

	Sol- vens	Per- chlorat	Δ	M. gef.	M. ber.	Konzentrat. in Milligr.-Mol. pro 100 g Solvens
I.	11.6391 g	0.1142 g	0.10	512	249.6	3.9
II.	7.8309 g	0.0800 g	0.205	451	249.6	4.1
III.	6.8271 g	0.1087 g	0.24	351	249.6	6.3

Man sieht also, daß das scheinbare Molekulargewicht mit steigender Konzentration abnimmt. Läge lediglich Assoziation der Salz-moleküle vor, so müßte das Molekulargewicht mit zunehmender Konzentration ansteigen. Da im vorliegenden Falle die Störung der zahlenmäßigen Ergebnisse durch die Zerfalls-Erscheinung vermieden ist, so bedeutet die gefundene Abnahme des Molekulargewichts mit steigender Konzentration das Vorhandensein von Solvaten. Walden¹⁴⁾ hat bereits ausgesprochen, daß mit zunehmender Konzentration das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht mit eintretender Solvat-Bildung abnimmt, während Assoziation¹⁵⁾ ebenso wie der Dissoziations-Rückgang eine Vergrößerung des Molgewichts bewirkt. Somit kommt nur Solvat-Bildung für die von uns beobachtete Erscheinung in Betracht, denn nur Solvat-Bildung bewirkt Abnahme des Molgewichts, wenn Dissoziation, im besonderen Dissoziations-Rückgang, wie im vorliegenden Falle, ausgeschaltet ist. Bei den oben wiedergegebenen Messungen mit dem zerfallenden Salz läßt sich der Grad der Solvation bei abnehmendem Molekulargewicht zwar nicht feststellen, da der Einfluß des Zerfalls überwiegt, aber es ist kein Grund vorhanden, der die Solvation bei einem derartigen Salzkomplex wenigstens beim Beginn des Zerfallsvorganges (im Gegensatz zu dem nicht zerfallenden Salz) ausschließen würde.

Versuchs-Bedingungen und Reaktions-Mechanismus des „Amin-Effektes“ bei quartären Ammoniumnitraten, die sich im Sinne der Regel von Wedekind und Paschke von instabilen Haloidsalzen ableiten, sind durch vorstehende Untersuchung geklärt; dieselbe enthält zugleich einen Beitrag zur Kenntnis der Solvations-Erscheinungen bei quartären Ammoniumsalzen.

423. F. Adickes: Über die Bereitung von wasser-freiem Alkohol und den Nachweis, sowie die Bestimmung des Wassers in Alkohol (experimentell mitbearbeitet von W. Brunnert und O. Lückner).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1930.)

Bei einer Untersuchung über das Verhalten von Ameisensäure-ester in alkohol. Natriumäthylat-Lösungen wurde ich darauf aufmerksam, daß selbst bei dem geringsten Wasser-Gehalt des Alkohols der Ameisensäure-ester schon in der Kälte fast momentan verseift wird, was an dem Ausfallen des in Alkohol sehr schwer löslichen Natriumformiats zu verfolgen ist. Hierbei muß das Wasser nach der Gleichung: $\text{HCO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO} \cdot \text{ONa}$ verschwinden. Natriumformiat ist leicht und genau bestimmbar, so läßt sich die Reaktion in den im Titel genannten 3 Richtungen verwenden.

¹⁴⁾ P. Walden, loc. cit., S. 303.

¹⁵⁾ Walden schreibt nicht ganz korrekt: „Polymerie“.

Die Bereitung von wasser-freiem Alkohol.

Für das Laboratorium, in dem kein laufender Bedarf an absolut wasser-freiem Alkohol zu herrschen pflegt, ist die Methode der Destillation eines Alkohol-Benzol-Gemisches nicht so geeignet trotz der dafür geschaffenen Kleinapparatur¹⁾. Meist wird das Winklersche Verfahren²⁾ mit Calcium-Spänen angewendet werden, das aber eine zeitraubende 3-malige Destillation erfordert, und bei dem die Ammoniak-Entfernung (Ammoniak vom Calciumnitrid her) nicht immer einwandfrei erfolgt. Zum mindesten ist die Entstehung neuen Wassers durch die Veresterung der zur Ammoniak-Entfernung verwendeten Weinsäure zu befürchten.

Das reine und billige Natrium konnte zur Entfernung des Wassers aus Äthylalkohol nicht benützt werden, weil bei ihm das Gleichgewicht $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zu sehr auf der Äthylat-Wasser-Seite liegt. Durch Zugabe des fast sofort der Verseifung anheim fallenden Ameisensäure-esters wird, so war der Gedanke, das Natriumhydroxyd aus dem Gleichgewicht herausgenommen, und das Wasser muß so vollständig verschwinden.

Nach der Inangriffnahme der Arbeit zeigte sich bei der Durchsicht der neuesten Literatur, daß E. I. Smith³⁾, von ähnlichen Gedanken ausgehend, sich auch mit der Herstellung von wasser-freiem Alkohol und der Wassergehalts-Bestimmung beschäftigt hat. Er verwendet den viel schwerer verseifbaren Bernsteinsäure-ester zur Beseitigung des Natriumhydroxydes, findet dann aber in seinem wasser-freien Alkohol 0.04 g Bernsteinsäure-ester im Liter. Die Verhältnisse beim Ameisensäure-ester ließen ein viel besseres Resultat erwarten, weil beim Kochpunkt des Alkohols das Gleichgewicht der katalytischen Ameisensäure-ester-Zersetzung durch Natriumäthylat in alkohol. Lösung⁴⁾ $\text{HCO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{CO} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ praktisch ganz auf seiten des Kohlenoxydes liegt. Bei Anwendung eines Äthylat-Überschusses, Kochen bis zur Gleichgewichts-Einstellung und Abdestillieren eines Vorlaufes hätte also der überschüssige Ameisensäure-ester vollkommen verschwinden sollen, da der übergehende Alkohol-Dampf das Kohlenoxyd ja auch noch aus dem Gleichgewicht entfernen mußte. Tatsächlich war der Ester-Gehalt des fertigen Alkohols wenigstens um über eine Zehnerpotenz niedriger als der Bernsteinsäure-ester-Gehalt des von Smith hergestellten Alkohols, ein Resultat, das für fast alle Zwecke genügen dürfte.

Voraussetzung für die vollständige Ester-Entfernung war, daß das Gleichgewicht: $\text{HCO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{HCO} \cdot \text{ONa} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ vollkommen auf der Formiat-Seite liegt, was zunächst selbstverständlich erscheint. Für das beabsichtigte Verfahren liegt die Sachlage aber etwas ungünstiger, insofern die Natriumhydroxyd-Konzentration durch das Gleichgewicht: $\text{NaOH} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ verringert und auch die Ester-Konzentration durch das stetige Abdestillieren des leichter flüchtigen Esters vermindert wird.

Der Versuch zeigte, daß bei langem Kochen von neutralem Natriumformiat mit Alkohol und dann folgendem langsamen Abdestillieren des Alkohols der Rückstand ganz schwach alkalisch wird, also Ameisensäure als Ester abgegangen sein muß. Die Alkalität entsprach einer Ester-Menge

¹⁾ H. Guinot, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1008; C. **1925**, II 2178.

²⁾ B. **38**, 3612 [1905]; Ztschr. angew. Chem. **29**, 18.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1284.

⁴⁾ vergl. eine demnächst erscheinende Arbeit: Kinetik und Statik der Zersetzung des Ameisensäure-esters durch Natriumäthylat.

von 0.0037% Ester im abdestillierten Alkohol, also einer Wasser-Menge von nur 0.0009% (ohne Berücksichtigung des Natriumhydroxyd-Äthylat-Gleichgewichtes). Der Äthylat-Gehalt des Alkohols bei dem beabsichtigten Verfahren verschiebt das Formiat-Ester-Gleichgewicht nicht, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde. Für den Wasser-Gehalt des Alkohols ist das Gleichgewicht also ganz ohne Bedeutung. Dagegen läßt sich der Ester-Gehalt natürlich nicht unter diese Gleichgewichtslage herunter drücken.

Das Verfahren zur Bereitung wasser-freien Alkohols besteht hiernach einfach im Lösen von Natrium im Alkohol, Zugeben von Ester und Erhitzen am Rückflußkühler, bis kein Kohlenoxyd mehr entwickelt wird. Der Kühler trägt von vorn herein einen Destillations-Aufsatz, der mit absteigendem Kühler und Auffanggefäßen verbunden ist. Nach der Zersetzung wird das Kühlwasser soweit abgedrosselt, daß der Alkohol durch den als Kolonne wirkenden Rückflußkühler abdestilliert. Der Wasser-Gehalt des so hergestellten Alkohols, nach dem hier noch zu beschreibenden Verfahren bestimmt, betrug 0.03%, der Ameisensäure-ester-Gehalt 0.00015%.

Der qualitative Nachweis kleiner Wasser-Mengen im Alkohol.

Die Löslichkeit von Natriumformiat in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat ist bei 0° so klein (0.05 g in 100 g Alkohol, je nach Äthylat-Gehalt etwas verschieden), daß eine Zugabe von Äthylat-Lösung und Ester von 0.013% Wasser an aufwärts bei 0° eine Fällung ergeben muß. Man ist hierbei nicht auf das Herstellen von wasser-freiem Ester und Äthylat-Lösung angewiesen, da die Wasser-Freiheit des Prüfungsreagenses: Natriumäthylat-Lösung + Ester, sich ja von selber einstellt.

Der zu prüfende Alkohol befindet sich in einem Absaugrohr, das mit Chlorcalcium-Rohr und einer weitporigen Jenaer-Glas-Filternutsche versehen ist. Die Glasgefäße werden vorher scharf getrocknet. Nun läßt man die Äthylat-Ester-Lösung (etwa 50 ccm Alkohol, 1 g Natrium, 10 g Ester bei 0° erst im Erlenmeyer-Kolben absitzen lassen) durch die Nutsche, falls sie nicht weitporig genug ist, unter schwachem Über- oder Unterdruck zufließen. Ist Wasser vorhanden, so fällt Natriumformiat aus.

Die gravimetrische, maßanalytische und gasvolumetrische Bestimmung des Wassers in Alkohol.

Die gravimetrische Bestimmung ist dadurch möglich, daß man die Menge Natriumformiat bestimmt, die durch das Wasser bei Zusatz von Natrium und Ester zum Alkohol entsteht. Bei großen Mengen, etwa von 2.5–3% an filtrierte man das Natriumformiat einfach ab, da dessen geringe Löslichkeit dann keine Rolle spielt. Bei kleineren Wasser-Mengen destilliert man den Alkohol und nicht zersetzten Ester vom gebildeten Natriumformiat und überschüssigen Natriumäthylat ab, zuletzt im Vakuum. Bei ganz kleinen Wasser-Mengen, etwa von 0.1% an, muß auch der Wasser- oder Säure-Gehalt des Ameisensäure-esters, den dieser auch bei sorgfältiger Vorbehandlung⁵⁾ immer hatte, durch 2 Parallel-Bestimmungen mit zwei ver-

⁵⁾ Einfache Destillation führt nicht zum Ziel. M. Faillebin, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 272, gibt ein Sdp.-Minimum in der Nähe des Ester-Sdp. für ein binäres Wasser-Ester-Gemisch an. Ob es bei der leichten Verseifbarkeit des Ameisensäure-esters wirklich binär ist, wurde nicht erwiesen.

schiedenen Ameisensäure-ester-Mengen berücksichtigt und in Abzug gebracht werden.

Die Ameisensäure wurde durch Wägung des aus Sublimat-Lösung durch ihre Reduktionswirkung gefällten Kalomels im allgemeinen nach der Vorschrift von Franzen⁶⁾ bestimmt. Bei sehr kleinen Ameisensäure-Mengen müssen die Erfahrungen von Auerbach⁷⁾ und von Finke⁸⁾ berücksichtigt werden.

Es zeigte sich, daß die Ameisensäure-Bestimmung nicht in Anwesenheit von Alkohol ausgeführt werden darf, da dieser in größerer Menge selbst die Reduktion, wenn auch langsam, bewirkt.

Die von Alkohol abgeschiedenen Kalomel-Mengen waren, wie erwartet, der Konzentration des Sublimat-Reagenses, des Alkohols und der Zeit proportional, da die Konzentration während der Reaktion praktisch gleich blieb.

Da das zur Wägung gebrachte Kalomel das rund 26-fache Gewicht des Wasser hat, außerdem einen fast idealen Niederschlag darstellt in bezug auf Filtration, Auswaschen und Trocknen, so erfüllt die Methode alle Anforderungen, die man an eine gravimetrische Bestimmung machen kann. Vor der Wasser-Bestimmung durch die Dichte hat sie den Vorzug, daß andere Verunreinigungen nicht stören. Vor den Verfahren von Goldschmidt⁹⁾, Bredig¹⁰⁾, Thubandt¹¹⁾, die auf der Beobachtung der Änderung von Reaktions-Geschwindigkeiten bei Anwesenheit kleiner Wasser-Mengen beruhen, dürfte sie den Vorzug des größeren Meßbereiches und größter Einfachheit, die kein Einarbeiten notwendig macht, haben. Was die Versuchsdauer anbelangt, ist die von E. L. Smith³⁾ vorgeschlagene vereinfachte maßanalytische Methode der gravimetrischen naturgemäß überlegen. Nach dieser Methode wird zu rund 3-n. Natriumäthylat-Lösung aus dem zu untersuchenden Alkohol reiner Essigester gegeben und nun die Wasser-Menge als Differenz zweier Titrationen vor und nach der durch das vorhandene Wasser bei 40° hervorgerufenen Verseifung bestimmt. Bei kleinen Wasser-Mengen muß ihre Genauigkeit daher stark nachlassen, denn bei Anwendung von 10 ccm Alkoholat würden 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure verbraucht. Bei 0.05% Wasser beträgt dann aber die Differenz nur 0.278 ccm. Wollte man mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure operieren, würden die nötigen Mengen unbequem groß. Dagegen beträgt bei der gravimetrischen Methode der Wägekörper bei Anwendung von 100 g Alkohol noch rund 1.31 g.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der von Smith für den von ihm hergestellten Alkohol durch Titration bestimmte Wasser-Gehalt von 0.01% der noch etwas niedriger als der von mir gefundene Wert liegt, nicht genau ist.

Bei den größeren Wasser-Gehalten läßt sich aber auch die Ameisensäure-ester-Methode als schnelles maßanalytisches Verfahren verwenden, da man das Natriumformiat beim Abfiltrieren rein erhält und oxydimetrisch bequem bestimmen kann.

Es besteht auch die Möglichkeit der gasvolumetrischen Messung des Wasser-Gehaltes im Alkohol. Wenn man eine bekannte Ameisensäure-

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 83, 323 [1912].

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 103, 161.

⁸⁾ Biochem. Ztschr. 51, 254 [1913].

⁹⁾ B. 39, 712 [1906]; Ztschr. Elektrochem. 12, 432.

¹⁰⁾ B. 39, 1756 [1906].

¹¹⁾ A. 377, 295.

ester-Menge zu einer am Rückfluß siedenden Äthylat-Lösung aus dem zu untersuchenden Alkohol gibt, so wird die dem Wasser-Gehalt entsprechende Estermenge verseift, der überschüssige Ester aber durch das Äthylat zu Kohlenoxyd zersetzt, das man auffängt und mißt. Bei dieser Bestimmung muß man berücksichtigen, daß das Kohlenoxyd eine gewisse Menge Ester-Dampf mitführt, und daß der Wasser- oder Säure-Gehalt des verwendeten Esters bestimmt sein muß. Die mitgeführte Menge Ester-Dampf wird nach der Temperatur des Kühlwassers und der Geschwindigkeit der Kohlenoxyd-Entwicklung etwas verschieden sein. Deshalb ist das Verfahren nur bei Wasser-Gehalten von 1% an aufwärts genau genug und wohl nur bei Serien-Bestimmungen vorteilhaft.

Den HHrn. Dr. W. Brunnert und Dr. O. Lückert danke ich herzlich für ihre eifrige Mitarbeit. Die Ermöglichung dieser Mitarbeit habe ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der J.-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Die Ameisensäure-Bestimmung in Gegenwart von Alkohol (Dr. L.).

Bei der Ameisensäure-Bestimmung durch Reduktion von Sublimat wirkt auch Alkohol langsam reduzierend. Bei 500 ccm Wasser, 25 ccm des Sublimat-Natriumchlorid-Natriumacetat-Reagenses nach Franzen⁶⁾ wurden beim Kochen am Rückfluß erhalten:

1) mit 100 ccm absol. Alkohol, 4 Stdn. Kochdauer 0.7018 g HgCl, 2) mit 100 ccm absol. Alkohol, 2 Stdn. Kochdauer 0.3583 g HgCl, 3) mit 25 ccm absol. Alkohol, 8 Stdn. Kochdauer 0.6390 g HgCl, umgerechnet auf das Gesamtvolumen von 1) und 2) 0.4948 g HgCl. 4) mit 25 ccm absol. Alkohol 8 Stdn., 50 ccm Reagens 1.0662 g HgCl, umgerechnet auf das Gesamt- und Hg-Reagens-Volumen von 1) und 2) 0.9024 g HgCl. 5) mit 1 ccm absol. Alkohol, 4 Stdn. Kochdauer, 25 ccm Reagens gab es nur eine nicht filtrierbare Trübung.

Da Alkohol und Reagens-Konzentration bei so großen Überschüssen praktisch konstant blieben, war Proportionalität zwischen Zeit, Alkohol und Reagens-Menge einerseits, abgeschiedener Kalomel-Menge andererseits zu erwarten. Das trifft für Versuch 1 und 2 zu. Versuch 3 sollte gleich 2 sein, ist aber das 1.38-fache, was durch den niedrigeren Siedepunkt des Ansatzes mit der großen Alkohol-Menge zu erklären ist. Ebenso sollte Versuch 4 gleich 1 sein, ist aber aus demselben Grunde das 1.32-fache. Der Kochpunkt unterschied sich um 6°. Es kommt also im Mittel ein normaler Temperatur-Koeffizient von rund 2.2 für 10° heraus. Versuch 4 sollte auch das Doppelte von 3 ergeben. Der Grund für die 8% Fehler wurde nicht weiter verfolgt. Bei drei Versuchen mit nur 10 ccm Alkohol zeigten sich nicht weiter verfolgte Unregelmäßigkeiten. Die erst nach 2—3 Stdn. auftretenden Abscheidungen bestehen zum Teil aus basischen Salzen, die durch Ansäuern mit Salzsäure vor dem Filtrieren wieder in Lösung gebracht wurden.

Um also Ameisensäure oder Ester in alkohol-haltigen Lösungen zu bestimmen, muß man diese erst mit Wasser versetzen, schwach alkalisch machen, so daß Natriumformiat entsteht und dann auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne verdampfen, mit Salzsäure neutralisieren und wie üblich verfahren. Bei sehr kleinen Ameisensäure-Mengen muß die dabei entstehende Natriumchlorid-Menge⁷⁾ bei der Zusammensetzung des Fällungs-Reagenses in Rechnung gesetzt werden. Bei einfachen Gemischen von Natriumformiat und Natriumäthylat dagegen wird die geringe Alkohol-Menge meist keinen Fehler mehr verursachen.

Untersuchung des Gleichgewichtes: $\text{NaO} \cdot \text{OCH} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{NaOH} + \text{HCO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Von reinem, bei 100° im Vakuum getrocknetem Natriumformiat, das gegen Phenolphthalein neutral reagierte, wurden 2.5 g mit 250 ccm absol., neutral reagierendem Alkohol am Rückfluß 6 Stdn. erhitzt und dann der Alkohol langsam abdestilliert, zuletzt im Vakuum. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wurden 0.07 ccm n_{10} -Säure verbraucht (Indicator: Phenolphthalein). Bei der Wiederholung in einem nochmals ausgedämpften Kolben 0.6 ccm n_{100} -Säure. Also waren 0.45 mg Ameisensäure als Ester abdestilliert.

Bei Zusatz von Natriumäthylat, wie es den tatsächlichen Bedingungen bei der beabsichtigten Bereitungsweise von absol. Alkohol entspricht, wurden Werte der gleichen Größenordnung gefunden. Hier mußte der abdestillierte Alkohol auf Ameisensäure-ester-Gehalt in der vorstehend beschriebenen Weise geprüft werden.

200 ccm Alkohol wurden mit 4 g Natrium und 4 g Natriumformiat nach dem Erhitzen am Rückfluß ganz langsam abdestilliert. Im Alkohol befanden sich (als Ameisensäure-ester) bei 3 Ansätzen 0.43, 0.12, 0.21 mg Ameisensäure.

Die Bereitung von wasser-freiem Alkohol (Dr. L.).

Es wurde ein $1\frac{1}{2}$ -l-Schliffkolben mit 10-kugeligem Rückflußkühler verwendet. Letzterer war durch einen kleinen 2-kugeligen Fraktionier-Aufsatz mit dem absteigenden Liebig-Kühler, Spinne und Vorlagen verbunden. Die Rohre des Fraktionier-Aufsatzes reichten so weit in die Kühler, daß die hier verwendeten paraffinierten Korkstopfen nicht mehr mit heißen Alkohol-Dämpfen in Berührung kamen. Durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr war die vorher sorgfältig getrocknete Apparatur vor Feuchtigkeits-Zutritt geschützt. In einem Liter absol. Alkohols wurden in dieser Apparatur 14 g Natrium gelöst und der Kugelhühler zunächst als Rückflußkühler benützt. Dann wurden durch einen erst an Stelle des Thermometers aufgesetzten Tropftrichter 40 g Ameisensäure-ester zugegeben und nun in einem Metallspäne-Bad zum Sieden erhitzt. Es wurde so lange gekocht, bis der überschüssige Ester zu Kohlenoxyd zersetzt war, was etwa nach 2 Stdn. der Fall ist. Nun wurde der Kugelhühler als Kolonne verwandt, in dem er zur Erzielung gleichmäßigen Druckes aus einem Kolben mit Überlauf durch Heberwirkung in so langsam einreguliertem Tempo mit Wasser gespeist wurde, daß eine langsame Destillation des Alkohols stattfand. Es wurde ein Vorlauf von 100 ccm abgetrennt, der bei einer Untersuchung 2.6 mg Ester in 100 ccm enthielt. Die 2. Fraktion von 200 ccm enthielt noch 0.00074 % Ester. Der dann gewonnene Alkohol zeigte 0.00015 % Ester-Gehalt, was der Gleichgewichtslage $\text{Na} \cdot \text{OH} + \text{HCO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{HCO} \cdot \text{ONa} + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ entspricht. Durch eine 2. fraktionierte Destillation wurde der Ester-Gehalt nicht geringer. Der Wasser-Gehalt betrug 0.029 %.

Die gravimetrische und maßanalytische Bestimmung des Wassers im Alkohol (Dr. B.).

I. Bei weniger als 2.5 % Wasser-Gehalt wurde ein Claisen-Kolben mit so hoch angesetztem Gasabflußrohr verwendet, daß eine 10 cm lange anschließende Glasband-Spirale unter der Thermometer-Kugel Platz hatte. Die Korkstopfen waren paraffiniert, der Kolben zur Trocknung im Vakuum erhitzt. 100 g des zu untersuchenden Alkohols wurden in den im Metallspäne-Bad stehenden, mit absteigendem Kühler versehenen Kolben gebracht, und das unter Benzol geschnittene Natrium, ohne die schützende Flüssigkeits-Haut zu entfernen, zugegeben. Die Lösung wurde dann mit dem sorgfältig durch tagelanges Stehen über Pottasche, Chlorcalcium und zuletzt Phosphorpentoxyd gereinigten, stets frisch destillierten Ameisensäure-ester versetzt. Nach dem vollständigen Abdestillieren von Ester (soweit nicht verseift oder zersetzt) und Alkohol, zuletzt im Vakuum, wurden Äthylat und Formiat mit destilliertem Wasser gelöst und quantitativ in ein Bécherglas gespült. Die Flüssigkeit wurde, um den Alkohol zu entfernen, auf dem

Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft, und je nach dem zu erwartenden Wasser-Gehalt nach dem Lösen und Neutralisieren die Ameisensäure in der ganzen Menge oder in einem aliquoten Teil bestimmt. Bei sehr kleinem Wasser-Gehalt müssen des doch immer noch in Betracht kommenden Wasser-Gehalts des Esters wegen Parallel-Bestimmungen mit 2 verschiedenen Ester-Mengen gemacht werden.

a) Wasser-Bestimmung im Ameisensäure-ester und dem nach vorstehend beschriebnem Verfahren hergestellten Alkohol. (1 und 2 von derselben Darstellung.)

Mit 3 g Ester, 1 g Na, 100 g Alkohol gefunden: 1) 0.0382, 2) 0.0378, 3) 0.0406 g Wasser. Mit 9 g Ester, 1 g Na, 100 g Alkohol gefunden: 1) 0.0561, 2) 0.0544, 3) 0.0618 g. Die Differenz der Bestimmungen mit 9 und 3 g Ester ist gleich dem Wasser-Gehalt von 6 g Ester. Die Differenz von Gesamt-Wassergehalt und Ester-Wassergehalt ergibt den Wasser-Gehalt des Alkohols. Es waren also im Alkohol enthalten: 1) 0.0293, 2) 0.0295 3) 0.0300 % Wasser. Im Ester 1) 0.29, 2) 0.28, 3) 0.35 % Wasser.

b) Wasser-Bestimmung bei etwa 0.5 % Wasser enthaltendem Alkohol.

Alkohol mit 0.0438 % Wasser nach Zusatz von 1 g Wasser auf 300 ccm mit 1 g Na und 3 g Ester: Ber. 0.4604, gef. 0.461, 0.462 %.

c) Wasser-Bestimmung in käuflichem, absol. Alkohol ohne und mit Wasser-Zusatz.

Im absol. Alkohol mit 1 g Na und 3 g Ester gefunden 0.2484 % Wasser.

Nach Zusatz von 1 g Wasser auf 300 ccm Alkohol mit 2 g Na, 6 g Ester: Ber. 0.668, gef. 0.664 % Wasser.

Nach Zusatz von 5 g Wasser auf 300 ccm Alkohol mit 2 g Na, 6 g Ester: Ber. 2.322, gef. 2.386, 2.392 %.

II. Bei mehr als 3 % Wasser-Gehalt. Bei so großen Wasser-Mengen läßt sich die Bestimmung sehr vereinfachen, da dann die Löslichkeit des Natriumformiates in der Äthylat-Lösung keine Rolle mehr spielt. Sie beträgt bei 0° rund 0.041 g, bei 20° 0.105 g Natriumformiat in 100 ccm Alkohol. Äthylat-Lösung, was rund 0.018 bzw. 0.041 g Wasser entspricht. Man braucht also nur noch das nötige Natrium in einer gemessenen Menge des Alkohols zu lösen, frisch destillierten, reinen Ameisensäure-ester zuzusetzen und nach 2-stdg. Stehen durch einen Glasfiltertiegel abzusaugen, mit ganz wenig absol. Alkohol und absol. Äther nachzuwaschen und die Ameisensäure zu bestimmen, was in diesem Falle, wo kein Gemisch von Äthylat und Formiat vorliegt, natürlich auch schnell und bequem oxydimetrisch maßanalytisch geschehen kann. Bei über 4—5 % Wasser-Gehalt muß man, da sich die erforderliche Menge-Natrium nicht mehr löst, mit einer entsprechenden Menge absol. Alkohols von bekanntem Wasser-Gehalt verdünnen. Steht kein gereinigter Ameisensäure-ester zur Verfügung, kann man, wie bei der qualitativen Wasser-Probe statt des Esters ein wasser-freies Alkohol-Ester-Gemisch zugeben (hergestellt bei 0° aus gleichen Teilen Ester und Alkohol, in dem nur etwas mehr, als dem Gesamt-Wassergehalt entspricht, an Natrium gelöst wird). Natürlich enthält dies Gemisch etwas Natriumformiat gelöst. Deshalb läßt es sich bei genauen Bestimmungen sehr kleiner Wasser-Mengen nicht, bei etwas größeren nur bei Berücksichtigung des Formiat-Gehaltes verwenden.

a) Wasser-Gehalt in absol. Alkohol mit 3 % Wasser-Zusatz. Angewendet 50 g Alkohol, 3 g Na, 9 g Ester. Ameisensäure-Bestimmung in $\frac{1}{10}$ der Formiat-Lösung.

Ber. 3.248, gef. 3.256, 3.268 % Wasser.

b) Wasser-Bestimmung bei rund 8 % Wasser-Gehalt.

50 ccm des Alkohols, 50 ccm wasser-freier Alkohol, 10 g Na, 30 g Ester.

Ber. 8.298, gef. 8.290 % Wasser.

Die gasvolumetrische Bestimmung im Alkohol (Dr. B.).

Auf den seitlichen Hals eines Claisen-Kolbens ohne Gasabflußrohr wurde ein gut wirkender Rückflußkühler mit paraffinierten Korkstopfen aufgesetzt. Vom Kühler führt ein Gasableitungsrohr in eine pneumatische Wanne unter einen Meßzylinder. Im

geraden Hals des Kolbens stand eine spindelförmige, gerade anliegende, federnde Drahtspirale aus dünnem Messingdraht, deren engste Stelle etwa in der Mitte des Kolbens war. Sie diente zum Auffangen eines kurzen Reagensglases mit der genau abgewogenen Menge sorgfältig gereinigten Ameisensäure-esters, das zunächst mit der Mündung an einen passenden Korkstopfen mit Wachs geklebt wurde. Bis zum gleichmäßigen Sieden der Äthylat-Lösung bleibt der Kolben mit einem andern Stopfen verschlossen. Dann wird der Stopfen gewechselt. In der Regel werden nun im Maßzylinder einige Gasblasen aufsteigen. Der Ausgleich ist aber längst erfolgt, ehe die Befestigung des Reagensglases abschmilzt, das Glas von der Drahtspirale aufgefangen wird, und nun der Ester allmählich verdampft und durch Rückfluß aus dem Kühler in die Flüssigkeit gelangt. Hier wird er dann zum Teil verseift, zum andern Teil zu Kohlenoxyd zersetzt.

Angewandt wurden 100 g Alkohol, 5 g Na, 7.1140 g Ester. Aufgefangen wurden 480 ccm Kohlenoxyd (red. Vol.). Von 500 ccm (Zimmer-Temperatur) aus ameisensäure-ester-haltiger Lösung gleicher Konzentration entwickeltem Kohlenoxyd wurden nach besonderen Versuchen¹²⁾ durchschnittlich 0.199 g Ester mitgeführt. Der verwendete Ester selbst enthielt 0.0215 g Wasser. Unter Berücksichtigung dieser Korrekturen wurden gefunden: 1.275 g Wasser, ber. 1.2500 g. Bei größeren Wasser-Mengen als 2—3 % würden die anzuwendenden Ester- und Natrium-Mengen zu groß werden. Man müßte also auch hier eine kleinere Menge des zu untersuchenden Alkohols mit absol. Alkohol von bekanntem Wasser-Gehalt entsprechend verdünnen.

424. Endre Berner: Die vermeintliche Depolymerisation des Glykogens.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondhjem.]
(Eingegangen am 29. September 1930.)

Im Juni-Hefte dieser Berichte¹⁾ habe ich gezeigt, daß die von H. Vogel und A. Pictet²⁾, sowie von H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan³⁾ beschriebene Depolymerisation des Inulins nicht stattfindet, und daß man die beobachteten Phänomene völlig als einen physikalisch-chemischen Vorgang erklären kann. Das Inulin adsorbiert nämlich begierig Stoffe wie Alkohol, Glycerin, Glykol und Acetamid und wird dadurch leicht löslich in kaltem Wasser. Durch Analyse der vermuteten Depolymerisate wurde gezeigt, daß die adsorbierten Stoffe zusammen mit reinem Inulin quantitativ den beobachteten, verhältnismäßig großen Gefrierpunkts-Depressionen entsprachen.

In einer später erschienenen Abhandlung haben nun J. Reilly, H. Pringsheim und P. P. Donovan⁴⁾ Versuche mit Glykogen beschrieben, deren Deutung sie auf das Eintreten einer Depolymerisation dieses Kohlenhydrats zurückführen. Sie haben gefunden, daß Glykogen, in Acetamid gelöst, Gefrierpunkts-Depressionen hervorbringt, die mit Molekulargrößen nach unten bis zu $1 \times C_6H_{10}O_5$ übereinstimmen. Durch Fällern solcher Lösungen oder Lösungen des Glykogens in Formamid mit absol. Alkohol erhielten sie Präparate, die bei kryoskopischen Messungen in Wasser sofort nach der Darstellung niedrige Molekulargewichte zeigten. Durch Liegenlassen solcher Präparate an der Luft nahm die in Wasser hervorgerufene

¹²⁾ Absorption des Ester-Dampfes in 2 Waschflaschen mit amylalkohol. Natriumhydroxyd-Lösung. B. 60, 272 [1927].

¹⁾ B. 63, 1356 [1930].

²⁾ Helv. chim. Acta 11, 215 [1928]; B. 62, 2980 [1929].

³⁾ B. 62, 2378 [1929].

⁴⁾ B. 63, 1093 [1930].