

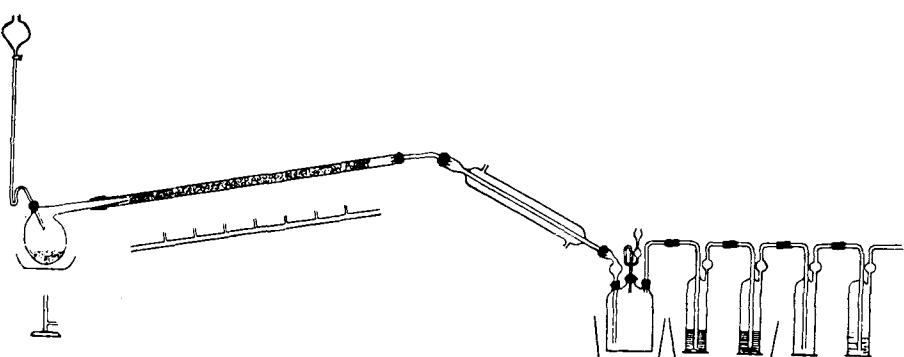
riumdioxyd und blaues Wolframoxyd die besten Katalysatoren zur pyrogenen Umwandlung von Alkohol in Äthylen sind.

In einer Reihe systematisch durchgeföhrter Versuche konnte ich in Gemeinschaft mit den Herren cand. chem. Georg Brinkmann und cand. chem. Horst Engel feststellen, daß man bei richtiger Versuchsanordnung nach dem Kontaktverfahren Äthylen viel rationeller als nach dem Erlenmeyer-Bunteschen Verfahren herstellen kann. Abgesehen von der Schwefelsäureersparnis, die bei der Verarbeitung großer Mengen nicht unwesentlich in Betracht kommt, erzielt man nach dem Kontaktverfahren fast die vierfache Ausbeute an Äthylenbromid. Das Verfahren gestaltet zudem im Gegensatz zu dem älteren Verfahren die ununterbrochene Darstellung beliebig großer Mengen von Äthylen. Das Kontaktverfahren ist seit längerer Zeit bereits im Chemischen Institut der Universität Münster in Anwendung⁴⁾. Bei der praktischen Ausführung wurden bisher Alkoholdämpfe durch ein Verbrennungsrohr geleitet, das mit Scherben eines zerschlagenen, unglasierten Tontellers beschickt und im Verbrennungsofen auf schwache Rotglut erhalten wurde. Unsere Versuche ergaben, daß dieses bisher geübte Verfahren, Tonscherben als Katalysator zu benutzen, allerdings weniger gut für eine rationelle Darstellung geeignet ist. Werden Tonscherben verwandt, die nicht vorher sorgfältig gereinigt sind, so ist der Erfolg überhaupt sehr fraglich. Gelegentlich wurden mit nicht weiter gereinigten Tonscherben nur Spuren von Äthylen erhalten, während die Hauptmenge des Alkohols zu

Acetaldehyd dehydriert wurde. Wir möchten das darauf zurückführen, daß kleine Mengen von Eisen im Ton vorhanden waren; Ipatiew fand bereits, wenn er Alkohol durch ein erhitzen Rohr leitete, das mit Eisenspanen beschickt war, daß fast der gesamte Alkohol in Aldehyd übergeführt wurde. Aber auch gut gereinigte Tonscherben, die drei Stunden mit Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser ausgekocht waren, ergaben keine guten Resultate. Wir erhielten im besten Falle aus 100 ccm 96%igem Alkohol, das sind 76 g absoluter Alkohol, 70 g Äthylenbromid = 22 % der Theorie, daneben 8 g = 13 % Äther (in Kohlensäure-Ätherkältemischung aus dem Gasstrom kondensiert), kleine Mengen von Acetaldehyd und beträchtliche Mengen eines Gemisches von Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxyd. Der Rest des Alkohols, etwa 15 g, war unzersetzt durch das Rohr gegangen. Die Temperatur betrug bei dem Versuch 300—350°, gemessen direkt über dem Verbrennungsrohr.

Auf Grund der oben angeführten Versuchsergebnisse von Ipatiew und Sabatier verwandten wir später als Katalysator Aluminiumhydroxyd, das wir aus Aluminiumnitrat mit Ammoniak fällten und bei 200° trockneten, oder auch das käufliche Präparat Tonerde puriss. alkalifrei von der Firma de Haen. Wir erhielten mit diesem Katalysator immer einwandfreie Reaktion und sehr gute Ausbeuten an Äthylenbromid. Nebenreaktionen wurden kaum beobachtet, wenn auf Einhaltung der optimalen Temperatur gesehen wurde. Diese beträgt etwa 210—260°. Die Ausbeuten betrugen durchschnittlich 90 % der Theorie an reinem Produkt, berechnet auf die absolute Gewichtsmenge des verbrauchten Alkohols. Im folgenden sei die Versuchsanordnung im einzelnen beschrieben:

Reine gepulverte — nicht geeglühte! — Tonerde wird mit etwas Wasser verrieben, um sie zu porösen Körnern zusammenzuballen und auf dem mäßig erhitzten Sandbad getrocknet. Mit diesen Körnern wird ein gewöhnliches Verbrennungsrohr beschickt, das auf beiden Seiten mit reinem Asbest oder Glaswolle verschlossen wird, um das Herausfallen der Tonerde zu verhüten. Das Verbrennungsrohr ruht auf einem etwas schräg gestellten, gewöhnlichen Verbrennungsofen. In das eine Ende des Rohres mündet der Hals einer tubulierten Retorte, die vorteilhaft nicht durch einen Gummistopfen, sondern von außen durch ein kurzes Stück weiten Gummischlauches mit dem Rohr verbunden wird. In die Retorte, die auf einem Sandbade steht, wird eine Schicht Seesand gefüllt. In dem Tubus wird mittels Gummistopfens ein Tropftrichter mit langem Ansatz befestigt, der vorteilhaft die in der Abbildung dargestellte Form erhält. Der Ansatz ist so lang zu wählen, daß der Abstand vom Hahn bis zur zweiten oberen Umbiegung 40—50 cm beträgt. Durch die Höhe der Alkoholsäule in diesem Ansatz wird bei der Ausführung des Versuches der Innendruck in der Apparatur überwunden, und ein gleichmäßiges Eintropfen des Alkohols ermöglicht. An das freie Ende des Verbrennungsrohres werden hintereinander ein Liebigscher Kübler, eine Sicherheitswasch-



flasche, zwei Waschflaschen mit Brom, eine leere Sicherheitswaschflasche und eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche geschaltet. Die letztere dient zur Absorption etwa mitgerissener Bromdämpfe, zugleich zur Prüfung auf Durchgang unabso-bierter Gase. Die Bromflaschen stellt man zweckmäßig in Eiswasser. Der Ofen wird mit mäßiger Flamme erwärmt, so daß die Temperatur des Verbrennungsrohres, von außen direkt über dem Rohr mit einem Quecksilberthermometer gemessen, etwa 230° beträgt. Das Sandbad, auf dem die Retorte ruht, wird stark erwärmt. Wenn das Verbrennungsrohr die richtige Temperatur hat, läßt man aus dem Tropftrichter 96 % oder absoluten Alkohol in die Retorte tropfen, wo er sofort in Dampf übergeführt und über den Katalysator geleitet wird. Das abgespaltene Wasser und etwa unzersetzt gebliebener Alkohol sammeln sich in der Sicherheitsflasche. Die Flasche wird zweckmäßig mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt, und dient dann zugleich zum Zurückhalten etwaiger Spuren von Aldehyd. Bei richtigem Verlauf der Reaktion wird das gebildete Gas fast restlos vom Brom absorbiert, nur ab und zu geht eine Gasblase durch die letzte Waschflasche, werden die Gasblasen häufiger, so ist das ein Zeichen, daß die Temperatur im Verbrennungsrohr nicht die richtige Höhe hat. Wesentlich für ein gutes Gelingen des Versuches ist ein gleichmäßiges Zutropfen des Alkohols. Dieses Zutropfen reguliert sich aber durch den Innendruck in der Apparatur schon ziemlich selbsttätig, so daß die Apparatur kaum ständige Überwachung erfordert. Das Äthylenbromid wird nach beendet Reaktion gereinigt, indem man es bis zum Verschwinden der Farbe mit Wasser und Alkali wäscht, über Chlorcalcium trocknet und dann rektifiziert. Sdp. 130°.

[A. 274.]

Vanadinmineralien in Argentinien.

Von G. FESTER und F. BERTUZZI (Santa Fé).

(Eingeg. 15./12. 1924.)

Wie der amerikanische Kontinent überhaupt durch das Vorkommen von Vanadinerzen bevorzugt erscheint, so fehlen solche Mineralien auch nicht im Gebiete der

⁴⁾ Siehe Henle, Anleitung für das organisch chemische Praktikum, 2. Aufl. Nachtrag Seite 226.

Argentinischen Republik, obwohl die Lagerstätten gegenüber den peruanischen Bodenschätzungen nur von geringer wirtschaftlicher Bedeutung sind. Eine gewisse Ausnutzung haben bisher nur die Vorkommen gefunden, welche die deutschen Geologen Brackebusch und Bodenbender in der Sierra von Cordoba in den Bergwerken von Paso de Mortoya und im Distrikt von Guaico aufgefunden haben¹⁾). Im wesentlichen handelt es sich um Bleivanadat, Vanadinit, Desclozit und Brackebuschit in der Oxydationszone der Erzgänge. Obwohl die Entdeckung schon 1878 stattgefunden hat, ist eine Ausbeutung (Bergwerke Venus, Bienvenida, Triunfante) erst seit 1908 mit häufiger Unterbrechung erfolgt; zurzeit ruht der Betrieb, der zuletzt 1921 eine Förderung von 527 t ergeben hatte.

Ein Vanadinmineral völlig andern Charakters ist der Albertit oder Rafaelit der Provinz Mendoza, ein Asphaltit, der Anfang der neunziger Jahre durch einen jagenden Gaucho in der Cordillere östlich von San Rafael entdeckt wurde²⁾). Später wurde noch eine Anzahl weiterer Vorkommen dieses Minerals aufgefunden, wie auch die Muttersubstanz, das Erdöl verschiedentlich festgestellt wurde. Die Lager befinden sich zwischen dem 34. und 38. Breitengrad am Andenrande in der Provinz Mendoza und dem Territorium Neuquen, wobei folgende Gruppen zu unterscheiden sind: 1. das Departement San Rafael, 2. die obere Kreide am Rio Grande, 3. das linke Ufer des gleichen Flusses an der Mündung des Rio Barancas, 4. die untere Kreide des Cerro de la Parva, 5. die untere Kreide von Las Maquinas auf dem rechten Ufer des Rio Curileuvú, 6. das Vorkommen von Auca Mahuida. Letzteres besteht aus einem Gang von 2—3 m Breite, der auf 7,5 km Länge verfolgt wurde.

In dem Asphaltit wurde durch Kyle ein Vanadinhalt festgestellt, der 38,2 % der Asche erreicht. Da der Aschengehalt aber nur 0,63 % beträgt, erscheint die Extraktion des Vanadins nicht lohnend, zumal auch die Verbrennung des Minerals, die wohl nur in Pulverform möglich ist, Schwierigkeiten bereitet. Insbesondere aber hat auch die ungünstige Verkehrslage der Vorkommen — die Bergwerke befinden sich teilweise in über 3000 m Seehöhe und mindestens 150 km von der nächsten Bahnlinie entfernt — bisher die Ausnützung selbst als Brennmaterial verhindert, obwohl der Heizwert des Produktes 9500 W.-E. erreicht. Auch die Ausbeutung der vanadinhaltigen Asphaltite von Peru, die in den neunziger Jahren stattgefunden hat, ist heute aufgegeben, seitdem man in dem bituminösen Material eingebettet die Gänge von Patronit aufgefunden hat, einem reichhaltigen Sulfid, das nach dem einfachen Abrösten 27—35 % V₂O₅ aufweist.

Wir haben den Rafaelit zum Gegenstand einer kleinen Untersuchung gemacht, um die Frage zu entscheiden, ob der Vanadinhalt sekundärer Natur ist, d. h. mit den sonstigen mineralischen Bestandteilen während des Eintrocknens und der Polymerisation dem Asphaltit beigegeben wurde oder bereits primär in der Muttersubstanz, dem Erdöl, gelöst enthalten gewesen ist. Die letztere Auffassung war die wahrscheinlichere, da schon wiederholt in Roherdölen kleine Vanadinkörperchen aufgefunden wurden sind³⁾.

Für die Untersuchungen wurden aus einer von der Dirección de Minas erhaltenen Probe des Asphaltits von

San Rafael zwei verschiedene Stücke ausgesucht, von denen das eine durch sein pechartiges Äußere und muscheligen Bruch einen geringen Aschengehalt verriet, das andere von splittrigem Bruch und anthracitartigem Aussehen einen höheren Gehalt an mineralischen Bestandteilen erwarten ließ. War der Vanadinhalt, berechnet auf die brennbare Substanz, in beiden Stücken der gleiche, unabhängig vom Aschengehalt, so schien der Beweis erbracht, daß tatsächlich das Vanadin in dem ursprünglichen Erdöl gelöst enthalten gewesen war.

Je 10—15 g der Proben wurden im Platintiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz gebrannt. Ein Teil der Asche wurde dann mit Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter im Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde gelöst, filtriert, mit Schiefersäure stark angesäuert und nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd im Colorimeter mit einer Standardlösung von gleicher Acidität verglichen, die 0,5 g Ammoniumvanadat im Kubikzentimeter enthielt:

Probe 1 (pechähnlich).

Aschengehalt 0,250 %,
Vanadinhalt der Asche 44,08 % (Fehlergrenze
± 1 %) V₂O₅,
Vanadinhalt der ganzen Substanz 0,1102 % V₂O₅.

Probe 2 (anthracitähnlich).

Aschengehalt 0,515 %,
Vanadinhalt der Asche 21,43 % V₂O₅,
Vanadinhalt der ganzen Substanz 0,1098 %.

Die Konstanz des Vanadinhaltes verglichen mit der brennbaren Substanz, unabhängig von dem wechselnden Aschengehalt, beweist also offenbar, daß das Vanadin in dem ursprünglichen Erdöl gelöst gewesen ist, und zwar vermutlich in Form kolloidal gelösten Sulfids, wofür einerseits der adsorbierbare Schwefel mancher Petroleumsorten spricht, andererseits das Vorkommen des Vanadinsulfids in dem peruanischen Asphaltit. Weitergehende Schlüsse über die Genesis dieses Erdöls selbst sind wohl besser zunächst noch zu unterlassen. Immerhin scheint der Vanadinhalt des Petroleums besser als zu der organogenen Theorie zu der von F. Fischer⁴⁾ vertretenen Hypothese der vulkanischen Entstehung aus Kohlenoxyd zu passen, zumal, da das Vanadin in Form des Oxychlorids eine leichtflüchtige Verbindung aufweist, die sich mit Schwefelwasserstoff zu Sulfiden umzusetzen vermag.

[A. 270.]

Über die Bestimmung des Begriffs „Terpentinöl“.

Von HEINRICH TRILICH, München.

(Eingeg. 7.1. 1925.)

In Nr. 34 des Jahrg. 1924 der Z. ang. Ch. war S. 644 eine Veröffentlichung des Herrn T. H. Morgenstern, Berlin enthalten, worin er die für den deutschen Schutzverein der Lack- und Firnisindustrie in Berlin ausgearbeiteten Begriffsbestimmungen der Öffentlichkeit verbreitete. Das gleiche ist in verschiedenen anderen Fachzeitungen geschehen und hat z. B. in der Farbenzeitung, Berlin zu lebhaftem Meinungsaustausch geführt, an dem ich mich als Bearbeiter des deutschen Farbenbuches beteiligen mußte. In der Tat hat ja eine derartige Begriffsbestimmung nicht nur für den Handel und die Industrie, sondern auch für die Wissenschaft und den Verbrauch ein erhebliches Interesse.

¹⁾ Vgl. Tercer Censo Nacional 7, 476.

²⁾ a. a. O., S. 432, vgl. ferner Bericht von Haithal, Revista del Museo de la Plata 4, 109 [1892].

³⁾ Longobardi u. Camus, An. Soc. Cient. Argent. (VI) 72, 284 [1911]. Die Gewinnung derartig kleiner Vanadinkörperchen bildet Gegenstand eines Patentes der Bergingesellschaft.

⁴⁾ Z. ang. Ch. 37, 653 [1924].