

und von Verunreinigungen abhängt. Ganz wesentlich ist aber der Einfluß von Sauerstoff; so schmilzt beim Erhitzen an der Luft Parakautschuk zwischen 120–150° zu einer klebrigen Masse zusammen, indem er teilweise autoxydiert wird und diese Autoxydationsprodukte den Schmelzpunkt herabdrücken. Beim Erhitzen unter Sauerstoffausschluß, z. B. im Vakuum, ist Kautschuk weit beständiger, so kann Parakautschuk 6–8 Std. auf 200° erhitzt werden, ohne seine elastischen Eigenschaften zu verlieren; er enthält noch etwa 90% der Doppelbindungen, ist also kaum verändert.

Bei höherem Erhitzen auf 270° schmilzt Kautschuk zu einer klebrigen Substanz zusammen, und daraus kann mit Alkohol und Äther eine pulvrige Masse erhalten werden, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften dem leichtlöslichen Cyclokautschuk ähnelt. Eine genauere Identifizierung ist bei amorphen Substanzen nicht möglich, da „Mischproben“ nicht auszuführen sind. Eine Isomerisierung des Kautschuks findet auch bei längerem Erhitzen in Äther bei etwa 200° statt; sie kann mit dem Übergang von aliphatischen in monocyclische oder bicyclische Terpene verglichen werden.

Erhitzt man Kautschuk auf höhere Temperatur, etwa 300°, so tritt einmal ein pyrogener Zerfall ein<sup>14a)</sup>, dann Umlagerung zu Cyclokautschuk; dieser ist beständiger als der Kautschuk und beginnt erst bei etwa 350° zu zerfallen. Man kann so die pyrogene Zersetzung des Kautschuks in zwei Stufen vornehmen: in der ersten, bei etwa 300–310°, erhält man nur die pyrogenen Spaltprodukte des Kautschuks selbst und zwar etwa 20% flüssige Destillationsprodukte, die zu etwa 60% aus fast reinem Dipenten bestehen. Beim Arbeiten im Vakuum werden bis 50% flüchtige Destillationsprodukte erhalten, aus denen wieder reines Dipenten und dann Isopren und ein Gemisch von Polyterpenen isoliert werden konnten. Der im Kolben verbleibende Rückstand ist nicht mehr Kautschuk, sondern zum Teil Cyclokautschuk, der dann bei 350–400° flüchtige Zerfallsprodukte liefert.

Wenn man also Kautschuk rasch auf höhere Temperatur erhitzt, wie es früher geschah, so kann man 95% überdestillieren. Diese Destillate bestehen aber aus einem Gemisch von Zerfallsprodukten des Kautschuks, Isokautschuk und andern Produkten, die von einer tiefer greifenden Zersetzung herrühren, da noch beträchtliche Mengen von Gasen (Methan, Propylen) entstehen.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann man nun die erste Frage, die Reduktion des Kautschuks zu Hydrokautschuk bei 270°, näher aufklären. Bei rascher Reduktion, also bei Anwendung von viel und wirksamen Katalysatoren, wird der Kautschuk völlig in Hydrokautschuk übergeführt, weil die Reduktion dann rascher als die Zersetzung und Isomerisierung verläuft. Der Hydrokautschuk ist als Paraffinkohlenwasserstoff viel beständiger als der Kautschuk, er zerfällt erst über 350°, wird also, wenn er bei 270° gebildet ist, nicht weiter zersetzt; reduziert man dagegen zu langsam, so erhält man ein unreines Produkt, weil teilweise Isomerisierung zu dem nicht hydrierbaren Cyclokautschuk erfolgt ist.

Auffallend ist, daß Kautschuk gerade bis auf seinen Zersetzungspunkt, auf 270°, erhitzt werden muß, damit die Reduktion einsetzt. Ob hier eine Depolymerisation der Sekundärteilchen erfolgt, ähnlich wie sie eventuell bei starker Verdünnung der Lösung nach P u m m e r e r und

Burkhard stattfindet, muß noch weiter untersucht werden.

Die Reduktion des Kautschuks ist schon früher von Berthelot<sup>15)</sup> mit Jodwasserstoff bei 270° durchgeführt worden; das so erhaltene Reduktionsprodukt ist aber nicht Hydrokautschuk, sondern hat ungefähr die Zusammensetzung  $C_{20}H_{38}$  und ein Molekulargewicht zwischen 1200–1500. Die pyrogenen Zersetzungsprodukte sind auch andere als die des Hydrokautschuks; hier ist primär wohl teilweise eine Isomerisierung durch die Säure erfolgt, und dann hat erst die Reduktion eingesetzt, so daß stark reduzierter Cyclokautschuk vorliegt<sup>16)</sup>.

Auffallend ist weiter, daß ein Hauptprodukt der pyrogenen Zersetzung des Kautschuks Dipenten ist; danach könnte man vermuten, daß entsprechend der frühern Angabe von Harries der Kautschuk sich von einem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  ableitet. Dies ist aber, wie erwähnt, nicht zutreffend, wie weiter folgende Versuche zeigen. Kautschuk kann im Gegensatz zu den Resultaten von Harries<sup>17)</sup> mit Kaliumpermanganat leicht oxydiert werden, dabei erhält man Bernsteinsäure, Lävulinsäure und weiter ein Gemisch höhermolekularer Säuren, eventuell Oxyssäuren, das nicht zu trennen ist. Zu solch hochmolekularen Säuren kommt man auch, wenn man Kautschuk partiell hydriert und dann oxydiert; daraus läßt sich auch auf eine hohe Molekülgröße des Kautschuks schließen.

Für die auffallende Tatsache, daß beim Zerfall von Kolloiden häufig dimolekulare Reaktionsprodukte entstehen, finden sich auch andere Beispiele; so werden bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Polyoxymethylen, das nachgewiesenermaßen als hochpolymer anzusehen ist<sup>18)</sup>, Dioxymethylenderivate erhalten; weiter entstehen aus Stärke und Cellulose bekanntlich Biosen. Vielleicht sind also in den Makromolekülen bestimmte Untergruppierungen anzunehmen, und es liegt die schwierige Aufgabe vor, in die feinere Struktur dieser großen Moleküle einzudringen. [A. 16.]

## Über die Trennung des Hafniums von Zirkon.

Von G. v. HEVESY und E. MADSEN.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Kopenhagen.

(Eingeg. 2./2. 1925.)

Es ist zurzeit wenig Hoffnung vorhanden, das Hafnium vom Zirkon durch eine einzige Operation<sup>1)</sup> zu trennen; man ist daher gezwungen, die Trennung durch die Wiederholung von Fällungs- oder von Kristallisationsvorgängen durchzuführen. Obzwar die fraktionierte Fällung der Phosphate, wie schon kurz nach der Entdeckung des Hafniums erkannt wurde, zu einer recht beträchtlichen Trennung führt, ziehen wir es vor, die Trennung der beiden Elemente statt durch einer Reihe wiederholter Fällungsvorgänge — sei es der Phosphate, sei es anderer Verbindungen — durch fraktionierte Kristallisation aus-

<sup>15)</sup> Vgl. Bulletin II, 11, 33 [1869].

<sup>16)</sup> Nach Untersuchungen von J. K. Senior.

<sup>17)</sup> Vgl. Harries, Untersuchungen über Kautschukarten, 1919, S. 75.

<sup>18)</sup> Vgl. M. Lüthy, Dissertation, Zürich 1923, und Staudinger und Lüthy, Helv. Ch. Acta 8, 41 [1925].

<sup>14a)</sup> Dieser Zerfall in Isopren oder Limonen wird durch die Doppelbindung begünstigt und steht mit der Labilität der Allylderivate in Zusammenhang. Vgl. H. Staudinger und A. Rheiner, Helv. Ch. Acta 7, 26 [1924].

<sup>1)</sup> Infolge der sehr nahe aneinanderliegenden Siedepunkte korrespondierender Hafnium- und Zirkonverbindungen scheitert die Trennung durch einen einzigen Destillationsvorgang, wozu sich noch die Schwierigkeit gesellt, daß die in erster Linie in Betracht kommenden Tetrahalogenide nur unter einem Druck von mehreren Atmosphären geschmolzen werden können.

zuführen. Denn wird eine wohl definierte, sich während den Kristallisationen nicht zersetzende Verbindung kristallisiert, so erfordert ein solches Verfahren einen verhältnismäßig geringen Arbeits- und Chemikalienaufwand, auch wenn die Anzahl der erforderlichen Kristallisationen eine hohe ist.

Eine partielle Trennung der zwei Elemente ist durch Kristallisation der Doppeloxyalate, Doppelsulfate, Oxychloride usw. geglückt, doch führt uns zwecks Darstellung von ganz reinem Hafnium die Kristallisation der Doppelfluoride stets am schnellsten zum Ziele.

Den größten Löslichkeitsunterschied zeigen die Kaliumsalze. Während bei der Sättigung in einem Liter (in  $\frac{1}{8}$  n. HF-Lösung bei 20°) 0,1008 Mol.  $K_2HfF_6$  gelöst ist, beträgt die Löslichkeit des  $K_2ZrF_6$  nur 0,0655 Mol. Wegen der ganz wesentlich größeren Löslichkeit der korrespondierenden Ammoniumsalze ziehen wir jedoch die Kristallisation der letztgenannten Verbindungen der der Kaliumsalze vor. Die 15 mal größere molekulare Löslichkeit der Ammonsalze ermöglicht nämlich mit 15 mal geringeren Wasservolumina auszukommen. (Die molekulare Löslichkeit des  $(NH_4)_2HfF_6$  beträgt 1,425 Mol. pro Liter, die des  $(NH_4)_2ZrF_6$  1,050). Erst nachdem die Kristallisation zu konzentrierteren Hafniumpräparaten geführt hat, und das Ausgangsmaterial auf etwa  $\frac{1}{10}$  seiner ursprünglichen Menge eingeschrumpft ist, geht man zur Kristallisation des Kaliumsalzes über. Dieser Übergang kann mit einer Reinigung der Fraktionen verbunden werden, denn sogar wenn das Ausgangsmaterial „reines“ Zirkon plus Hafnium war, werden merkliche Mengen von Verunreinigungen, wie z. B. Eisen, in den Mutterlaugen angereichert und müssen entweder zu diesem Zeitpunkte, oder aber nach der Beendigung der Kristallisation des Kaliumsalzes aus den Fraktionen entfernt werden.

Gang und Ergebnis solcher Kristallisationen sei im folgenden kurz geschildert.

**Ausgangsmaterial.** Als solches diente Zirkonsilicat. Das aus dem Mineral isolierte Zirkonoxyd enthielt in den meisten Fällen 2 bis 5 %  $HfO_2$ . Einen Teil des verarbeiteten Materials verdanken wir dem großen Entgegenkommen der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft und des Herrn Dr. J. D'Ans. Wir haben auch größere Malakommengen aufgearbeitet.

**Aufschluß des Minerals.** Der eine eingeschlagene Weg war der Aufschluß des Minerals durch Schmelzen mit Ammoniumbifluorid oder technischer Flußsäure und Behandlung der Schmelze mit Schwefelsäure. Das erhaltene Sulfat wurde in Oxychlorid übergeführt und von den vorhandenen Verunreinigungen durch Kristallisation befreit.

Man kann auch statt das Oxychlorid zu kristallisieren, Schwefeldioxyd in die nicht zu konzentrierte kochende Zirkonsalzlösung einleiten, wobei die Hauptmenge des störenden Eisens in Lösung bleibt, während Zirkon und Hafnium ausfallen. Der zweite Weg war Aufschluß<sup>2)</sup> durch alkalisches Schmelzen und Reinigung des abgeschlossenen Produktes als Oxychlorid.

#### Darstellung des Doppelfluorids.

Das Doppelfluorid wird am zweckmäßigsten durch Erwärmen von je 1 Mol.  $ZrO_2$  (d. h.  $ZrO_2 + HfO_2$ ) mit 2 Mol.  $NH_4F \cdot HF + 2$  Mol. HF erhalten. Schmilzt man das  $ZrO_2$  mit  $NH_4F \cdot HF$  ohne Fluorwasserstoffzusatz, so ist man genötigt, einen Überschuß von Ammoniumbifluorid zu verwenden, dann entsteht aber die Verbindung

$(NH_4)_3ZrF_7$ , deren Kristallisation sich zur Trennung des Zirkons vom Hafnium nicht gut eignet.

Das praktisch neutral reagierende Ammonsalz kristallisierten wir in Porzellanschalen, ohne daß diese angegriffen wurden; das stärker zur Hydrolyse neigende Kaliumsalz nach Zusatz von ganz wenig Flußsäure in Ebonitgefäßen.

#### Kristallisation der Doppelfluoride.

##### a) Kristallisation des Ammonsalzes.

Die Zunahme des Hafniumgehaltes bei der Kristallisation dieser Verbindung ersieht man aus der Fig. 1. Das Ergebnis zweier verschiedener Kristallisationen ist angeführt, die schwarzen Kreise beziehen sich auf die erste, die weißen Kreise auf die zweite Versuchsreihe. Als Abszisse sind die verschiedenen Fraktionen, als Ordinate die Hafniumgehalte (Prozente  $HfO_2$  im  $ZrO_2 + HfO_2$ ) angeführt. Bei der ersten Versuchsreihe gingen wir von 4,5 kg Salz aus, das einen Hafniumgehalt von 5 % hatte. Wie

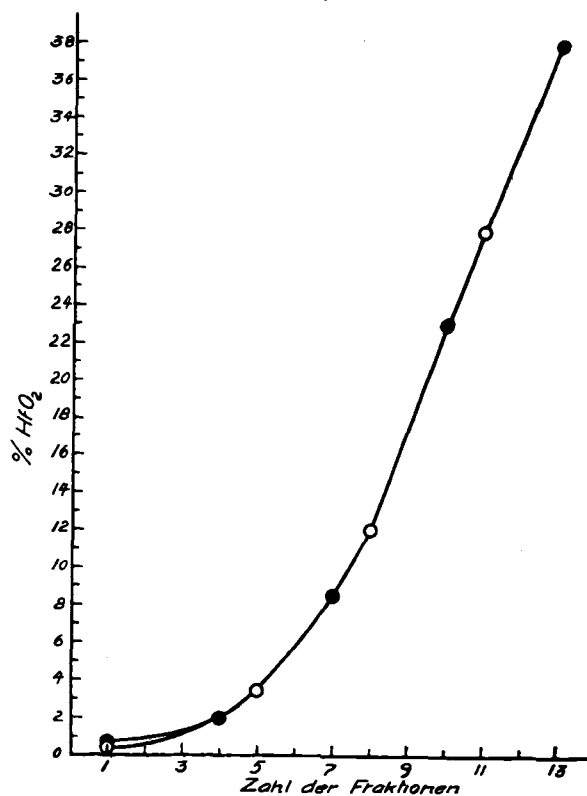


Fig. 1.

man aus der Kurve sieht, enthielt die Kopffraktion im ersten Falle nur 0,4, im zweiten 0,7 % Hafnium. In dem durch die Kurven dargestellten Versuchsgebiete wurden im ersten Versuch 2,64 kg, im zweiten 1,60 kg Salz, dessen Hafniumgehalt stets unter  $\frac{1}{2}$  % lag, aus dem Gang der Kristallisation entfernt. Die Anzahl der erforderlichen Kristallisationen wird im wesentlichen dadurch bestimmt, wie man die zulässige obere Grenze des Hafniumgehaltes der ausgeschiedenen Kopffractionen festlegt.

Nach der Entfernung von gegen 90 % des Ausgangsmaterials schrumpfen die Fraktionen stark ein, das Arbeiten mit dem sehr leicht löslichen Ammonsalz, das zu Beginn sich so vorteilhaft zeigte, wirkt jetzt eher störend, und man hat jetzt allen Grund, zu dem schwerer löslichen Kaliumsalz überzugehen (vgl. oben).

In einem Falle haben wir, bevor wir das Kaliumsalz dargestellt haben, die Fraktionen ins Oxychlorid übergeführt und durch dessen Kristallisation von den vorhandenen Verunreinigungen, wie Eisen, Mangan, Niob usw.

<sup>2)</sup> Die Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft hatte die große Freundlichkeit, uns vor kurzem eine größere Malakommengen aufzuschließen.

befreit. Es wird von der Reinheit der Fraktionen abhängen, ob man die Reinigungsoperation an dieser Stelle oder aber erst nach der Beendigung der Kristallisation des Kaliumsalzes ausführt.

Nachdem wir das Ammonsalz einige hundertmal kristallisiert hatten, bekamen wir beim Wiederauflösen einen kleinen unlöslichen Rückstand. Im Gegensatz zu Hexafluorid, das einen Ammoniakgehalt von 14,2% aufweist, fanden wir in diesem nur 6,88% Ammoniak. *Marignac* stellte außer dem  $K_2ZrF_7$  und  $K_2ZrF_6$  auch die Verbindung  $KZrF_5 \cdot H_2O$  dar, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß der niedrige Ammoniakgehalt unseres Rückstandes davon herrührt, daß sich ein zu der letztgenannten Verbindung analoges Ammonsalz gebildet hatte.

#### b) Kristallisation des Kaliumsalzes.

Die Zunahme des Hafniumgehaltes bei der Kristallisation des Kaliumsalzes zeigt Fig. 2. Auf der Abszisse sind hier die der Reihe nach ausgeschiedenen Kopffractionen, auf der Ordinate die Hafniumgehalte aufgetragen. Bei diesem Versuch wurden insgesamt 38 g Kaliumsalz, mit

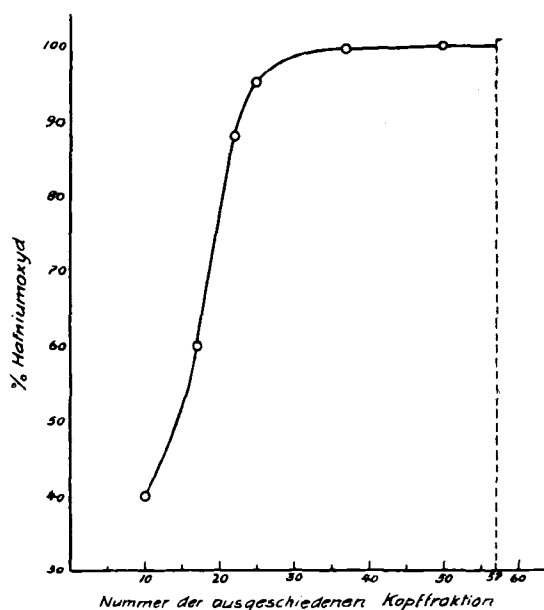


Fig. 2.

einem Durchschnittsgehalte von 63%  $HfO_2$ , kristallisiert; die Anzahl der Fraktionen variierte zwischen sieben und zehn und schrumpfte zuletzt auf zwei ein. Wir bezweckten hier eine möglichst gute Ausbeute an hoch konzentriertem Materiale und haben deshalb jede Fraktion 80 mal kristallisiert. Wir fanden auch dementsprechend 61% der gesamten ursprünglich vorhandenen Hafniummenge in Fraktionen, die über 97 Gewichtsteile Hafniumoxyd enthielten, und die beste Fraktion erreichte einen Gehalt von über 99,9 Gewichtsteilen Hafniumoxyd. Es waren Fraktionen dieser Kristallisationen, die Prof. *Hönigschmid*, München, zur Bestimmung des Atomgewichts des Hafniums verwendet hat.

#### Bestimmung des Hafniumgehaltes.

Die Bestimmung des Hafniumgehaltes geschah durch Röntgenspektroskopie und durch Dichtebestimmungen. Im ersteren Falle mengten wir, falls konzentrierte Hafniumpräparate vorlagen, solange Yttriumoxyd bei, bis die  $Zr-L_{\alpha_1}$ - und die  $Y-L_{\beta_1}$ -Linie in gleicher Intensität auf der photographischen Platte erschienen und dividierten die angewandte  $Y_2O_3$ -Menge mit 2,1, um zu der unbekannten  $ZrO_2$ -Menge des Präparates zu gelangen, da die  $Y$ -Linie 2,1 mal weniger intensiv ist als die  $Zr$ -Linie. Falls an

Hafnium ärmere Präparate untersucht werden sollten, so verwendeten wir als Vergleichssubstanz das Element von der Atomnummer 71, das Cassiopeium.

Bei der Anwendung der Dichtemethode berechnet man aus der gefundenen Dichte (d) des Oxyds den  $HfO_2$  Gehalt (X) nach der Formel:  $X = \frac{d - 5,73}{0,0394}$ . [A. 23.]

### Zur Konstitution der Verbindungen von Cellulose mit Metallbasen\*).

Von K. HESS, Dahlem.

(Eingeg. 29./12. 1924.)

Infolge der von verschiedenen Seiten erfolgten Nachprüfungen der *Gladesoneschen* Versuche über die Einwirkung kalter konzentrierter Natronlauge auf Baumwollcellulose darf man heute überzeugt sein, daß die Cellulose hiermit eine chemische Verbindung bildet, die auf Grund von Cellulose- und Alkalibestimmung die Zusammensetzung



hat.

Ebenso überzeugt darf man nach diesen Versuchen sein, daß mit diesem Reaktionsverhältnis die Aufnahmefähigkeit von Cellulose für Alkali nicht erschöpft ist. Den Versuchen von *Vieweg*<sup>1)</sup>, denen von *Dehnert* und *König*<sup>2)</sup>, sowie andern von *Rassow*<sup>3)</sup> und *Heuser*<sup>4)</sup> angegebenen muß man entnehmen, daß bei Steigerung der Alkalikonzentration eine weitere Aufnahme von Alkali von seiten der Cellulose erfolgt, die auf das Reaktionsverhältnis



hindeutet.

*Rassow* und *Wadewitz*<sup>5)</sup> haben beobachtet, daß das Aufnahmevermögen von Cellulose für Natronlauge bei steigender Temperatur kleiner wird, indem z. B. eine Natroncellulose aus 31,4%iger Natronlauge bei +2° hergestellt 19,4%, bei +40° indessen nur 15,6% NaOH enthält. *Heuser*<sup>6)</sup> bestätigt dies, indem er einen Rückgang des NaOH-Gehaltes einer Alkalicellulose von 17,4% bei Raumtemperatur auf 12,3% bei +80° findet. Der NaOH-Gehalt von 12,3% stimmt mit dem der Verbindung (I) überein. *Heuser* ist der Ansicht, daß das über dieses Reaktionsverhältnis hinaus von der Cellulose aufgenommene Alkali durch „Adsorption“ gebunden sei, und glaubt, daß durch die Bestimmung der von der Cellulose bei 80° aufgenommenen Alkalimenge „die Adsorption ausgeschaltet ist“.

Ich frage, mit welcher Berechtigung wird das aus starken wässerigen Alkalilaugen von Cellulose über das Verhältnis  $2 C_6H_{10}O_5 \cdot 1 NaOH$  hinaus bis zu dem Verhältnis  $1 C_6H_{10}O_5 \cdot 1 NaOH$  aufgenommene Alkali als Adsorptionsalkali betrachtet; warum wird dem Alkali, das bis zu dem erstgenannten Verhältnis aufgenommen wird, allein das Recht chemischer Bindung zugesprochen? Ist dies aus der Verschiebung von Alkali zwischen Lauge und Cellulose beim Erwärmen zu folgern? Ich glaube, nein. Aus den Versuchen von *Gladesone* und *Vieweg* folgt vielmehr, daß man auch für das über das erstere Ver-

\* Die Mitteilung enthält die Diskussionsbemerkungen des Verfassers zu den Vorträgen der Herren *Heuser* und *Vieweg* auf der Naturforscherversammlung zu Innsbruck.

<sup>1)</sup> B. 40, 3876 [1907].

<sup>2)</sup> Vgl. Cellulosechemie 5, 107 [1924].

<sup>3)</sup> B. *Rassow* u. M. *Wadewitz*, J. pr. Ch. 106, besonders S. 271 [1924].

<sup>4)</sup> E. *Heuser* u. *Niethammer*, Ch.-Ztg. 48, 252, 742 [1924].

<sup>5)</sup> l. c. S. 290; dortige Angaben umgerechnet.

<sup>6)</sup> Z. ang. Ch. 37, 1012 [1924].