

83. F. Henle: Nachweis von Wasser in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 6. März 1920.)

Zum Nachweis von Wasser in Alkohol dienen nach dem Handbuch von Beilstein¹⁾ folgende Reaktionen:

Paraffinöl, in absol. Alkohol gelöst, erzeugt Trübung mit wasserhaltigem Alkohol²⁾.

Anthrachinon gibt mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser Rotfärbung statt Grünfärbung³⁾.

Entwässertes Kupfersulfat färbt sich durch Wasseraufnahme blau. Ätzbaryt löst sich in wasserfreiem Alkohol mit gelber Farbe. (Beide Reaktionen sind unscharf und wenig empfindlich.)

Mit Acetonlösung von Kaliumbleijodid getränktes, getrocknetes Reagenspapier — farblos — wird durch Spuren von Wasser in Alkohol gelb gefärbt⁴⁾.

Wasserhaltiger Alkohol entwickelt mit Calciumcarbid Acetylen⁵⁾, mit Magnesiumamalgam Wasserstoff⁶⁾.

Dioxy-weinsäure, mit Calciumchlorid in absol. Alkohol gelöst, gibt mit Wasser einen Niederschlag⁷⁾.

Messung der kritischen Lösungstemperatur des Alkohols in Petroläther oder Petroleum⁸⁾ gestattet scharfe quantitative Bestimmung des Wassers schon in kleinen Alkoholmengen, die für die Ermittlung des Volumgewichts nicht ausreichen würden.

Einfacher und viel bequemer, dabei sicher, empfindlich, allgemein anwendbar und besonders charakteristisch ist der folgende qualitative Nachweis des Wassers in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln: Die aus normalem Aluminium-äthylat darstellbaren anhydridartigen, äthoxyl-ärmeren Umwandlungsprodukte $\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ und $\text{Al}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{O}_3$ geben, in organischen Lösungsmitteln gelöst, mit Spuren von Wasser (0.05% und weniger) eine voluminöse Fällung von Aluminiumhydroxyd.

Normales Aluminium-äthylat⁹⁾, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, erhält man am besten nach der im D. R.-P. 286596, Frdl. XII, 29, gegebenen Vorschrift. Zur Reinigung destilliert man im Vakuum oder bequemer nach D. R.-P. 289157, Frdl. XII, 30, bei Atmosphären-Druck (Sdp.

¹⁾ IV. Aufl. Bd. I, S. 308 [1918].

²⁾ Crismer, B. 17, 1650 [1884].

³⁾ Claus, B. 10, 927 [1877].

⁴⁾ Biltz, B. 40, 2184 [1907].

⁵⁾ Yvon, C. r. 125, 1181 [1897].

⁶⁾ Evans, Am. Soc. 26, 1158 [1904].

⁷⁾ Fenton, C. 1905, II 397.

⁸⁾ Crismer, s. Beilstein, loc. cit.

⁹⁾ Gladstone und Tribe, Soc. 29, I, 158 [1876], Hillier und Crooker, Am. 18, 621 [1896]; 19, 37 [1897]; Tischtschenko, C. 1900, I 10.

320°), indem man für schnelles Übergehen der Dämpfe sorgt. Ausbeute 90% d. Th.

0.8224 g Sbst.: 0.2632 g Al_2O_3 .

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Al}$. Ber. Al 16.67. Gef. Al 16.98.

Umwandlungsprodukte von höherem Aluminiumgehalt, ausgezeichnet durch Leichtlöslichkeit in Essigester, wurden vom Konsort. für elektrochem. Industrie, Nürnberg¹⁾, durch Erhitzen von normalem Aluminium-äthylat mit Wasser oder Aluminiumhydroxyd erhalten.

Dieselben oder sehr ähnliche Produkte gewinnt man bequemer durch einfaches Erhitzen des normalen Aluminium-äthylats unter Wasserausschluß in einem Gefäß, das mit kurzem Rückflußkühlrohr und anschließendem Abflußkühler versehen ist. Bei 300—310° beginnt die Schmelze aufzusieden infolge der Abspaltung von Äther und einer geringen Menge Alkohol und Äthylen. Mit fortschreitender Reaktion steigt die Temperatur der Reaktionsmasse bis etwa 340°, um dann trotz gleichbleibender Wärmezufuhr und zunehmender Lebhaftigkeit der Äther-Bildung wieder zu sinken. Unterbricht man die Reaktion, gleich nachdem die Temperatur um wenige Grade gesunken ist, so erhält man nach dem Erkalten eine schwere, gelbliche, halbfeste Masse, die bei Ausschluß von Feuchtigkeit tagelang nicht erstarrt. Ihre Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ mit einem theoretischen Aluminiumgehalt von 21.62%.

0.2500 g Sbst.: 0.1040 g Al_2O_3 .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Al}_2$. Ber. Al 21.62. Gef. Al 22.06.

Setzt man die Äther-Abspaltung fort, bis das eingetauchte Thermometer auf 330° oder noch etwas darunter gesunken ist, wobei die Schmelze plötzlich zähflüssig wird und große Blasen zu werfen beginnt, so erhält man beim Erkalten ein schnell erstarrendes, sprödes, gelbliches, wie Kolophonium aussehendes Harz, dessen Zusammensetzung ziemlich genau der Formel $\text{Al}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{O}_3$ mit einem theoretischen Aluminiumgehalt von 25.35% entspricht.

0.4391 g Sbst.: 0.2159 g Al_2O_3 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{Al}_4$. Ber. Al 25.35. Gef. Al 26.06.

162 g (1 Mol.) normales Al-Äthylat erlitten eine Gewichtsabnahme von 54 g, ber. 55.5 g für die Abspaltung von 3 Mol Äther aus 4 Mol normalem Äthylat. Von den tatsächlich abgespaltenen 54 g fanden sich 44 g = 55 ccm in den gekühlten Vorlagen. Hiervon waren 43 ccm — unlöslich in 10-proz. Natronlauge — im wesentlichen Äther, 12 ccm — löslich in verdünnter Natronlauge — im wesentlichen Alkohol; 5 g Äthylen wurden in Form von 31.6 g Äthylenbromid isoliert. 5 g entgingen der Kondensation.

¹⁾ D. R.-P. 277 187, Frdl. XI, 1190; D. R.-P. 277 188, Frdl. XI, 1191.

Wird das Erhitzen des Al-Äthylats noch weiter fortgesetzt, so bildet sich unter Aufschäumen Aluminiumoxyd. Diese völlige Zersetzung ist längst bekannt¹⁾, während die faßbaren Zwischenprodukte früher übersehen wurden.

Das feste Produkt von der ungefähren Zusammensetzung $\text{Al}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{O}_3$ löst sich in etwa 10 Tln. Xylol, das halbfeste, annähernd der Formel $\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ entsprechende, schon in etwa 2 Tln. Xylol. Zum Nachweis des Wassers sind beide Körper brauchbar. Der aluminiumreichere ist empfindlicher.

Darstellung des Reagens in einer Operation.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß werden 27 g Aluminiumspäne mit 276 g 100-proz. Alkohol und 0.2 g Quecksilberchlorid versetzt. Wenn die nach wenigen Sekunden einsetzende und sich allmählich steigernde Wasserstoff-Entwicklung und Selbsterwärmung wieder nachläßt, erhitzt man mehrere Stunden auf dem Wasserbad, bis der dicke graue Brei von Aluminium-äthylat sich aufgebläht hat und blättrig und trocken erscheint. Dann destilliert man aus einem Ölbad von 210—220° den Krystall-Alkohol ab und erhitzt die dunkle, dünnflüssige Schmelze des rohen Aluminium-äthylats im Sand- oder Luftbad vorsichtig auf etwa 340° (Thermometer in der Schmelze), wobei Äther und etwas Alkohol und Äthylen abgespalten wird. Wenn nach ungefähr 1 Stde. das eingetauchte Thermometer trotz weiterer Wärmezufuhr auf 330° gesunken ist, bricht man das Erhitzen ab. Die durch Verunreinigungen des metallischen Aluminiums getrübt Schmelze wird vor dem völligen Erkalten in ca. 1 l kochendem Xylol gelöst und heiß durch ein trocknes Papierfilter auf einer Nutsche abgesaugt. Das klare, schwach gelbbraune Filtrat wird in Flaschen mit Gummistopfen aufbewahrt und ist bei Wasser- und Luftabschluß lange haltbar.

Ausführung der Reaktion.

Wenige ccm der auf Wassergehalt zu prüfenden organischen Flüssigkeit (Äthylalkohol, Methylalkohol, Äthyläther, Essigsäure-äthylester oder Gemische hieraus) werden in einem Reagensglas mit einigen Tropfen der Xylol-Lösung des Al-Äthylat-Umwandlungsprodukts versetzt. Je nach der Menge des Wassers fällt sofort oder nach einigen Sekunden eine voluminöse Gallerte von Aluminium-

¹⁾ Gladstone und Tribe, Soc. 41, 5 [1882]; Tischtschenko, C. 1900, I 585.

hydroxyd aus. — Man überzeuge sich durch einen blinden Versuch, daß absolut wasserfreie Vergleichspräparate mit dem gleichen Reagens völlig klar bleiben.

Die Reaktion gestattet noch einen deutlichen Nachweis von

0.05	%	Wasser in Äthylalkohol ¹⁾
0.1	»	» » Methylalkohol
0.005	»	» » Äthyläther
0.1	»	» » Essigsäure-äthylester
0.1	»	» » Acetaldehyd
1	»	» » Aceton.

Bei Acetaldehyd und Aceton ist zu beachten, daß sie überschüssiges unverändertes Äthylat als feine, weiße Trübung ausfällen. Auf Zusatz von Xylol oder einer größeren Menge der Reagenslösung geht aber diese Fällung sofort wieder klar in Lösung, während Aluminiumhydroxyd als Gallerte bestehen bleibt. In Acetaldehyd sinkt Aluminiumhydroxyd schwer zu Boden, die xylollösliche Trübung dagegen verteilt sich über die ganze Flüssigkeit.

In Methylalkohol tritt die Reaktion etwas langsamer ein, als in Äthylalkohol. In Äthyläther ist sie ganz besonders scharf. Äther kann durch Natrium leicht völlig getrocknet werden und ein absichtlicher Zusatz von nur 0.005 Vol.-proz. Wasser genügt, um eine starke Fällung hervorzurufen. Dagegen ist es schwieriger, ein völlig trocknes, mit dem Reagens ganz klar bleibendes Aceton als Vergleichsobjekt zu erhalten. Erst 1 % Wasserzusatz bringt eine unverkennbar stärkere Reaktion hervor als ein mit Chlorcalcium getrocknetes, zwischen 55—56° aufgefangenes Aceton sie zeigt.

Versetzt man je 5 ccm in kleinen Meßzylindern mit je 0.5 ccm Reagens, so gestattet ein Vergleich der zu prüfenden Flüssigkeit mit verschiedenen Lösungen von bekanntem Wassergehalt eine ungefähre Schätzung der Wassermenge.

¹⁾ Auch bei Gegenwart der üblichen Denaturierungsmittel.