

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 löslich<sup>34)</sup>, von den Formalen ( $n = 1$ ) löst sich das Dimethylformal in 3 Vol. Wasser<sup>35)</sup>, das Diäthyl-formal in 11 Vol. bei  $18^\circ$  und in 15 Vol. bei  $30^\circ$ <sup>36)</sup>. 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 angegebenen<sup>1)</sup>, 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. Smith<sup>2)</sup> allgemein als besonders wirksames

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

<sup>35)</sup> Malaguti, A. **32**, 58 [1839].

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

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

<sup>2)</sup> 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 <sup>3)</sup>	langsam Ausfrieren bei 14—15° (Keimkrystall)	16.7°	0.1°	—	—
M. L. E. O. de Visser <sup>4)</sup>	sehr langsam Ausfrieren (mehrere Tage und Wochen)	16.5976	0.0004	korr. (Wasserstoffthermometer)	—
M. L. E. O. de Visser <sup>5)</sup>	sehr langsam Ausfrieren	16.6713	0.0004	korr. (Normalhartglas-thermometer)	—
W. R. Bousfield u. Th. M. Lowry <sup>6)</sup>	Oxydation mit Kaliumpermanganat; fraktionierte Destillation und Ausfrieren	16.60	0.005	korr.	—
K. I. Orton, M. G. Edwards u. H. King <sup>7)</sup>	einmalige Destillation	16.51	—	—	—
J. Kendall u. P. M. Gross <sup>8)</sup>	Ausfrieren und fraktionierte Destillation	16.57	0.05	—	$2.4 \times 10^{-8}$ (25°)
K. Hess <sup>9)</sup>	Ausfrieren und fraktionierte Destillation (Hahn'scher Aufsatz <sup>17)</sup> )	16.65	0.02	korr.	$1.7-3.2 \times 10^{-8}$ (20°) <sup>18)</sup>
J. B. Conant u. T. H. Werner <sup>10)</sup>	Destillation und Ausfrieren	16.60	—	—	—
A. W. Hutchison u. G. C. Chandlee <sup>11)</sup>	Oxydation mit Chromtrioxyd; fraktionierte Destillation	16.55	—	—	—
N. F. Hall u. H. H. Voge <sup>12)</sup>	Fraktionierte Destillation	16.65	—	—	$1.05 \times 10^{-8}$
A. W. Davidson u. W. Chappel <sup>13)</sup>	Ausfrieren und fraktionierte Destillation	16.62	—	—	—
W. C. Eichelberger u. V. K. La Mer <sup>14)</sup>	Oxydation mit Chromtrioxyd, Triacetylborat; fraktionierte Destillation	16.60	0.01	korr.	$1.4 \times 10^{-8}$ (25°)
I. M. Kolthoff u. A. Willman <sup>15)</sup>	Oxydation mit Chromtrioxyd; Ausfrieren	16.62	0.005	korr.	$0.5-0.8 \times 10^{-8}$ (25°) <sup>19)</sup>
F. W. Wrigge u. W. Biltz <sup>16)</sup>	fraktionierte Destillation (Hahn'scher Aufsatz <sup>17)</sup> )	16.68	—	—	—
Landolt — Börnstein I, 370		16.6713 <sup>8)</sup>	—	—	—
Critical Tables I, 179		16.6	—	—	—
Tables annuelles X 2, 1010 [1935]		16.55	—	—	—

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

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 reinstes Präparat mit dem konstanten Schmelzpunkt von  $16.635^{\circ} \pm 0.002$  (korrig.) 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  $15.00^{\circ}$  und  $16.45^{\circ}$ ,
- die zweite fraktionierte Destillation (mit Spezialaufsatz) Präparate mit Schmp. zwischen  $16.45^{\circ}$  und  $16.59^{\circ}$ ,
- für das Ausfrieren Präparate mit Schmp. zwischen  $16.59^{\circ}$  und  $16.635^{\circ}$ .

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. korrig.
	ccm	%	
<b>I. Fraktionierte Destillation</b>			
Ausgangsmaterial: techn. Eisessig .....	2000	100	15.883
1. Vorlauf .....	300	15	14.998
2. Vorlauf .....	850	42.5	15.714
Restüberlauf .....	850	42.5	<b>16.512</b>
<b>II. Fraktionierte Destillation</b>			
Ausgangsmaterial: Restüberlauf von I.....	2000	100	16.462
1. Fraktion.....	800	40	16.215
2. Fraktion.....	1200	60	<b>16.584</b>
<b>Ausfrieren</b>			
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 <sup>21)</sup>	<b>16.635</b>

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 unreinigeren Fraktionen; bei entsprechender Weiterverwendung dieser Fraktionen läßt sich die Ausbeute beliebig steigern.

<sup>20)</sup> Alle Schmelzpunktsangaben korrig.!

<sup>21)</sup> 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  $-5^\circ$  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 Luftsabschluß und bei mäßigem Röhren in den Krystallbrei getauchte Präzisionsthermometer (in  $0.005^\circ$  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 ( $49.5 \text{ cal/g}$ ) und der spezif. Wärme ( $0.46$ ) des Eisessigs ergibt sich, daß bei einer Unterkühlung von  $15^\circ$  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 Schlitte verbunden sind, auf deren Qualität größter Wert gelegt werden muß. Die Schlitte 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 Schließverbindungen!). Heizung und Kühlung werden so reguliert, daß 1—2 Tropfen je Sekunde überdestillieren bei einem ungefähr 30-fachen steten Rücklauf. Ein Siedepunkts-thermometer 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 Vorsichtsmaßregeln 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 hygrokopisch. Durch nur kurze Berührung mit der Außenluft erleiden die besten Präparate eine erhebliche Qualitätsverminderung. Daher können Präparate von der Qualität Schmp.  $\geq 16.59^\circ$  nicht umgegossen werden, sondern müssen mit einer Gummiballvorrichtung und trockner Luft ( $\text{CaCl}_2$ ) übergedrückt werden. Auf sorgsame Entfernung der Wasserhüütchen auf der Oberfläche der benutzten Gefäße durch Befächeln mit der leuchtenden Flamme ist weiterhin zu achten. Zur Kennzeichnung der hygrokopischen Empfindlichkeit mögen folgende Beobachtungen dienen:

Qualitätsverminderung durch einmaliges Umgießen einer Meßprobe:

$$\begin{aligned} \text{von } 16.619^\circ \text{ auf } 16.578^\circ; \quad \Delta T = 0.041^\circ \\ \text{von } 16.142^\circ \text{ auf } 16.108^\circ; \quad \Delta T = 0.034^\circ. \end{aligned}$$

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

$$\text{von } 16.635^\circ \text{ auf } 16.604^\circ; \quad \Delta T = 0.031^\circ.$$

Beim Gebrauch von reinem wasserfreiem 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 Bestimmungen<sup>22)</sup> an zu:

$$\text{Schmelzpunkt von Eisessig (reinst)} = 16.635^\circ \pm 0.002.$$

---

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

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

Wie wir kürzlich mitteilten<sup>1)</sup>, 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

<sup>22)</sup> B. **63**, 518 [1930].

<sup>1)</sup> Hilpert u. Peters, B. **70**, 113; II. Mitteil. **70**, 514 [1937].