

nur chemisch ganz reines Quecksilber. Auch prüfte ich die Platineinschmelzungen und das Röhrenmaterial auf etwaige Verunreinigungen. Die Analyse des Wandbeschlags nach längerem Betrieb der Röhre ergab außer Platin und Quecksilber eine Anzahl anderer Elemente, von denen einstweilen nur soviel gesagt sein soll, daß sich darunter spurenweise auch Gold befindet. Das Auftreten röhrenfremder Elemente ist übrigens bereits nach kurzem Betrieb der Röhre durch spektralanalytische Vergleichsaufnahmen festzustellen. Die damaligen und neueren Resultate habe ich, teils weil ich eine unabgeschlossene Arbeit nicht veröffentlichen wollte, teils aus vaterländischem Interesse nicht publiziert. Ich habe aber meine Ergebnisse in mehreren Patentanmeldungen (G. 56 485 IV/12h und G. 58 940/21g19) niedergelegt. Die Patentanmeldung G. 58 940/21g19 wurde laut Beschuß des Reichspatentamts am 3. April 1924 im Patentanzeiger veröffentlicht. Ich überlasse es der Fachwelt, darüber zu urteilen, inwieweit die Arbeiten M i e t h e s und S t a m m r e i c h s mit den meinigen übereinstimmen.

Viel wichtiger als die Frage der Priorität scheint mir indes die für die deutsche Wissenschaft und Industrie sich ergebende Zukunftsaufgabe zu sein: alle Kräfte anzuspannen, um zu einem wirtschaftlichen Resultat zu kommen, einem Resultat von einer Tragweite, wie sie die Welt heute noch nicht ahnt.

[A. 189.]

Über ein Vorkommen von Uranpecherz in Bayern¹⁾.

Von Prof. Dr. F. HENRICH.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.
(Eingeg. 12.8. 1924.)

Bekanntlich zeigen die Wässer und Gesteine Bayerns in den Granitgebieten oft erhebliche, zum Teil starke Radioaktivität. Alles weist darauf hin, daß sie von Uranverbindungen stammt. Das verbreitetste Uranerz, die Pechblende, wurde in den geologisch verwandten Gebieten Sachsens und Böhmens schon längst in größeren Mengen gefördert, in Bayern hatte man sie bisher mit Sicherheit noch nicht auffinden können. Noch 1911 sagt L. v. A m m o n in einem Aufsatz „Über radioaktive Substanzen in Bayern“²⁾: „Für Bayern ist der sichere Nachweis ihres Auftretens leider noch nicht erbracht“. Dem Unterzeichneten sind mehrmals kleine Mineralstücke mit schwarzen Einschlüssen vorgelegt worden, die als Pechblende angesprochen wurden. Sie erwiesen sich aber weder chemisch noch mineralogisch als solche. Vor einiger Zeit wurden mir vom Kustos der mineralogischen Sammlung des bayerischen Staates Dr. M i e l e i n e r, eine geringe Menge von granitischem Mineral zugesandt, das kleine Einschlüsse eines schwarzen Minerals von muscheligem Bruch enthielt. Um diese Einsprengungen befand sich ein feiner gelber Überzug, der Rutherfordin hätte sein können. Dies und wenige andere, inzwischen verlorengegangene Stücke, waren von Dipl.-Ing. A. S c h o l z aus Regensburg am Barbara-Stollen des Wölsenerbergs aufgefunden und als Uranpecherz angesprochen worden. Es war aber der Nachweis chemisch wie mineralogisch noch zu erbringen. Die zur Verfügung stehende, aus dem Granit ausgebrochene Mineralmenge war sehr gering und von Gesteinsteilchen nicht völlig zu trennen. Gepulvert betrug sie 1,1 g.

¹⁾ XI. Mitteilung zur Kenntnis der Wässer und Gesteine Bayerns (im Auftrag einer ministeriell eingesetzten Kommission ausgeführt). X. Mitt. in „Nutzbare Mineralien, Gesteine und Erden in Bayern“, 1923, S. 173.

²⁾ Geognostische Jahreshefte 23, 191.

Diese Mineralmenge wurde zunächst mit mäßig konzentrierter Salpetersäure ausgezogen, wobei die Hauptmenge mit gelber Farbe in Lösung ging. Es blieb ein Rückstand von 0,15 g, der zunächst nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure durch die Ätzprobe auf Flußspat geprüft wurde. Nachdem diese Probe ein negatives Resultat ergeben hatte, wurde Flußsäure zugegeben und eingedampft, um eventuell vorhandene Kieselsäure zu entfernen. Nach dem Abrauchen der Schwefelsäure wurde dann der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht. unlöslich war eine geringe Menge Material, die sich als Bariumsulfat erwies. Die salzsaure Lösung schied beim Eindampfen Kristalle ab, die Chlorblei waren. Im Filtrat waren noch Spuren von Lithium spektralanalytisch nachweisbar, von dem es unbestimmt ist, woher es stammt.

Die gelbe Lösung in Salpetersäure wurde mehrmals mit Salzsäure eingedampft, um eventuell noch vorhandene Kieselsäure unlöslich zu machen, dann mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und nun auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung wurden eingedampft, bis die Lösung noch schwach sauer war, und Uran und noch vorhandenes Eisen in der üblichen Weise getrennt. Der quantitativ abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag von Ammoniumurarat wurde verascht und im Sauerstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz gebrannt. Es hinterblieben 0,0559 g U₃O₈, die alle Reaktionen des Urans zeigten. Daneben wurden noch 0,0126 g Fe₂O₃ isoliert. Das U₃O₈ war sehr stark radioaktiv: 0,5 g zerstreuten auf 2 qcm, in sehr dünner Schicht verteilt, in einem Elektroskop von der Kapazität 8,9 cm in 60' 7277 Volt.

Um das Verhältnis von Radium zu Uran zu bestimmen, wurden 50 ccm obiger Uranlösung in einen Rundkolben gegeben mit reichlich Salzsäure, die über Chlorbarium destilliert war, versetzt und das Ganze nach dem Auskochen (zur Entfernung der Emanation) einen Monat lang stehengelassen. Dann wurde die neugebildete Emanation wieder ausgekocht, in ein S c h m i d t s c h e s Elektroskop gebracht und der Emanationsgehalt aus dem Voltabfall bestimmt. Er wurde verglichen mit dem, den eine Radiumnormallösung der Reichsanstalt im gleichen Elektroskop erzeugt. Aus den beiden Werten berechnete sich, daß das Verhältnis von Ra : U in der Mineralprobe dem Zerfallsgleichgewicht beider entspricht. Es ist damit der Nachweis von Uranpecherz in Bayern mit aller Sicherheit erbracht.

Geh. Rat Prof. Dr. L e n k danke ich auch an dieser Stelle bestens für mineralogische Beratung.

Mit Mitteln, die mir aus dem J a p a n a u s s c h u ß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft gewährt wurden, konnte ich Ergänzungen der Apparate für die Untersuchung auf Radioaktivität ausführen lassen. Auch an dieser Stelle sei bestens für die Gewährung dieser Mittel gedankt.

[A. 188.]

Über die Wärmeersetzung einiger reiner Metallacetate.

Von WALTER KRÖNIG.

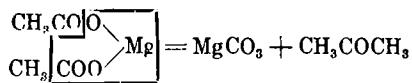
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
Mülheim (Ruhr).
(Eingeg. 12.5. 1924.)

Bei den Arbeiten im hiesigen Institut über Synthol¹⁾ hatte sich die Frage erhoben, ob es nicht möglich sein sollte, die bei jenem Prozeß sich bildenden Säuren, unter denen sich Essigsäure in großer Menge findet, durch Zusatz irgendeines Metalloxyds oder -carbonats zum Kon-

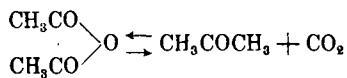
¹⁾ B. 56, 2431 [1923]; Brennstoffch. 4, 277 [1923].

takt sofort nach ihrer Entstehung in Ketone zu verwandeln. Die in der Literatur²⁾ angeführten Arbeiten über die Wärmezersetzung von Metallacetaten sind aus so verschiedenen Gesichtspunkten unternommen worden, daß durch Vergleich der Ergebnisse nicht die Frage beantwortet werden konnte, welches Zusatzmetall für den vorliegenden Zweck am günstigsten sein würde. Deshalb wurde auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Fischer eine systematische Untersuchung über das Verhalten einiger reiner Metallacetate bei der trockenen Destillation ausgeführt. Die Ergebnisse sind vielleicht nicht ganz uninteressant, einsteils deshalb, weil sie eine Parallelie der Untersuchungen K. A. Hoffmanns über die Zersetzung von Formiaten darstellen, anderseits weil sie auf Gesetzmäßigkeiten hinweisen, die den betrachteten Vorgang zu beherrschen scheinen.

Das wichtigste theoretische Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist eine Deutung des Reaktionsverlaufes bei der Pyrolyse von Acetaten. Den experimentellen Anstoß zu einer Revision der üblichen Auffassung über die Acetonbildung aus Acetaten gaben die Beobachtungen, die bei der Zersetzung des Magnesiumacetats gesammelt wurden. Dieses Salz hinterläßt als Rückstand fast reines Oxyd, und die Kohlensäure findet sich im Gas. Nach der üblichen Formulierung:

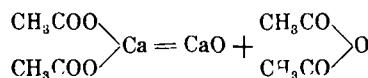


müßte man annehmen, daß das Auftreten der Kohlensäure im Gas auf den thermischen Zerfall des Magnesiumcarbonats zurückzuführen ist. Dieser Erklärung steht aber die Tatsache gegenüber, daß die Hauptgasentwicklung schon bei 360° ihr Ende erreicht hat, während nach den Untersuchungen von Brill³⁾ das Magnesiumcarbonat seine Kohlensäure in erheblichem Maße erst von 450° an verliert. Aus dieser Beobachtung am Magnesiumacetat, die auch noch durch das Verhalten anderer Metallacetate bestätigt wurde, ist es wohl berechtigt zu schließen, daß die übliche einfache Formulierung des Reaktionsverlaufes nicht in vollem Umfange den Tatsachen gerecht wird. Man könnte sich nun vielleicht, um Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch herzustellen, den Anschauungen Bambergers⁴⁾ anschließen. In einer Studie über die katalytische Zersetzung des Essigsäureanhydrids kam er zu der Anschauung, daß organische Salze, wie z. B. das Calciumacetat, beim Erhitzen zunächst in Baseanhydrid und Säureanhydrid dissoziieren und daher aus Calciumacetat Kalk und Essigsäureanhydrid erzeugt werden, daß aber letzteres, vielleicht durch die Gegenwart des Kalkes in beschleunigtem Maße, bei der hohen Temperatur seiner Entstehung in Kohlensäure und Aceton zerfällt. Und tatsächlich konnte B a m b e r g e r zur Stützung seiner Theorie nachweisen, daß Essigsäureanhydrid beim Erhitzen im Bombenrohr auf 300° geringe Mengen Aceton liefert. Auf Grund seiner Versuche hält er den Anhydridzerfall für umkehrbar:

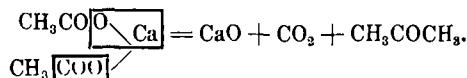


und erklärt hierdurch die Geringfügigkeit seiner Acetonausbeuten. Auch ließe sich die Umkehrbarkeit der Gleichung aufrechterhalten für die Pyrolyse der Salze, da ja z. B. beim Calciumacetat der eine Reaktionsteilnehmer,

die Kohlensäure, sofort nach ihrem Entstehen an den Kalk gebunden wird. Dahingegen ist diese Rechtfertigung der Umkehrbarkeit der Gleichung nicht mehr beizubehalten in den Ergebnissen der Zersetzung des Magnesiumacetats. Denn hier wird die Kohlensäure nicht durch die Metallbase aus dem System entfernt, und trotzdem eine beträchtliche Acetonausbeute erhalten. Wird also so die Formulierung des Anhydridzerfalls nicht allen Tatsachen gerecht, so bietet auch die Theorie der Pyrolyse der Metallacetate der Kritik Angriffsflächen. Wenn gemäß der Gleichung:



Essigsäureanhydrid intermediär gebildet wird, so liegt die Annahme nahe, daß durch Einblasen von Wasserdampf in das sich zersetzende Acetat das Zwischenprodukt, also das Anhydrid, hydrolysiert wird, und dementsprechend im Destillat Essigsäure auftritt. Das ist aber nicht der Fall. Denn, abgesehen davon, daß in der Technik manchmal während der Erhitzung Wasserdampf eingeblasen wird, ohne daß dadurch die Acetonausbeute leidet, ist von Drewsen⁵⁾ gezeigt worden, daß beim Einleiten von überhitztem Dampf in ein Gemisch aus Natriumacetat und magnesiumoxydhaltigem Kalk Aceton in einer Ausbeute von 95 % der Theorie entsteht. So sehr sich also auch das chemische Empfinden gegen die Annahme einer komplizierten Reaktion sträubt, und so sehr man auch gewohnt ist, an die Existenz von Zwischenprodukten zu glauben, so gibt doch die Gleichung, die den Zerfall des Acetats in drei Teile formuliert, die Tatsachen am besten wieder:



Die freiwerdende Kohlensäure wird dann nach Maßgabe der Basizität des Metalloxyds an dieses gebunden oder entweicht gasförmig. Diese Auffassung des Reaktionsverlaufes dürfte wohl allen bisher bekannten Vorgängen in der thermischen Zersetzung der Metallacetate genügen tun.

Versuchsanordnung.

Die Pyrolyse der Metallacetate wurde im 50-g-Aluminiumschwelapparat mit eingebauter Dampfüberhitzung nach F. Fischer und H. Schrader⁶⁾ durchgeführt. Auch bei diesen Versuchen traten die beiden Hauptvorteile des Apparates, nämlich Vermeidung jeglicher Überhitzung der Substanz und Möglichkeit genauerer Temperaturregulierung, besonders in den Vordergrund. Im übrigen war die Versuchsanordnung sehr ähnlich derjenigen, die in der Arbeit „Über die Bildung und den Zerfall von Calciumformiat“ von F. Fischer, H. Tropsch und A. Schellenberg⁷⁾ benutzt worden war. An das Ableitungsrohr des Schwellapparates, durch dessen Deckel ein dünnes Messingrohr geführt war, schloß sich eine mit Eiskochsalzgemisch gekühlte Vorlage. Über das Ableitungsrohr des Schwellapparates und das Ansatzrohr der Vorlage war ein von Wasser durchflossener Kühler geschoben. Die gasförmigen Destillationsprodukte wurden aus der Vorlage durch ein Glasrohr in eine mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllte Mariottesche Flasche übergeführt, deren Ausfluß so eingestellt war, daß das Gas, ohne einen Druck überwinden zu müssen, in den Gasometer übertragen konnte. Vor dem Beginn der Erhitzung wurde durch das

²⁾ Literaturzusammenstellung wird in Abhandlung Kohle veröffentlicht.

³⁾ Z. anorg. Ch. 45, 282 [1905].

⁴⁾ B. 43, 3517 [1910].

⁵⁾ A. P. 1385 866; C. 1921, IV, 911.

⁶⁾ Abh. Kohle 5, 65 [1920]; Brennstoffch. 2, 182 [1921].

⁷⁾ Abh. Kohle 6, 341 [1921].

Messingrohr im Schmelzapparat Stickstoff eingeleitet und so die gesamte Apparatur luftfrei gemacht. Ebenso wurde nach Beendigung der Pyrolyse mit Stickstoff nachgespült. Die Art der Erhitzung war bei sämtlichen Versuchen dieselbe: (Temperaturmessung mit Kupfer-Nickel-Thermoelement): Bis 200° betrug die Steigerung 10°/Min., 200—300°: 5°, 300—400°: 3° und schließlich 400—500° 2°/Min. Die Temperatur von 500° wurde so lange aufrechterhalten, bis in je einer Minute weniger als 1 ccm Gas entwickelt wurde. Sobald im Ansatzrohr der Vorlage weiße Dämpfe zu bemerken waren, wurde die erreichte Temperatur während der Dauer der Dampfentwicklung beibehalten, dann wurde nach oben gegebenem Schema weiter geheizt, und wenn wieder Dämpfe auftraten, die Temperatur abermals konstant gehalten.

Die Bestimmung der anfallenden Gasmenge geschah derart, daß die durch das Gas verdrängte Kochsalzlösung abgemessen wurde, und unter Berücksichtigung von Temperatur, Luftdruck und Höhe der Kochsalzlösung die Gasvolumina auf normale Bedingungen umgerechnet wurden. Die erhaltenen Gase wurden in der üblichen Weise analysiert und zur Einsetzung in die Tabellen in stickstofffreies Normalgas umgerechnet.

Alle Acetate wurden vor der Verschmelzung getrocknet und in ihnen nach den üblichen Methoden der Metallgehalt bestimmt. In allen Fällen wurden die Einwagen so gewählt, daß theoretisch stets $\frac{1}{10}$ Mol. Aceton entstehen konnte, d. h. $\frac{1}{10}$ Mol. der Acetate 2-wertiger Metalle und $\frac{1}{5}$ Mol. Acetate 1-wertiger Metalle. Auch in den Destillationsrückständen wurde der Metallgehalt ermittelt, und zwar wurden Lithium, Natrium, Kalium, Barium und Blei als Sulfate, Magnesium und Calcium als Oxyde zur Wägung gebracht. Der Bestimmung des Kupfers und Mangans stellten sich insofern Schwierigkeiten entgegen, als die Rückstände dieser Metallacetate in Säuren nicht löslich waren. Deshalb wurde der Kupferacetat-Rückstand zuerst an der Luft geglüht und dann im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert. Auch der Rückstand des Manganacetats wurde erst dieser Behandlung unterworfen, dann in einem Gemisch von verdünnter Schwefel- und Salzsäure unter Zusatz von etwas Hydroxylaminhydrochlorid aufgelöst, mit Hydroperoxyd und Ammoniak gefällt und als Mn_3O_4 zur Wägung gebracht. Außerdem wurde in den Rückständen die Carbonatkohlensäure bestimmt, und zwar bei den Alkalien titrimetrisch nach Winkler, bei den übrigen Metallen gasanalytisch nach Lunge-Rittener. Ferner wurde in den Rückständen der freie Kohlenstoff bestimmt, und zwar, indem die Substanzen mit verdünnten Mineralsäuren gekocht wurden, das Ungelöste durch einen Gooch-Tiegel filtriert und nach Trocknen bei 140° zur Wägung gebracht wurde. In den Rückständen, die durch verdünnte Mineralsäuren nicht zersetzt waren (Kupfer und Mangan), wurde die Summe Kohlensäure + Kohlenstoff durch Liebig-Verbrennung ermittelt und davon der Anteil an Carbonatkohlensäure (Lunge-Rittener) in Abzug gebracht. Obgleich in den schwarzen unlöslichen Anteilen wahrscheinlich hochmolekulare organische Substanzen vorliegen⁸⁾, wurden die Ausbeuten in die Berechnung der Kohlenstoffbilanz doch als reiner Kohlenstoff eingesetzt. Somit war in den Rückständen der Gehalt an Metall, Kohle und Carbonat ermittelt. Die Differenz gegen 100 wurde als Oxydsauerstoff in Rechnung gestellt.

Die Untersuchung der Destillate geschah in folgender Weise: Da die für die Arbeit zur Verfügung stehende Zeit nicht ausreichte, um quantitative Acetonbestimmungen durchzuführen, wurde eine Methode gewählt,

die, wie Versuche mit reinem Aceton zeigten, recht gute Näherungswerte ergibt. In einem 5-ccm-Meßzylinder wurde 1 ccm des Destillats mit 2 ccm Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt, und die Menge der wasserunlöslichen Anteile abgelesen. Die Gesamtflüssigkeit wurde darauf mit Kaliumcarbonat gesättigt und die Menge der durch diese Behandlung abgeschiedenen Flüssigkeitschicht festgestellt. Unter Abzug des wasserunlöslichen Öles ergab sich so der Acetongehalt des Destillates. Die wichtigste Fehlerquelle dieser Methode liegt darin, daß bei großem Ölgehalt sich das Aceton zwischen Wasser und Öl verteilen wird, und so zu viel Öl und zu wenig Aceton gefunden wird. Bei geringen Ölmengen dürfte der gefundene Acetongehalt ungefähr dem wirklich vorhandenen entsprechen. Außerdem wurde in sämtlichen Destillaten durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge die Menge freier Essigsäure ermittelt. Die Menge des Wassers in den Destillaten wurde als Differenz aus Aceton, Essigsäure und Öl gegen 100 berechnet.

Versuchsergebnisse.

Es wurde die thermische Zersetzung der Acetate folgender Metalle untersucht: Lithium, Natrium, Kalium, Kupfer, Magnesium, Calcium, Barium, Blei und Mangan.

Von allen untersuchten Acetaten zeichnet sich das Lithiumacetat durch die besten Acetonausbeuten aus. Das anfallende Destillat ist wasserklar, nur ganz schwach gelb gefärbt und gibt auf Zusatz von Wasser keine Ölauscheidung, sondern nur eine geringfügige Opalescenz. Weiterhin zersetzt sich das Acetat bei relativ niedriger Temperatur und gibt das Aceton in verhältnismäßig kurzer Zeit ab. Der Rückstand besteht aus fast reinem Carbonat, das in einfacher Weise wieder in Acetat übergeführt werden kann. Und da schließlich das Lithiumacetat das kleinste Molekulargewicht besitzt, mithin auch je Gewichtseinheit die günstigsten Acetonausbeuten liefert, so würde es für die technische Verarbeitung geeignet erscheinen, wenn nicht die wirtschaftliche Beurteilung sich seiner Verwendung entgegenstellte. Für die Untersuchung in dieser Arbeit war das Acetat durch Schmelzen entwässert worden.

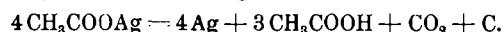
Auch das Natriumacetat war vor der Benutzung geschmolzen worden. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß stark basische Substanzen häufig Veranlassung zu Kondensationsreaktionen geben, und so enthält das Destillat dieses Acetats ungefähr 37% hochmolekulare, wasserunlösliche, ölige Bestandteile.

Dementsprechend ist der Ölgehalt des Destillats vom Kaliumacetat, dessen Metall als noch stärkere Basis anzusehen ist, wiederum ein beträchtliches höher. Er beträgt 52%. Das Acetat war wie die beiden anderen Alkalien durch Schmelzen entwässert worden.

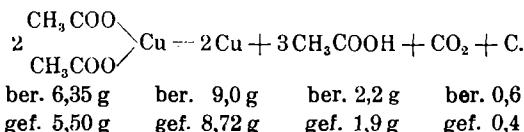
Die Ergebnisse, die bei der Pyrolyse des Kupferacetats erhalten wurden, weichen recht erheblich von denen ab, die sich in der Literatur⁹⁾ finden. Ein Sublimieren von Cuproacetat während der Destillation konnte nicht beobachtet werden. Die schwache grüne Färbung des im übrigen wasserklaren Destillates dürfte wohl zurückzuführen sein auf die Anwesenheit geringster Mengen Kupfersalze, die durch die Essigsäure aus dem Messingableitungsrohr des Schmelzapparates herausgelöst wurden. Ein von den bisherigen Angaben völlig abweichendes Resultat bietet die Zusammensetzung der Destillationsgase. Die Menge des Kohlenoxyds und der gasförmigen Kohlenwasserstoffe war erheblich geringer als in früheren Angaben. Die erhaltenen Ergebnisse lassen, wie es

⁸⁾ Angel, I. c.; Gmelin-Kraut V, 1001; Derosne, A. ch. 63, 267 [1807].

scheint, nur eine Erklärungsmöglichkeit zu. Bekanntlich¹⁰⁾ gehorcht die thermische Zersetzung des Silberacetats folgender Gleichung:



Wenn man nun die verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen Silber und Kupfer berücksichtigt, so erscheint ein völlig analoger Reaktionsverlauf der Pyrolyse des Kupferacetats als sehr natürlich:



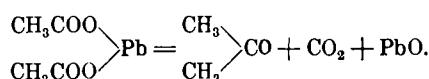
Tatsächlich stimmen die erhaltenen Ausbeuten innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten gut überein. Daß alle Werte etwas zu niedrig sind, ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Kupferacetat beim Trocknen bei 100° noch nicht alles Wasser abgegeben hatte. Ist unter dem Gesichtswinkel der Analogie mit dem Silberacetat dieser Reaktionsverlauf zu verstehen, so ist doch in einer anderen Hinsicht die Tatsache, daß Aceton, wenn überhaupt, nur in verschwindend kleiner Menge anfällt, doch recht bemerkenswert. Denn von S e n d e r e n s¹¹⁾ ist gezeigt worden, daß beim Überleiten von Essigsäuredämpfen über Kupferoxyd bei 230° Acetatbildung eintritt, und daß dann bei 390° die Essigsäure so zersetzt wird, daß in einer Ausbeute von 92,3% der Theorie Aceton entsteht. Als einzige Erklärungsmöglichkeit für diese Diskrepanz ist wohl die aufzufinden, daß die Temperatur der katalytischen Spaltung der Essigsäure um 120° höher liegt als die Zersetzungstemperatur des Acetats.

Die bemerkenswerten Ergebnisse, die bei der Verschmelzung des Magnesiumacetats gesammelt wurden, sind schon eingangs erwähnt worden. Das Salz war bei 140° getrocknet worden.

Die Verschmelzung des Calciumacetats verlief durchaus normal. Aber auch hier reicht die Basizität des Oxyds noch nicht vollkommen aus, um alle Kohlensäure zu binden. Deshalb enthält der Rückstand 95,02% CaCO₃ und 4,66% CaO.

Die Angabe in der Literatur¹²⁾, daß sich Bariumacetat bei niedrigerer Temperatur zersetzt als Calciumacetat, konnte nicht bestätigt werden. Der Carbonatgehalt des Rückstands ist gemäß der Basizität des Oxyds etwas höher als beim Calcium. Dafür erscheint auf der anderen Seite die Ausbeute an Öl vergrößert.

Ein interessanter Reaktionsverlauf liegt bei der Pyrolyse des Bleiacetates vor. Das Salz war vor der Verschmelzung bei 150° getrocknet worden. Als wichtigste Destillationsprodukte fielen Aceton, Wasser und Kohlensäure an. Der Rückstand bestand aus metallischem Blei. Nach den Ausbeuten dürfte die Zersetzung wohl folgendermaßen vor sich gehen. Die erste Phase ist der übliche Acetatzerfall, wie er in der Einleitung geschildert worden ist:



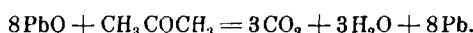
Da nun der Rückstand aus metallischem Blei besteht und sich im Gas kein Sauerstoff findet, und ferner die anfallende Menge Kohlensäure größer ist, als sie nach dieser Gleichung erwartet werden sollte, so ist es als sehr wahrscheinlich anzusprechen, daß das als kräftig wirkende Oxydationsmittel geltende Bleioxyd bei der

¹⁰⁾ Chenevix, Gilb. 32, 165 [1809]; Gmelin-Kraut V₂, 147; Birnbaum, A. 152, 120 [1869]; Iwig, B. 19, 238 [1886]; Kachler, M. 12, 340 [1891].

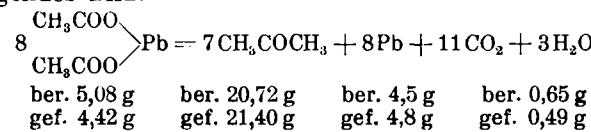
¹¹⁾ C. r. 149, 213 [1909]; Bull. (4) 5, 905 u. 916 [1909].

¹²⁾ Beilstein I, 976.

relativ hohen Temperatur einen Teil des Acetons zu Kohlensäure und Wasser abgebaut hat. Berücksichtigt man außerdem, daß das Destillat kleine Mengen Essigsäure, also ein Zwischenprodukt in der Oxydation des Acetons, enthält, so hat folgender Fortgang der Reaktion sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich:



Eine Zusammenfassung beider Gleichungen ergibt dann folgendes Bild:



Als wichtigster Grund für die Annahme dieses Reaktionsverlaufes spricht vor allem die Tatsache, daß der Rückstand fast ausschließlich aus metallischem Blei besteht.

Von den Ergebnissen, die bei der Verschmelzung des bei 137° im Kohlensäurestrom getrockneten Manganacetats gesammelt wurden, ist das bemerkenswerteste das Verhalten des Rückstandes. Zieht man von 100 den Gehalt an freiem Kohlenstoff (0,42%) und Mangancarbonat (4,21%) ab, so verbleiben Mangan und Sauerstoff im Verhältnis 1:0,99. Es liegt also zweifellos Manganoxyd, MnO, vor. Dann ist es aber unverständlich, warum dieser Rückstand in Mineralsäuren, selbst in konzentrierten, völlig unlöslich ist, da eine säureunlösliche Form des Manganoxyds bisher wohl nicht beschrieben worden ist. Mithin muß das Problem vorläufig als ungelöst betrachtet werden.

Schließlich wurde noch ein Versuch gemacht, das Zinkacetat zu verschwelen. Nach einer Beobachtung von Völkel¹³⁾ bildet dieses Salz beim Erhitzen ein dickes Sublimat, aus weißen, perlglänzenden Blättern bestehend. Bei der Pyrolyse im Schmelzapparat trat dieses Sublimat in solchen Mengen auf, daß das Ableitungsrohr verstopft wurde und die Destillation abgebrochen werden mußte.

In den nachstehenden Tabellen sind die erhaltenen Resultate übersichtlich zusammengefaßt. Tabelle I gibt die Beobachtungen, die bei den Destillationen der einzelnen Acetate gesammelt wurden. Als Beginn der Gasentbindung wurde die Temperatur angesehen, bei der in der Mariotteschen Flasche mehr als 1ccm/Min. Gas aufgefangen wurde. Als Anfang der Dampfentwicklung galt die Temperatur, bei der im Ansatzrohr die ersten weißen Nebel zu beobachten waren. Eine Gesetzmäßigkeit der Zerfalls temperatur der Metallacetate läßt sich aus der Tabelle nicht ableiten. Auffallend ist die kurze Zeit, in der die Verschmelzung des Kupferacetats zu Ende geführt werden kann. Schon dieses äußere Zeichen deutet vielleicht darauf hin, daß hier der Reaktionsverlauf ein ganz anderer ist als bei den üblichen Acetaten.

Tabelle I. Verlauf der Destillation.

Metalle	Ein- wage	Metallgehalt des Acetats		Beginn der Gas- entbindung	Anfang der Dampf- entwicklung	Interval der Dampf- entwicklung	Zeit der Dampf- entwicklung
		ber. g	gef. %				
Li	13,20	10,06	10,31	330	345	45	50
Na	16,40	39,85	39,47	390	410	40	75
K	19,60	28,04	27,83	390	420	20	120
Cu	18,16	35,0	34,21	250	250	25	15
Mg	14,20	17,08	17,86	315	315	45	155
Ca	15,80	25,34	25,38	400	420	10	90
Ba	25,54	53,79	54,36	365	410	10	50
Pb	32,52	63,60	64,23	225	250	95	105
Mn	17,30	31,76	32,07	275	300	45	90

¹³⁾ Ann. pharm. 34, 220; Gmelin-Kraut V₁, 72.

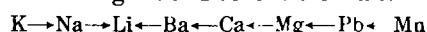
In der Tabelle II ist die Menge und die Zusammensetzung der Zersetzungprodukte übersichtlich dargestellt. Beim Kupfer wurde der Oxydsauerstoff als Cuprioxyd in Rechnung gesetzt, obgleich nach Angel¹⁴⁾ Cupri- und Cuprooxyd nebeneinander vorhanden sind. Da aber das Auftreten von Sauerstoff doch nur auf eine Nebenreaktion zurückzuführen ist, und da außerdem eine quantitative Analyse zur Verteilung des Sauerstoffs sehr schwierig sein dürfte, wurde auf diese Einzelheit keine Rücksicht genommen. Bezüglich der Acetonausbeute steht, wie schon erwähnt, Lithiumacetat an erster Stelle. Auch gibt dieses Salz die geringste Gasmenge, so daß die Kondensation des Acetons besonders leicht ist. Eine klare Abhängigkeit der Acetonausbeute von den Eigenschaften des Metalls kann aus der Tabelle nicht abgeleitet werden. Vielleicht deuten die erhaltenen Werte darauf hin, daß bei einer bestimmten Basizität die günstigsten Resultate erhalten werden. Vom Lithium aus gesehen werden die anfallenden Mengen Aceton in Prozenten der Theorie kleiner mit zunehmender Basizität (Li-Na-K), aber eben-

falls kleiner mit abnehmender Basizität (Ba-Ca-Mg-Mn). Daß der Wert für das Bleiacetat aus der Reihe herausfällt, liegt vielleicht daran, daß der Reaktionsverlauf hier etwas abgeändert ist. Die Rückstände der Verschmelzung fielen teils als loses Pulver, teils recht fest gebacken an. Die Farbe der Rückstände der Acetate mit farblosem Kation schwankte zwischen hellgrau-weiß und schwarz. Eine Beziehung zwischen Aussehen und Kohlenstoffgehalt besteht nicht, da z. B. der Rückstand des Lithiumacetats fast weiß, der des Natriumacetats dunkelgrau-schwarz erscheint, obgleich beide denselben Kohlenstoffgehalt besitzen. Der Rückstand des Kupferacetats war dunkelbraun, der des Bleis grau-blau und der des Mangans grau-grün. Die Farbe der Destillate schwankte zwischen farblos-hellgelb und dunkelrot-braun. Die tiefer gefärbten Destillate zeigten im auffallenden Licht eine grüne Fluoreszenz. Die Tiefe der Färbung geht parallel mit dem Ölgehalt der Flüssigkeit. Auf das abweichende Verhalten des Destillates des Kupferacetats wurde schon hingewiesen.

Tabelle II. Menge und Zusammensetzung der Zersetzungprodukte.

Metalle	Rückstand				Destillat					Gas						
	Zusammensetzung in Prozenten				Zusammensetzung in Prozenten					Zusammensetzung in Prozenten						
	Gesamt g	Metall Metall- oxyd	Metall- carbo- nat	Koh- len- stoff	Gesamt g	Rein- aceton	Reinace- ton, Theorie	Essig- säure	Öl	Was- ser	Gesamt ccm	CO ₂	s.K.W.	CO	H ₂	CH ₄
Li	7,3	—	0,25	99,35	0,40	5,89	100	0,08	—	—	80	52,3	3,9	3,9	25,8	14,1
Na	10,1	—	—	99,62	0,39	4,11	53,0	37,5	0,12	37,0	903	27,8	11,1	7,6	8,6	44,9
K	13,75	—	0,75	95,52	3,73	1,73	39,0	11,6	0,16	52,0	3180	15,4	7,8	28,2	16,1	32,5
Cu	6,73	81,44	11,95	0,68	5,94	9,04	—	96,47	—	3,53	1197	82,9	0,9	12,5	3,7	—
Mg	4,35	—	96,56	2,98	0,46	5,28	83,5	75,9	2,09	5,5	1878	98,4	0,3	—	0,3	1,0
Ca	9,95	—	4,66	95,02	0,32	5,64	85,0	82,5	0,15	5,0	111	30,7	7,1	4,5	27,6	30,1
Ba	19,7	—	3,96	96,04	—	5,75	90,0	89,0	—	10,0	116	48,2	11,5	10,9	14,4	18,0
Pb	21,55	97,26	1,53	1,09	0,12	4,91	90,0	87,0	2,68	—	2481	98,4	—	—	1,6	—
Mn	7,3	—	95,37	4,21	0,42	5,35	72,0	66,3	1,54	18	2030	98,0	—	—	2,0	—

Aus dieser Tabelle II ergibt sich durch die bekannte Methode der Umrechnung auf Kohlenstoffbilanz die Verteilung des Kohlenstoffs auf die Zersetzungprodukte in Prozent des angewandten Kohlenstoffs (Tabelle III). Vom Lithiumacetat findet sich der meiste Kohlenstoff als Aceton wieder, und da diese Tabelle direkt aus der vorhergehenden abgeleitet ist, erscheint auch hier wieder die bemerkenswerte Beobachtung über die Abhängigkeit der Acetonausbeute von der Basizität des Metalls. Bei dieser etwas anderen Berechnungsmethode reiht sich nun der Wert für Bleiacetat zwischen Magnesium und Mangan ein, so daß man folgende Übersicht erhält:



Es ist vielleicht nicht unerlaubt anzunehmen, daß die

Basizität in der Reihe K → Mn abfällt, obgleich man ja für diese Größe kein einwandfreies Maß besitzt. Doch darf man vielleicht aus der Tatsache, daß Lithium in dieser Reihe den Kulminationspunkt bildet, schließen, daß die günstigsten Ausbeuten an Aceton bei einer bestimmten Stärke der Basizität erhalten werden¹⁵⁾. Auffallend sind

¹⁵⁾ Diese Anschauung wird gestützt durch eine, längere Zeit nach Abschluß dieser Arbeit erschienene Untersuchung von Hägglund und Hedman (J. pr. (2) 107, 50 [1924]), wonach ein Gemisch von Calcium- und Natriumacetat, also ein Gemenge von Acetaten mit zur Erreichung der Höchstausbeute an Aceton einerseits zu schwachem, anderseits zu starkem Metallatom, eine höhere Acetonausbeute liefert (88 % der Theorie), als Calcium- oder Natriumacetat allein (88 % bzw. 74 %).

Tabelle III. Kohlenstoffbilanz, Verteilung des Kohlenstoffs auf die Zersetzungprodukte in Prozent des angewandten Kohlenstoffs.

Metalle	Rückstand			Gas				Destillat				
	Gesamt	Carbonat	Kohlen- stoff	Gesamt	CO ₂	s. K.W.	CO	CH ₄	Gesamt	Aceton	Essig- säure	Öl und Verlust
Li	24,6	24,5	0,1	1,0	0,5	0,1	0,3	0,1	76,0	76,0	—	—
Na	24,5	23,7	0,8	10,3	2,8	2,2	0,8	4,5	65,2	28,1	0,1	37,0
K	34,5	23,8	10,7	32,5	5,5	5,5	10,0	11,5	33,0	8,7	—	24,3
Cu	8,4	0,1	8,3	13,0	11,1	0,2	1,7	—	78,6	—	72,6	6,0
Mg	0,4	0,4	—	20,9	20,6	0,1	—	0,2	78,7	58,0	0,8	19,9
Ca	24,3	23,6	0,7	1,6	0,4	0,2	0,6	0,4	74,1	62,0	0,1	12,0
Ba	24,0	24,0	—	1,2	0,6	0,3	0,1	0,2	74,8	66,9	—	7,9
Pb	0,7	0,2	0,5	27,2	27,2	—	—	—	72,1	57,1	1,1	13,9
Mn	1,3	0,7	0,6	22,2	22,2	—	—	—	76,5	49,7	0,7	26,1

die Unterschiede zwischen dem Verhalten des Kalium- und Natriumacetats. Während das erstere die Hauptmenge des Kohlenstoffs als Gas abgibt, und daneben beträchtliche Mengen freien Kohlenstoffs anfallen, hat das letztere in stärkerem Maße die Eigenschaft, Öl zu bilden. Und so darf man wohl annehmen, daß an dem stärkst basischen Kontakt (Kalium) das Aceton vornehmlich in der Richtung Gas und freier Kohlenstoff zerfällt, während in Gegenwart des etwas schwächer basischen Natriums der Zerfall in Richtung der Ölbildung bevorzugt wird. Für die Berechnung der Kohlenstoffbilanz wurden die schweren Kohlenwasserstoffe, d. h. die durch rauchende Schwefelsäure absorbierbaren Gasbestandteile, als Äthylen angesetzt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wärmeersetzung einiger reiner Metallacetate untersucht, und zwar der Acetate folgender Metalle: Lithium, Natrium, Kalium, Kupfer, Magnesium, Calcium, Barium, Blei und Mangan. An Hand der Ergebnisse wurde eine allgemeine Betrachtung über die Theorie des Acetatzerfalls ange stellt. Ferner wurde wahrscheinlich gemacht, daß eine Beziehung besteht zwischen Basizität des Metalls, des Acetats und der Acetonausbeute. Schließlich wurde noch nachgewiesen, daß Kupfer- und Bleiacetat in anderer Weise zerfallen, und die hier geltenden Reaktionsfolgen, deren ausreichende Erklärung bislang fehlte, in Gleichungen formuliert.

[A. 90.]

Mülheim-Ruhr, September 1923.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Beiträge zur Wasseranalyse.

Von JULIUS ZINK und FRIEDRICH HOLLANDT.

Aus dem staatlichen hygienischen Institut Bremen.
Oberleitung: Obermedizinalrat Prof. Dr. Tjaden.

(Eingeg. 17.5. 1924.)

I. Die Härtebestimmung nach Blacher.

Ogleich die Härtebestimmung nach Blacher durchaus brauchbare Resultate liefert und schnell auszuführen ist, wird sie doch nicht so allgemein angewandt, wie man annehmen sollte. Das liegt wohl in erster Linie daran, daß zur richtigen Ausführung eine gewisse Übung gehört. Die Palmitate der alkalischen Erden dissoziieren bekanntlich etwas in wässriger Lösung, und zwar in verschiedenem Grade (Bariumpalmitat am wenigsten, Magnesiumpalmitat am meisten). Da sich ferner der Dissoziationsgrad, wenn auch nur unbedeutend, nach dem jeweiligen Salzgehalt des Wassers ändert, so kann naturgemäß der Phenolphthaleinunterschlag, auf den es ja bei der Methode ankommt, nicht scharf sein. Er tritt vielmehr ganz allmählich auf, und man ist oft im Zweifel, wann der Endpunkt erreicht ist. Daraus können größere Fehler entstehen. Dieser Umstand mag manchem nach den ersten nicht befriedigenden Versuchen Anlaß gegeben haben, die Methode wieder aufzugeben. Ins Gewicht fiel ferner, daß während des Krieges und auch in der Nachkriegszeit alle für die Herstellung der Blacher-Lösung notwendigen Chemikalien, Glycerin, Palmitinsäure und Alkohol nur schwer beschafft werden konnten, und dementsprechend auch teuer waren. Zeitweilig waren sie überhaupt nicht aufzutreiben. Auch wir wurden daher schon vor 8 Jahren vor die Alternative gestellt, entweder die Methode wieder aufzugeben oder so umzudrehen, daß ihre Ausführung keine größeren Kosten verursacht, wenn möglich nicht teurer zu stehen kommt, wie die Wartha-Pfeiffer-sche Methode. Wir stellten uns daher zunächst eine

glycerinfreie alkoholische Seifenlösung her, zu der wir nicht mehr reine Palmitinsäure, sondern die gewöhnliche technische Palmitinsäure (K a h l b a u m) verwendeten. Seit etwa einem Jahr haben wir auch den reinen Alkohol durch denaturierten ersetzt.

Unsere Darstellung ist folgende:

Etwa 65 g Palmitinsäure werden in 2000 ccm denaturiertem Sprit von 90 Gew.-% und 400 ccm Wasser langsam in der Wärme auf dem Wasserbade gelöst. Nach Zusatz von ein paar Tropfen Phenolphthalein gibt man solange alkoholische Kalilauge hinzu, bis eben eine leichte aber deutliche Rosafärbung der Flüssigkeit auftritt, die beim Schütteln nicht wieder verschwindet. Dann läßt man bei Zimmertemperatur (10—15°) über Nacht stehen und filtriert von dem geringen gebildeten Niederschlag ab. Die schwache Rosafärbung verschwindet meistens beim Erkalten wieder vollständig. Da bei der Titration mit dieser glycerinfreien Seifenlösung die Dissoziation der sich in wässriger Lösung ausscheidenden Calcium- und Magnesiumseifen etwas stärker in Erscheinung tritt, stellen wir die Seifenlösung nicht, wie Blacher auf Calciumhydroxyd ein, sondern gehen von einem Flußwasser mittlerer Härte, z. B. Weserwasser aus. Zu diesem Zweck bestimmen wir zunächst gravimetrisch die Härte des Wassers und titrieren zu gleicher Zeit dasselbe Wasser mit der Seifenlösung. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich dann leicht der Titer der Seifenlösung berechnen. Da wir die Bestimmung der Carbonathärte immer mit der Bestimmung der Blacher-Härte verbinden, verfahren wir folgendermaßen:

100 ccm des Wassers werden mit 2 Tropfen Methylrot (konzentr. alkohol. Lösung) versetzt und mit HCl bis zur bleibenden Rötung titriert. Man kocht auf und läßt erkalten. Da Methylrot gegen Kohlensäure relativ empfindlich ist, wird meistens während des Kochens eine Verblässung der roten Farbe oder eine völlige Entfärbung eintreten, so daß nach dem Erkalten noch 1 oder 2 Tropfen HCl hinzuzufügen sind, bis die rote Farbe wieder deutlich auftritt. Nun gibt man Phenolphthalein hinzu (immer ungefähr dieselbe Menge 8—10 Tropfen einer 2%igen Lösung), macht mit NaOH alkalisch und läßt solange Lauge hinzutropfen, bis die rote Farbe des Methylrots über gelb nach Phenolphthaleinrot umgeschlagen ist. Die rote Farbe der Flüssigkeit darf auch nach dem Schütteln nicht wieder verschwinden (bei eisenhaltigen Wässern zu beachten). Endlich titriert man den Überschuß der Lauge vorsichtig mit HCl wieder auf reingelb zurück. Die so neutralisierte Flüssigkeit wird nun mit der Seifenlösung titriert. Es kommt hierbei hauptsächlich darauf an, stets ungefähr denselben Farbenton zu erhalten. Das ist natürlich individuell. Man kann bei der Titration einen schwach roten oder einen stark roten Ton wählen. Zum besseren Verständnis lassen wir ein Beispiel folgen. Das zur Einstellung dienende Wasser enthält gravimetrisch eine Härte von 11,52° (Mittel aus zwei Bestimmungen). Die Titration von 100 ccm Wasser mit Seifenlösung ergab auf schwach rot 4,1 ccm, auf stark rot 4,6 ccm Seifenlösung.

Daraus berechnen sich

für Titration auf schwach rot $11,52^\circ : 4,1 = 2,81$

" " " stark rot $11,52^\circ : 4,6 = 2,5$

d. h. 1 ccm unserer Seifenlösung entspricht unter der Annahme, daß jedesmal 100 ccm Wasser angewandt werden, $2,81^\circ$ Härte (schwach rot) oder $2,5^\circ$ Härte (stark rot).

Wir titrieren zu unserer Kontrolle stets auf beide Punkte. Die mit beiden Faktoren berechneten Härten