

angewendet. Von der Beschreibung einzelner Verbindungen sehen wir in diesem Zusammenhang ab.

Die Diäther diprimärer Glykole eignen sich, weil verhältnismäßig leicht in den Grenzen $n = 0$ bis $n = 5$ in reiner Form erhältlich, zum Studium des Einflusses, den der gegenseitige Abstand der Sauerstoffatome in einer normalen Atomkette auf verschiedene Eigenschaften, darunter die Reaktivität ätherartiger Verbindungen, ausübt. Von diesen Eigenschaften sei die höchst abweichende Löslichkeit in Wasser betont. Die Dialkylperoxyde ($n = 0$) sind schwer löslich³⁴⁾, von den Formalen ($n = 1$) löst sich das Dimethylformal in 3 Vol. Wasser³⁵⁾, das Diäthylformal in 11 Vol. bei 18° und in 15 Vol. bei 30°³⁶⁾. Die Diäther des Äthylenglykols ($n = 2$) sind dagegen leicht löslich bzw. mischbar mit Wasser. Nach Berggårdh (l. c.) soll sogar der Di-*n*-butyl-äther eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit sein. Diese verschiedene Löslichkeit verdient deshalb eine besondere Beachtung, weil sie ebenso wie die Reaktivität ätherartiger Verbindungen je nach der Entfernung des Sauerstoffs stark variiert.

379. Kurt Hess und Heinz Haber: Zur Darstellung reinsten Eisessigs.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1937.)

1) Einleitung.

Infolge der vielfachen Anwendung des Eisessigs als Lösungsmittel und im besonderen der Eignung derartiger Lösungen für Präzisionsmessungen besteht ein allgemeineres Interesse an einer bequemen und zuverlässigen Vorschrift zur Darstellung dieses Lösungsmittels in reinstem Zustand. Wenn auch die von uns und anderen Autoren benutzten Verfahren des Ausfrierens oder Fraktionierens zu sehr reinen, insbesondere wasserfreien Präparaten führen, so befriedigt die bisherige Handhabung dieser Operationen nicht hinsichtlich der Ausbeute und des erforderlichen Zeitaufwandes. Andererseits läßt die in Tab. 1 wiedergegebene Zusammenstellung der bisherigen Angaben über die Eigenschaften von reinem Eisessig auch für die neueren Bestimmungen noch so große Unterschiede erkennen, daß es fraglich erscheinen könnte, ob die früher von uns angegebenen¹⁾, auch von anderen Autoren benutzten Konstanten richtig und ohne weiteres reproduzierbar sind. Als wir daher im Rahmen anderweitiger Untersuchungen wieder größere Mengen des reinsten Präparates benötigten, haben wir auf die wirtschaftliche Seite Wert gelegt und haben auch noch einmal die Konstanten überprüft. Wir teilen im folgenden die neuen Erfahrungen mit.

Es sei vorangestellt, daß Verwendung eines Trockenmittels von nur geringem bzw. keinem Einfluß ist, wie wir u. a. auch für das von H. H. Willard und G. F. Smith²⁾ allgemein als besonders wirksames

³⁴⁾ v. Bayer u. Villiger, B. **33**, 3389 [1900]. Das Diäthylperoxyd nach Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden 1931, „ziemlich schwer löslich“.

³⁵⁾ Malaguti, A. **32**, 58 [1839].

³⁶⁾ Pratesi, Gazz. chim. Ital. **13**, 314 [1883]; Beilsteins Handb. d. organ. Chem. IV. Aufl., Bd. I, S. 574.

¹⁾ K. Hess, B. **63**, 520/521 [1930]; K. Hess u. G. Schultze, A. **448**, 109 [1926].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2255 [1922].

Tabelle 1.

Bisher angegebene Verfahren zur Reinigung von Eisessig und Eigenschaften der erzielten Präparate.

Autor	Reinigungsverfahren	Schmp.	Fehler	Korrekturangabe	Leitfähigkeit
F. Rüdorff ³⁾	langsames Ausfrieren bei 14—15° (Keimkrystall)	16.7°	0.1°	—	—
M. L. E. O. de Visser ⁴⁾	sehr langsames Ausfrieren (mehrere Tage und Wochen)	16.5976	0.0004	korr. (Wasserstoffthermometer)	—
M. L. E. O. de Visser ⁵⁾	sehr langsames Ausfrieren	16.6713	0.0004	korr. (Normalhartglas-thermometer)	—
W. R. Bousfield u. Th. M. Lowry ⁶⁾	Oxydation mit Kaliumpermanganat; fraktionierte Destillation und Ausfrieren	16.60	0.005	korr.	—
K. I. Orton, M. G. Edwards u. H. King ⁷⁾	einmalige Destillation	16.51	—	—	—
J. Kendall u. P. M. Gross ⁸⁾	Ausfrieren und fraktionierte Destillation	16.57	0.05	—	2.4×10^{-8} (25°)
K. Hess ⁹⁾	Ausfrieren und fraktionierte Destillation (Hahnscher Aufsatz ¹⁷⁾)	16.65	0.02	korr.	$1.7—3.2 \times 10^{-8}$ (20°) ¹⁸⁾
J. B. Conant u. T. H. Werner ¹⁰⁾	Destillation und Ausfrieren	16.60	—	—	—
A. W. Hutchison u. G. C. Chandlee ¹¹⁾	Oxydation mit Chromtrioxyd; fraktionierte Destillation	16.55	—	—	—
N. F. Hall u. H. H. Vogt ¹²⁾	Fraktionierte Destillation	16.65	—	—	1.05×10^{-8}
A. W. Davidson u. W. Chappel ¹³⁾	Ausfrieren und fraktionierte Destillation	16.62	—	—	—
W. C. Eichelberger u. V. K. La Mer ¹⁴⁾	Oxydation mit Chromtrioxyd, Triäcetylborat; fraktionierte Destillation	16.60	0.01	korr.	1.4×10^{-8} (25°)
I. M. Kolthoff u. A. Willman ¹⁵⁾	Oxydation mit Chromtrioxyd; Ausfrieren	16.62	0.005	korr.	$0.5—0.8 \times 10^{-8}$ (25°) ¹⁹⁾
F. W. Wrigge u. W. Biltz ¹⁶⁾	fraktionierte Destillation (Hahnscher Aufsatz ¹⁷⁾)	16.68	—	—	—
Landolt — Börnstein I, 370		16.6713 ⁵⁾	—	—	—
Critical Tables I, 179		16.6	—	—	—
Tables annuelles X 2, 1010 [1935]		16.55	—	—	—

³⁾ B. 3, 390 [1870].⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 12, 139 [1893].⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 99, 1178 [1911].⁹⁾ B. 63, 520/521 [1930].¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2881 [1931].¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3531 [1933].¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1008 [1934].¹⁷⁾ A. Hahn, B. 43, 419 [1910].¹⁹⁾ Wir haben nach der Vorschrift dieser Autoren Eisessig gereinigt und haben diesen niedrigen Wert für die Leitfähigkeit nicht beobachtet.⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 12, 115 [1893].⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 99, 1432 [1911].⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 43, 1426 [1921].¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4436 [1930].¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 239 [1933].¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3633 [1933].¹⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 228, 375 [1936].¹⁸⁾ M. Ulmann u. K. Hess, B. 67, 821—823 [1934].

Trockenmittel empfohlene Magnesiumperchlorat festgestellt haben, so daß nach wie vor nur fraktionierte Destillation und Ausfrieren zur Darstellung des reinsten Präparates in Frage kommen. Ferner hat sich als das am bequemsten zugängliche und auch genaueste Kriterium für die jeweils erzielte Eisessig-Qualität wiederum der Schmelzpunkt erwiesen.

2) Beschreibung des Verfahrens.

Es hat sich ergeben, daß man, von technischem Eisessig mit einem Schmelzpunkt von beispielsweise 15.88⁰ 20) ausgehend, bei zweckentsprechender Arbeitsweise (Destillationsgeschwindigkeit, Menge der einzelnen Überläufe) durch zweimalige fraktionierte Destillation und zweimaliges Ausfrieren der Spitzenfraktion reinste Präparate mit dem konstanten Schmelzpunkt von 16.635⁰ ± 0.002 (korr.) in Ausbeuten von 18% erhält.

Dabei hat sich gezeigt, daß die jeweilige Operation, die die beste Aussicht bietet, große Qualitätssprünge zu erzielen, von der bereits vorliegenden Qualität abhängt; und zwar erwiesen sich als geeignet für

- die erste fraktionierte Destillation (mit einfacher Apparatur) Präparate mit Schmp. zwischen 15.00⁰ und 16.45⁰,
- die zweite fraktionierte Destillation (mit Spezialaufsatz) Präparate mit Schmp. zwischen 16.45⁰ und 16.59⁰,
- für das Ausfrieren Präparate mit Schmp. zwischen 16.59⁰ und 16.635⁰.

Unter Berücksichtigung der im einzelnen unten angegebenen Versuchsbedingungen sind bei einmalig durchgehender Anwendung des Verfahrens etwa folgende Mengenverhältnisse einzuhalten, wobei die angegebenen Schmelzpunkte der Zwischenprodukte in gewissen Grenzen schwanken.

	Menge		Schmp. korr.
	ccm	%	
I. Fraktionierte Destillation			
Ausgangsmaterial: techn. Eisessig	2000	100	15.883
1. Vorlauf	300	15	14.998
2. Vorlauf	850	42.5	15.714
Restüberlauf	850	42.5	16.512
II. Fraktionierte Destillation			
Ausgangsmaterial: Restüberlauf von I.	2000	100	16.462
1. Fraktion	800	40	16.215
2. Fraktion	1200	60	16.584
Ausfrieren			
Ausgangsmaterial: 2. Fraktion von II.	2000	100	16.596
1. Abguß Mutterlauge	300	15	16.450
Rest	1700	85	16.620
2. Abguß Mutterlauge	300	15	16.553
Rest	1400	70 ²¹⁾	16.635

Ein dritter und vierter Abguß brachte keine weitere Steigerung des Schmelzpunktes. Die angegebene Ausbeute bezieht sich auf einmalige durchgehende Anwendung ohne weitere Verarbeitung der anfallenden unreineren Fraktionen; bei entsprechender Weiterverwendung dieser Fraktionen läßt sich die Ausbeute beliebig steigern.

²⁰⁾ Alle Schmelzpunktsangaben korr.!

²¹⁾ d. i. ~18% vom ursprünglichen Ausgangsmaterial (techn. Eisessig).

Ausführung der Schmelzpunktbestimmung: Die exakte Schmelzpunktbestimmung wurde im Gegensatz zu unserer früheren Arbeitsweise nicht in der Beckmann-Apparatur ausgeführt, da dies bei der steten Überwachung der Zwischenpräparate zu zeitraubend ist. Es empfiehlt sich, in folgender Weise zu verfahren: In einem Präparatenrohr, das durch einen mit einem einfachen Thermometer versehenen Gummistopfen verschlossen ist, werden ungefähr 40 ccm des Eisessig-Präparates in einer Eis-Wasser-Mischung (keine Kältemischung!) bei Vermeidung von Erschütterungen zur Unterkühlung gebracht. Bei einer Temperatur des unterkühlten flüssigen Eisessigs von mindestens $+4^{\circ}$ (meistens $+2^{\circ}$; wir haben Unterkühlungen bis zu -5° beobachten können) wird die Krystallisation durch Anschlag der Thermometerspitze an die Glaswand eingeleitet. Es bildet sich schnell ein dichter und äußerst feinkörniger Krystallbrei, in dem die größtmögliche Oberfläche zwischen fester und flüssiger Phase gewährleistet ist. Das unter Luftabschluß und bei mäßigem Rühren in den Krystallbrei getauchte Präzisionsthermometer (in 0.005⁰ geteilt, geeicht) stellt sich schnell auf den lange Zeit konstant bleibenden, genauen Schmelzpunkt ein. Durch diese Handhabung wird die Bildung des störenden Panzers von gefrorenem Eisessig um die Thermometerkugel vermieden. Aus dem Verhältnis der Schmelzwärme (49.5 cal/g) und der spezif. Wärme (0.46) des Eisessigs ergibt sich, daß bei einer Unterkühlung von 15° 14% Substanz bei der Krystallisation fest werden; diese Menge macht eine weitere Abkühlung in der Kältemischung überflüssig, zumal der Krystallbrei einen idealen Wärmeschutz bildet.

Ausführung der I. fraktionierten Destillation: Als Destillationsapparat dient ein durch Babotrichter geheizter 2-l-Kolben mit Liebig-Kühler und als Vorlage ein 1-l-Erlenmeyer-Kolben, wobei die Teile ausschließlich durch Schliffe verbunden sind, auf deren Qualität größter Wert gelegt werden muß. Die Schliffe werden peinlich sauber, frei von Fett, mit einem Tropfen Eisessig als Schmiermittel zusammengefügt. Die Vorlage steht nur über ein gutwirkendes Chlorcalciumrohr mit der Außenluft in Verbindung. Die Destillationsgeschwindigkeit ist 1—2 Tropfen in der Sekunde. Es empfiehlt sich, die in der Tabelle angegebene ungefähre prozentuale Aufteilung der beiden Vorläufe zu wählen, weil dann der 2. Vorlauf seiner Qualität nach zum Ausgangsmaterial zurückgegeben werden kann.

Ausführung der II. fraktionierten Destillation: Es wird ein im Babotrichter beheizter 2-l-Kolben mit Spezialfraktionieraufsatz und absteigendem Schlangenkühler benutzt. Der Fraktionieraufsatz besteht aus einem 25 cm langen, cylindrischen, mit Glasperlen gefüllten Rohr, das mit einem inneren Kühlraum und einem äußeren Kühlmantel versehen ist; Vorlage wie oben (wiederum nur Schliffverbindungen!). Heizung und Kühlung werden so reguliert, daß 1—2 Tropfen je Sekunde überdestillieren bei einem ungefähr 30-fachen steten Rücklauf. Ein Siedepunktsthermometer ist lediglich zur Betriebskontrolle vorhanden. Die 2. Fraktion von der Qualität Schmp. $\sim 16.59^{\circ}$ muß vor staubigen Verunreinigungen jetzt sorgfältig geschützt werden, da von nun an damit keine Destillation mehr vorgenommen wird. Weiterhin ist das Material nur noch mit Gefäßen aus Jenaer Glas in Berührung zu bringen.

Ausfrieren: Dies wird in einem starkwandigen 2-l-Rundkolben, der mit einem gut sitzenden Gummistopfen versehen ist, unter Eis-Kochsalz-Kühlung bei oft wiederholtem Durchschütteln während des Gefrierens vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis nur noch ein Mutterlaugenrest von

etwa 15% des Gesamtinhalts vorhanden ist. Von diesem wird unter Vorichtsmaßregeln mit Rücksicht auf die Wasserdampfempfindlichkeit des Materials abgegossen. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die oben angegebenen Qualitätssprünge nur dann gewährleistet sind, wenn man nicht nur die dort angegebenen Mengenverhältnisse, sondern auch die absoluten Mengen einhält. Bei Verwendung geringerer Mengen werden die Ausfrierverhältnisse, wie wir beobachtet haben, für die Qualitätssprünge leicht ungünstiger.

Vermeidung von Luftfeuchtigkeit: Reiner Eisessig ist sehr hygroskopisch. Durch nur kurze Berührung mit der Außenluft erleiden die besten Präparate eine erhebliche Qualitätsverminderung. Daher können Präparate von der Qualität Schmp. $\geq 16.59^0$ nicht umgegossen werden, sondern müssen mit einer Gummiballvorrichtung und trockner Luft (CaCl_2) übergedrückt werden. Auf sorgsame Entfernung der Wasserhäutchen auf der Oberfläche der benutzten Gefäße durch Befächeln mit der leuchtenden Flamme ist weiterhin zu achten. Zur Kennzeichnung der hygroskopischen Empfindlichkeit mögen folgende Beobachtungen dienen:

Qualitätsverminderung durch einmaliges Umgießen einer Meßprobe:

von 16.619⁰ auf 16.578⁰; $\Delta T = 0.041^0$
 von 16.142⁰ auf 16.108⁰; $\Delta T = 0.034^0$.

Qualitätsverminderung infolge zehnmaliger Entnahme kleiner Mengen mit der Pumpvorrichtung aus der Vorratsflasche (Jenaer Glas, dickwandig; Verschuß: prall sitzender, elastischer Gummistopfen):

von 16.635⁰ auf 16.604⁰; $\Delta T = 0.031^0$.

Beim Gebrauch von reinem wasserfreien Eisessig für Präzisionsmessungen usw. empfiehlt es sich daher, in größeren Mengen vorrätig nur die etwas schlechtere Qualität (frakt. Dest.) zu halten und diese nur kürzere Zeit vor Gebrauch auszufrieren!

Schmelzpunkt des reinsten Eisessigs: Im Laufe unserer Untersuchungen hatten wir immer wieder Gelegenheit, den Schmp. des reinsten Eisessigs zu prüfen, der sich durch mannigfaltige Variation aller von uns benutzten Verfahren nicht mehr steigern ließ. Wir geben ihn daher in Übereinstimmung mit unseren früheren Bestimmungen²²⁾ an zu:

Schmelzpunkt von Eisessig (reinst) = $16.635^0 \pm 0.002$.

380. R. S. Hilpert und W. Hansi: Über den alkalischen Abbau des Fichtenholzes, III. Mittel.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
 (Eingegangen am 16. September 1937.)

Wie wir kürzlich mitteilten¹⁾, gelingt es, Fichtenholz bis auf einen Rest von etwa 8—10% in Lösung zu bringen, wenn man es mit hochkonzentriertem Alkali behandelt. Wir haben diese Reaktion weiter untersucht, um ihre Abhängigkeit von der Konzentration der Natronlauge

²²⁾ B. **63**, 518 [1930].

¹⁾ Hilpert u. Peters, B. **70**, 113; II. Mittel. **70**, 514 [1937].