

aus der Glocke außerordentlich schnell das Wasser verliert. Schon nach 10 Minuten betrug der Wassergehalt des Linoxyns 1,8% und nach 2 Stunden hatte es das ursprüngliche Gewicht erreicht. Somit kann das Linoxyn (bei Zimmertemperatur) tatsächlich etwa 15% Wasser aufnehmen. Es besteht immer ein Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Linoxyn, welches sich in dünnen Schichten sehr schnell einstellt. Da das Wasser sich in außerordentlich feiner Verteilung befindet, so muß es verseifend auf das Linoxyn einwirken. Je dünner der Film ist und je feuchter die Luft, desto schneller wird die Verseifung vor sich gehen. An und für sich hat der Trockenvorgang mit der Verseifung und der damit verbundenen Säurezahlerhöhung nichts zu tun. Die von Eibner⁸⁾ gefundenen sehr hohen Säurezahlen eines Leinölfilms können keinesfalls maßgebend für den Trockenvorgang des Leinöls sein. Nur unter bestimmten Bedingungen können die Säurezahlen so hoch werden. So stieg z. B. die Säurezahl eines Linoxyns, welches 2 Jahre lang in einer Glasflasche aufbewahrt wurde, von 33 auf 44. Die Säurezahl eines anderen etwa 3 Monate alten Stückes Linoxyn betrug nur 10. Zum Teil wird die Erhöhung der Säurezahl durch Bildung von Säuren mit niedrigem Molekulargewicht verursacht.

Zusammenfassung:

- Der Trockenvorgang des Leinöls besteht aus einem chemischen Prozeß (Oxydation) und aus einem kolloiden Prozeß (Gelatinierung).
- Die Gelatinierung wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt.
- Die Oxydation der Leinölfettsäuren verläuft schneller als diejenige des Leinöls.
- Die Oxydation des Leinöls wird durch Zusatz von Linol- oder Linolensäure beschleunigt.
- Die Ölsäure beschleunigt den Gelatinierungsvorgang des Leinöls.
- Es wurde, übereinstimmend mit der Angabe von Treumann, gefunden, daß das Linoxyn bis zu 15% Wasser aufnehmen kann.

[A. 124.]

Über die Säuren des Urans, Wolframs und Molybdäns.

Von GUSTAV F. HÜTTIG, Clausthal.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung Hamburg am 9. Juni 1922 in der Fachgruppe für anorg. Chemie.

(Eingeeg. 13./6. 1922)

Die Trioxyde des Urans, Wolframs und Molybdäns vermögen durch Anlagerung von Wasser Hydrate zu bilden. Diese Hydrate sind feste Stoffe mit verhältnismäßig geringer Wasserlöslichkeit und einem ausgesprochenen Säurecharakter; die von diesen Säuren abgeleiteten Salze bilden die große Gruppe der Uranate, Wolframate und Molybdate.

Die in der Literatur angegebenen Hydrate des Uran-, Wolfram- und Molybdäntrioxys sind sehr zahlreich. Als Hydrate des Urantrioxys sind beschrieben: $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hingegen nicht die den beständigsten Uranaten zugrunde liegende Pyouransäure $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7 = 2\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Als Hydrate des Wolframtrioxys sind angegeben: $2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Pyrowolframsäure), $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gelbe Wolframsäure), $4\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Metaluteowolframsäure), $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (weiße Wolframsäure), $4\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Metawolframsäure), $2\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie eine große Anzahl von Wolframsäuren mit variablem oder unbestimmtem Wassergehalt, zu denen auch die Parawolframsäuren $12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$ und die kolloidalen Modifikationen zu zählen sind. Als Hydrate des Molybdäntrioxys sind beschrieben $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie kolloidales Molybdäntrioxyhydrat. Feste Hydrate des hier wegen der chemischen Ähnlichkeit interessierenden Chromtrioxys sind nicht bekannt.

Eine systematische Untersuchung darüber, welche von diesen Hydraten wirklich stabile Verbindungen sind, ob die bisherigen Literaturangaben keine Lücken aufweisen, unter welchen Bedingungen die einzelnen Hydrate existenzfähig sind, und wie die Angaben über den variablen Wassergehalt mit den stöchiometrischen Forderungen vereinbar sind, ist bisher nicht erfolgt; ebenso sind — ganz im Gegensatz zu den thermochemisch wohl untersuchten Säuren, des Schwefels, Selens und Tellurs, die im periodischen System die Seitenkolonne zu unseren Elementen bilden — die Bildungswärmen dieser Säuren nicht bekannt.

Ich will nun über diejenigen gemeinschaftlich mit E. v. Schroeder und B. Kurre von mir im chemischen Institut der Bergakademie Clausthal ausgeführten Untersuchungen kurz berichten, die sich mit der Beantwortung dieser Fragen befassen¹⁾. Diese Untersuchungen sind durch eine von W. Biltz ins Werk gesetzte Arbeit über die Beständigkeitssgebiete der Uranoxyde angeregt worden.

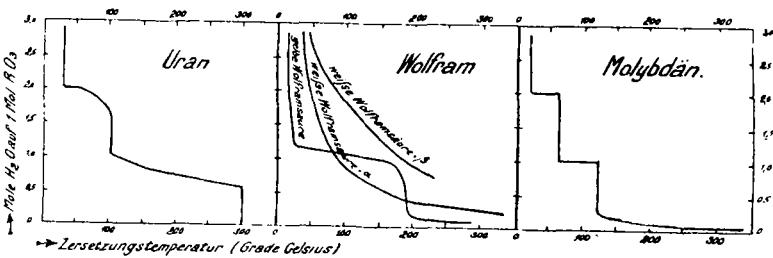
Es wurden zunächst möglichst wasserreiche Hydrate als Ausgangspräparate dargestellt. Das analysierte und eingewogene Präparat wurde jedesmal dann noch mit einer gemessenen überschüssigen

⁸⁾ Eibner, Zum Trockenvorgang fetter Öle. Farbenzeitung, Jahrg. 26, S. 881.

¹⁾ Das vollständige experimentelle Material wird in der Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. bekanntgegeben. Bisher ist erschienen: „Über die Hydrate des Urantetroxys und Urantrioxys“, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., 121, 243, [1922]; „Über die Hydrate des Wolframtrioxys“, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 122, 44 [1922].

Menge Wasser versetzt und stand unter zeitweiligen Umschütteln mehrere Tage. Dann wurde dieses in einem kleinen, gewogenen Glaskröhrchen oder Quarzrohr aufbewahrt und mit einem luftdichten Glashahn abgeschlossene Präparat durch Öffnen dieses Hahnes mit einem ungefähr 1 Liter fassenden, evakuierter, dem Inhalt nach genau ausgemessenen Raum in Verbindung gebracht; dann wurde die Temperatur des Präparates langsam gesteigert, bis der manometrisch gemessene Wasserdampfdruck auf 15 mm (Quecksilber) stieg. Hierauf wurde durch Feststellung der Gewichtsabnahme oder durch Messung der abgegebenen Wassermenge der in dem Präparat verbliebene Wassergehalt bestimmt und dementsprechend die stöchiometrische Zusammensetzung berechnet. Dann wurde die Substanz im Vakuum neu erwärmt und wieder die Temperatur festgestellt, bei der der Wasserdampfdruck von 15 mm erreicht war. Auf diese Weise kann man für jedes an das Trioxyd gebundene Wasser bestimmen, bei welcher Zersetzungstemperatur es unter dem stets gleichen Wasserdampfdruck abgegeben wird. Dadurch, daß jede stöchiometrische chemische Verbindung unter solchen Umständen durch eine bestimmte Zersetzungstemperatur gekennzeichnet ist, kann man an dem Auftreten eines Temperaturfixpunktes das Auftreten einer chemischen Verbindung erkennen. Die Zusammensetzung der chemischen Verbindung ergibt sich unmittelbar aus der Feststellung des Wassergehaltes in der eben beschriebenen Weise. Sehr anschaulich lassen sich die Ergebnisse durch ein Diagramm darstellen, wenn man den jeweiligen Wassergehalt der Verbindung (Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol Trioxyd) etwa auf der Ordinatenachse und die zugehörige Zersetzungstemperatur (bei dem konstanten Wasserdampfdruck von 15 mm) auf der Abszissenachse aufträgt.

Die einzelnen Trioxydhydrate sind dann in der Weise gekennzeichnet, wie es die Figur zeigt:



Der Abbau der Urantrioxydhydrate wurde so eingeleitet, daß eine bekannte Menge von sehr reinem Urantrioxyd mit einer bekannten Menge überschüssigen Wassers versetzt wurde. Bei dem Abbau bekam man erst dann von den Werten des reinen Wassers merklich abweichende Drucktemperaturwerte, wenn der Wassergehalt entsprechend einer Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unterschritten wurde. Von da ab wird das erste halbe Mol allmählich abgegeben, wenn man die Temperatur bis 100° steigert; das zweite halbe Mol wird dann auf einmal scharf bei 100° abgespalten; das dritte halbe Mol wird während des Temperaturanstieges von 100° auf 300° wieder allmählich abgegeben, während das vierte halbe Mol scharf bei 300° abgegeben wird. Aus dem Diagramm entnimmt man, daß es folgende stabile Hydrate des UO_3 gibt: $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; diese letztere Verbindung hat sich noch ausgeprägter bei einem Abbau der Uranperoxyhydrate ergeben. Eine sichere Entscheidung über Existenz oder Nichtexistenz der Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kann nicht erfolgen.

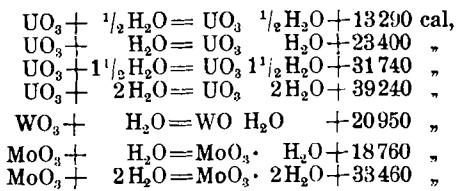
Bei den Wolframtrioxydhydraten fallen die Ergebnisse verschieden aus, je nachdem, ob man von der gelben oder von der weißen Wolframsäure ausgeht. Die weiße Wolframsäure zeigt während ihres ganzen Abbaues keine Merkmale einer den stöchiometrischen Gesetzen unterliegenden chemischen Verbindung; wir müssen sie als typische Adsorptionsverbindung ansprechen. Im Einklang damit steht auch die Tatsache, daß die Festigkeit, mit der sie das Wasser bindet, abhängig ist von dem Dispersitätsgrad der betreffenden Säure. Die als weiße Wolframsäure = α bezeichnete Säure ist weniger feinkörnig als die als weiße Wolframsäure = β bezeichnete Säure; die Filtration der letzteren ist selbst durch Membranfilter schwierig; sie hat eine starke Neigung, sich im Verlauf des Abbaues gelb zu färben. — Im Gegensatz zu der weißen Wolframsäure zeigt die gelbe Wolframsäure deutlich das Auftreten einer chemischen Verbindung $\text{WO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Die bei dieser Säure auftretenden Zersetzungswerte sind streng reproduzierbar, was auch daraus hervorgeht, daß die in dieser Kurve sich zwangsläufig ergänzenden Punkte von zwei verschiedenen unter etwas veränderten Umständen erfolgten Versuchsreihen herrühren. Nur bei einem Wassergehalt unterhalb 0,25 Molen H_2O und wohl auch oberhalb 1 Mol H_2O auf 1 Mol WO_3 zeigt auch die gelbe Wolframsäure den Charakter einer Adsorptionsverbindung. Ich bin der Ansicht, daß hier ein doppeltes Überschreiten der Existenzgebiete einer Adsorptionsverbindung mit dem Existenzgebiete einer rein chemischen Verbindung vorliegt. Als einzige feste, stabile, echte chemische Verbindung besteht demnach bei dem Wolframtrioxyd das $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Zersetzungstemperatur etwa 187° bei $p\text{H}_2\text{O} = 14\text{ mm}$), hingegen konnte nirgends ein Anhaltspunkt über die stabile Existenz des in der Literatur als nach stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzten angegebenen $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden.

Als Ausgangsprodukt für den Abbau der Molybdäntrioxydhydrate wurde dasjenige benutzt, das sich nach mehrmonatlichem Stehen einer salpetersauren Ammoniummolybdatlösung aus dieser ausscheidet. Man sieht hier scharf wie an einem Schulbeispiel das Auftreten der Verbindungen $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zersetzungstemperatur = 61° bei $p\text{H}_2\text{O} = 19$ mm) und $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Zersetzungstemperatur = 120° bei $p\text{H}_2\text{O} = 17$ mm). Aber auch hier wird der letzte Wassergehalt (unterhalb 0,3 Molen H_2O auf 1 Mol MoO_3) nach Art einer Adsorptionsverbindung festgehalten.

Auch die Hydrate des Chromtrioxyds wurden mit unseren experimentellen Methoden untersucht, ohne daß aber hierbei — in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur — überhaupt zu irgendwelchen festen stabilen Hydraten zu gelangen war.

Da es sich bei allen diesen Untersuchungen um ein systematisches Absuchen der Existenzgebiete handelt, ist die Annahme gerechtfertigt, daß es andere freie, feste, stabile Hydrate der Trioxyde des Urans, Wolframs, Molybdäns und Chroms als die eben mitgeteilten nicht gibt. Durch die Feststellung der Existenzgebiete der einzelnen Hydrate sind auch die Affinitäten dieser Verbindungen gegeben; sie sind bei konstantem Druck proportional den Zersetzungstemperaturen, also unmittelbar aus unserem Diagramm ablesbar.

Insoweit sich die Abbaureaktionen unmittelbar den thermodynamischen Gesetzen fügen, ist auf Grund der Nernstischen Näherungsformel auch die Berechnung der Bildungswärmen der einzelnen Hydrate möglich. Es berechnet sich auf dieser Grundlage:



[A. 140.]

werden soll, so wäre es doch erwünscht, wenn Auerbach-Rieß ihren Standpunkt zu dem von mir auf Seite 232 vorletzter Absatz, angezogenen Vergleich, gegründete (gekupierte) Gemüsekonserven treffend, präzisieren wollten, der mir gut genug erscheint, um hier erörtert zu werden.

[A. 157.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Dr. F. v. Soxleth, Prof. der Agrikulturchemie an der Technischen Hochschule München, feierte am 20. Juli sein fünfzigjähriges Doktorjubiläum.

Ehrungen: Fabrikant L. Grötzingen, Gründer und langjähriger Mitinhaber der Süddeutschen Öl- und Melanolwerke G. m. b. H., Freiburg i. Br., wurde auf Grund seiner Verdienste um die Förderung der Wissenschaft zum Dr. phil. h. c. der Universität Freiburg ernannt; G. E. Junius, Direktor der Dr. C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen/Ruhr, ist in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung der Nebenproduktenkokerei und des Koksofenbaues von der Technischen Hochschule Karlsruhe die Würde eines Dr.-Ing. E. h., Geh. Rat Dr. phil. Dr. med. h. c. Willstätter, München, ist die Würde eines Dr.-Ing. E. h. von der Technischen Hochschule Darmstadt verliehen worden.

Die Professoren der Physik Dr. H. K. Onnes an der Universität Leiden, Dr. H. Zeemann an der Universität Amsterdam und Dr. N. Bohr an der Universität Kopenhagen wurden zu korrespondierenden Mitgliedern der physikalisch-mathematischen Klasse der Preußischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Es wurden berufen: Dr. H. Hamburger auf die bisher von Prof. Schur innegehabte außerordentliche Professor für Mathematik an der Universität Berlin; Dr. H. Meerwein, a. o. Prof. in Bonn, auf den durch die Emeritierung des Geh. Reg.-Rats H. Klinger erledigten Lehrstuhl der Chemie an der Universität Königsberg; Dr. C. Siegel, Privatdozent an der Universität Göttingen, auf das Ordinariat der Mathematik an der Universität Frankfurt a. M. als Nachfolger von Prof. A. Schönflies; Dr. H. Schröder, o. Prof. an der Universität Kiel, zum Nachfolger Prof. Tischlers auf den Lehrstuhl der Botanik an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Hohenheim; Dr. O. Tornau, als o. Prof. zum Nachfolger von Prof. v. Seelhorst auf den Lehrstuhl für landwirtschaftliche Pflanzenproduktionslehre sowie zur Leitung des landwirtschaftlichen Versuchsfeldes an der Universität Göttingen.

Gestorben sind: Chemiker F. Kuhrt zu Brake am 15. Juni im 59. Lebensjahr. — Geh.-R. R. Prof. Dr. H. Rubens, Direktor des Physikalischen Instituts an der Universität Berlin, am 18. 6. im 58. Lebensjahr. — Dr. K. Schaefer, Prof. der Chemie u. Abteilungsvorstand am chemischen Laboratorium an der Universität Leipzig, am 17. Juli im 48. Lebensjahr. — Dr. F. Streintz, o. Prof. der Physik an der Technischen Hochschule Graz und Privatdozent an der Universität, im 66. Lebensjahr.

Verein deutscher Chemiker.

Aus den Bezirksvereinen.

Bezirksverein Württemberg. Sitzung am 16. 6. Vors.: Dr. Sieber. Der Vorsitzende berichtete zunächst über den Verlauf der Hauptversammlung und erteilte sodann das Wort Herrn Prof. Dr. Sauer zu einem Vortrag über „Das Polarisationsmikroskop in seiner Bedeutung für wissenschaftliche und angewandte Chemie“.

In der Einleitung wies der Vortr. auf die ja allgemeine Verwendung des gewöhnlichen Mikroskopes auch in der Chemie hin, hob aber den grundlegenden Unterschied zwischen diesem und dem Polarisationsmikroskop hervor. Während das gewöhnliche Mikroskop nur Vorhandenes größer zeigt, deckt das Polarisationsmikroskop die bei gewöhnlicher Vergrößerung unsichtbare Struktur und damit meist auch chemische Unterschiede in kristallisierten Gemischen natürlicher oder künstlicher Bildung auf. An einem Beispiel zeigte der Vortr., daß ein Kristall, der unter dem gewöhnlichen Mikroskop durchaus einheitlich aussah, sich unter dem Polarisationsmikroskop sofort sowohl strukturell als auch chemisch uneinheitlich erwies, ein Grund für nicht aufgeklärte Analysenunterschiede bei scheinbar identischem Ausgangsmaterial. An einigen projizierten Granitdünnschliffen zeigte Prof. Sauer den mühseligen Nachweis von Zirkon- und Titanverbindungen, sowie die optischen Veränderungen, durch die sich ein Gehalt an radioaktiver Substanz verrät. Durch die weite Verbreitung des Granites, damit des Zirkons und der radioaktiven Substanz ist es erklärtlich, daß überall im Grundwasser Emanation nachweisbar ist, da die meisten Sedimente aus der Zerstörung von Graniten und graniähnlichem Gestein hervorgegangen sind und es demgemäß wiederum mikroskopisch-optisch unschwer gelingt, Zirkon als Bestandteil des Sedimentes und Träger der radioaktiven Substanz nachzuweisen. Sehr interessant war es, wie der Vortr. an Hand der gezeigten Dünnschliffe mittels des Polarisationsmikroskops die Entscheidung und die weiteren Schicksale der verschiedenen Gesteinsarten erläuterte. Eine Reihe prächtiger und anschaulicher Dünnschliffprojektionen im gewöhnlichen und polarisierten Licht beschloß den Vortrag.

Die zahlreich erschienenen Zuhörer waren mit der Forderung des Redners einig, daß zur Ausbildung des Chemikers auch das Vertrautsein mit dem Polarisationsmikroskop gehöre.

[V. 26.]