benützte Calcium verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Béla v. Lengyel in Budapest. Die Versuche wurden dann in grösserem Maassstabe wiederholt, wozu die elektrochemischen Werke in Bitterfeld mir eine genügende Menge des Metalls zur Verfügung zu stellen die Güte hatten.

Im Folgenden ist die Bereitung des reinen Aethylalkohols detaillirt angegeben:

Das zur Alkoholreinigung benötigte Silberoxyd wird aus Silbernitrat dargestellt, dessen Lösung zu überschüssiger Lauge gegossen wird; nach dem Auswaschen wird der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Damit das Silberoxyd seine Wirkung ausübe, muss es im Alkohol möglichst vertheilt werden. Das trockne Oxyd wird in einem Porzellanmörser mit wenig Alkohol gut zerrieben und dann erst dem übrigen Alkohol zugesetzt. Die Menge des zu verwendenden Silberoxyds hängt natürlicherweise vom Aldehydgehalte des Alkohols ab. Der dem Verfasser zur Verfügung stehende absolute Alkohol war verhältnissmässig sehr reich an Aldehyd, sodass auf 1 L Alkohol einige Gramme Silberoxyd nöthig waren: zumeist wird aber eine viel geringere Menge Silberoxyd genügen. Vom Alkalihydroxyd genügen 1–2 g pro Liter. Der Alkohol wird unter öfterem Zusammenschütteln mit dem Silberoxyde einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis eine vom Niederschlage abgessene Probe keine Aldehydreaction mehr giebt. Auf Aldehyd prüfen wir in üblicher Weise mit ammoniakalischer Silberlösung<sup>1)</sup>; 10 ccm des Alkohols werden mit gleich viel Wasser verdünnt, darauf mit 1–2 ccm Reagens versetzt und ohne Erwärmen einige Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Ist der Alkohol schon aldehydfrei, so bleibt die Flüssigkeit farblos.

Die Entwässerung erfolgt, wie schon erwähnt, mit metallischem Calcium. Das compacte Metall ist auf absoluten Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur fast wirkungslos. Wird jedoch das Metall entsprechend zerkleinert und der Alkohol bis zum Kochpunkte erhitzt, so tritt kräftige Reaction ein. Die Umsetzung verläuft um so rascher, je weniger Wasser der »absolute Alkohol« enthält; aber auch mit gewöhnlichem Alkohol (90–95 pCt.), ist die Reaction wieder kräftiger. Die von der Fabrik bezogenen, äusserlich mit Calciumchlorid, Calciumnitrid usw. bedeckten Calciumstücke werden in verdünnten Weingeist (70 pCt.) getaucht, darauf mit einer Drahtbürste rein gescheuert und, im Schraubstock gefasst, mit einer Raspel bearbeitet. Die so erhaltenen groben Feilspähne schütten wir in eine trockne Flasche; wird diese mit einem Gummistöpsel verschlossen, so bleiben die Feilspähne monatelang ganz unverändert.

Es ist am besten, den Alkohol im Destillirapparate selbst mit den Calciumspähnen reagieren zu lassen. Man wählt zweckmässig einen Destillirapparat ohne Korkstöpsel. Als Destillirkolben benützt man einen solchen, der mit einem langen, ca. 1 cm weiten Halse versehen ist, welcher mit einem äusserlich darüber gestülpten Gummischlauchstückchen mit dem Kühler verbunden wird, dessen abwärts gebogenes Kühlrohr am oberen Ende auch ca. 1 cm weit ist. Auf 1 L zu entwässernden, käuflichen, absoluten Alkohols sind ca. 20 g Calciumspähne zu nehmen. Man erwärmt den beschickten Kolben am Wasserbade so weit, dass die Reaction möglichst lebhaft wird, jedoch Alkohol kaum überdestillirt. Nach mehrstündigem Erwärmen, nachdem die Wasserstoffentwicklung fast aufgehört hat, wird der Alkohol abdestillirt. Der so

<sup>1)</sup> E. Schmidt, Pharmaceutische Chemie, IV. Aufl., B. II, S. 217a.

erhaltene Alkohol ist in der Regel ca. 99.9-procentig. Um auch die letzten Spuren Wasser zu entfernen, destillirt man ihn nochmals mit Calcium, jedoch genügen jetzt einige Gramme Calcium pro Liter. Beim Erwärmen muss man bei der zweiten Destillation behutsam sein, damit die Reaction nicht allzu heftig werde; sie ist in einer Stunde beendigt. Sollten die ersten Antheile des Destillates einen fremden Nebengeruch haben, so werden diese gesondert aufgefangen. Der überdestillirende Alkohol wird mit einer Chlorecalciumröhre von der Luftfeuchtigkeit geschützt.

Das metallische Calcium ist als Wasserentziehungsmittel darum so wirksam, weil sich in absolutem Alkohol fast unlösliches Calcium-Hydroxyd und -Oxyd bildet; verwenden wir dagegen Natrium, so bleibt das gebildete Natriumhydroxyd gelöst. Beim Arbeiten mit Calcium kann das Fortschreiten der Entwässerung augenscheinlich verfolgt werden. Ist noch ziemlich viel (1—2 pCt.) Wasser im Alkohol und wird verhältnissmässig wenig Calcium genommen, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag ab; sind nur mehr Spuren Wasser zugegen, so ist der Niederschlag mehr pulverförmig; ist endlich der Alkohol wasserfrei, so löst sich das Calcium fast vollständig.

Es sollen nun die Resultate einiger Messungen an dem Alkohol mitgetheilt werden, der nach dem beschriebenen Verfahren gereinigt war.

Der vom Droguisten bezogene »absolute Alkohol« hatte bei  $15^{\circ}/_{15^{\circ}}$  das spec. Gewicht 0.7984, enthielt also ca. 98.7 pCt. Aethylalkohol. Nach Entfernen des Aldehyds wurde der Alkohol mit 2 pCt. Calcium destillirt. Das spec. Gewicht des so erhaltenen Alkohols wurde bei  $20^{\circ}/_{4^{\circ}}$  zu 0.7897 gefunden, derselbe ist also ca. 99.9-procentig. Der Alkohol wurde abermals und zwar mit 0.5 pCt. Calciumspähnen destillirt, wobei nach Möglichkeit die Luftfeuchtigkeit abgehalten wurde. Das anfängliche Destillat wurde verworfen. Mit dem so gereinigten Alkohol wurden dann genaue Bestimmungen des spec. Gewichtes vorgenommen, und zwar in einem Pyknometer von ca. 250 ccm. Besonderes Gewicht wurde auf das Einhalten der Temperatur gelegt. Die Temperatur wurde mit einem in  $1/_{10}^{\circ}$  getheilten, feinen Geissler'schen Thermometer gemessen, das nach einem, durch die Reichsanstalt geaichteten Normal-Thermometer corrigirt wurde. Für die Messungen bei  $0^{\circ}$  diente reines Eis als Kühlmittel. Die Resultate der Messungen enthält folgende Tabelle (die Gewichte beziehen sich auf luftleeren Raum).

t Grad	Gewicht des Alkohols g	Gewicht des Wassers g	Spec. Gew. bezog. auf Wasser von t <sup>o</sup>	Spec. Gew. bezog. auf Wasser von 4 <sup>o</sup>
0.00	200.679	248.856	0.80641	0.80630
10.07	198.620	248.886	0.79804	0.79782
20.07	196.549	248.576	0.79070	0.78932
30.07	194.452	247.998	0.78409	0.78072

Der Alkohol wurde darauf nochmals mit 0.5 pCt. Calcium destillirt und neuerdings die Bestimmung des spec. Gewichtes vorgenommen:

0.00 <sup>0</sup>	200.672 g	248.553 g	0.80639	0.80628
10.07 <sup>0</sup>	198.603 »	248.881 »	0.79798	0.79777
20.07 <sup>0</sup>	196.547 »	248.571 »	0.79070	0.78932
30.07 <sup>0</sup>	194.460 »	248.002 »	0.78410	0.78074

Das spec. Gewicht änderte sich also nicht mehr, der Alkohol war dementsprechend wasserfrei. Als Endresultat sollen die Mittelwerthe gelten, aus welchen sich folgende Interpolationsformel ableitet, die also das spec. Gewicht des reinen Aethylalkohols auf luftleeren Raum und auf Wasser von 4<sup>0</sup> bezogen, zwischen 0<sup>0</sup> und 30<sup>0</sup> angiebt:

$$\text{Spec. Gewicht } 0-30^{\circ} = 0.80629 - 0.000838t - 0.0000004t^2.$$

In der weiter folgenden Tabelle finden wir die spec. Gewichte von 5 zu 5 Grad, mit dieser Formel berechnet und mit den Werthen Mendelejeff's<sup>1)</sup> verglichen:

t Grad	Spec. Gewicht des Aethylalkohols bezogen auf luftleeren Raum; Wasser von 4 <sup>0</sup> = 1.	
	nach Mendelejeff	nach Verfasser's Versuchen
0	0.80625	0.80629
5	0.80207	0.80209
10	0.79788	0.79787
15	0.79367	0.79363
20	0.78945	0.78937
25	0.78522	0.78509
30	0.78096	0.78079

Wie ersichtlich, sind meine Zahlen bis etwa 15<sup>0</sup> mit den Mendelejeff'schen Daten so gut wie identisch; oberhalb dieser Temperatur sind meine Zahlen etwas kleiner.

Es wurde auch der Siedepunkt des reinen Aethylalkohols bestimmt:

Barometerstand	Siedepunkt
743.5 mm	77.81 <sup>0</sup>
754.9 »	78.20 <sup>0</sup>
757.8 »	78.29 <sup>0</sup>

Der Siedepunkt des reinen Aethylalkohols ist also bei verschiedenem Barometerstand der folgende (1 mm Druckänderung entspricht 0.034<sup>0</sup> Siedepunktsänderung):

<sup>1)</sup> Phys.-chemische Tabellen, III. Aufl., S. 359.

Barometerstand	Siedepunkt
740.0 mm	77.69 <sup>o</sup>
745.0 »	77.86 <sup>o</sup>
750.0 »	78.03 <sup>o</sup>
755.0 .	78.20 <sup>o</sup>
760.0 »	78.37 <sup>o</sup>
765.0 »	78.54 <sup>o</sup>

Endlich möchte ich noch bemerken, dass die Fachwerke die Hygroskopicität des wasserfreien Alkohols stark übertreiben. Versuchsweise wurden etwa 200 ccm wasserfreien Alkohols in ein Becherglas geschüttet; das Becherglas blieb dann unbedeckt  $\frac{1}{4}$  Stunde im Laboratorium stehen, darauf wurde das spec. Gewicht des Alkohols von neuem bestimmt. Der Versuch ergab, dass unter den angegebenen Verhältnissen der Alkohol nicht einmal 0.1 pCt. Wasser angezogen hatte.

## 620. The Svedberg: Ueber die elektrische Darstellung einiger neuen colloidalen Metalle.

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Für die Herstellung reiner Metallsol hat man sich bekanntlich mit grossem Erfolg der elektrischen Kathodenzerstäubung bedient. Bredig<sup>1)</sup> stellte zuerst mit Hilfe des Lichtbogens die Hydrosol des Goldes, des Silbers, der Platinmetalle und des Cadmiums dar. Andere Metalle, wie Quecksilber, Kupfer etc., wurden dabei nur zu groben Suspensionen zerstäubt. Später ist es J. Billitzer<sup>2)</sup> gelungen, theils durch eine Modification der Bredig'schen Methode, theils durch eine eigenthümliche Elektrolyse colloïdales Kupfer, Quecksilber und Blei, vorübergehend auch Eisen, Nickel und Aluminium zu gewinnen. Versucht man jedoch, mit diesen Methoden weiterzugehen, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten. Die leicht oxydablen Metalle sind natürlich als Hydrosol kaum darstellbar, wenigstens sehr unbeständig, wie auch schon von Billitzer hervorgehoben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu den Metallorganosolen. Auf diesem Gebiete ist nicht viel publicirt. Schneider<sup>3)</sup> hat durch mehrmonatliches Dialysiren einer wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol das Alkosol

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 951; Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 127 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1929—1935 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 164—167 [1892].