

molekularen Wassers ausgetrieben werden, die bis dahin die Schichtebenen und die zwischen diesen sitzenden Kationen gleichsam schützend überzogen und dadurch einen Wiedereintritt des Quellungswassers ermöglichten.

Nach dem Verlust der Quellungsfähigkeit beträgt der Schichtebenenabstand bei allen Bentoniten 9,6 Å, also mehr als bei dem ähnlich gebauten Pyrophyllit (9,2 Å), was durch die Anwesenheit von Kationen zwischen den Schichtebenen des Montmorillonits (Marshall, Noll) verursacht sein könnte, wie ja auch Glimmer wie Muskowit und Biotit einen höheren Schichtebenenabstand von 10 Å aufweisen. — Sonst läßt außer einer Verschiebung der (hk)-Interferenzen (4), die auf eine geringe Weitung des Gitters in Richtung der a- und b-Achse hinweist, das Röntgenbild keine weiteren Veränderungen erkennen. Insbes. treten keine (hkl)-Interferenzen auf, so daß auch die in starrem Abstand zueinander befindlichen Schichtebenen des nicht mehr quellungsfähigen Montmorillonits nicht periodisch zueinander orientiert sein dürften, wie dieses Maegdefrau u. Hofmann für den innerkristallin quellenden Montmorillonit nachwiesen (4).

Nach Erhitzen auf 390° besitzen die Bentonite (mit Ausnahme des Bentonits von Wyoming) noch das Konstitutionswasser, zeigen aber keine innerkristalline Quellung mehr. Sie entsprechen also Glimmern, aber ohne periodische Ordnung der Schichtebenen zueinander.

Das Kationenaustauschvermögen ist zunächst und auch noch nach dem Erhitzen auf 100° bei allen vier Bentoniten mit 90–100 mval/100 g Ton ungefähr gleich. Dagegen verhalten sie sich bei höheren Temperaturen recht verschieden: Bei den Ca-Bentoniten ist nach einer Erhitzung auf 300° der S-Wert schon etwa auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken, während die Abnahme bei den Na-Bentoniten noch gering ist (s. Abb.). Da bis zu dieser Temperatur die innerkristalline Quellung erhalten bleibt, spricht die bedeutende Abnahme des S-Wertes bei den Ca-Bentoniten sehr dafür, daß die Austauschbarkeit der Kationen durch das Erhitzen infolge Bildung einer festeren Bindung an die Oberfläche zurückgehen kann. Die Na-Bentonite zeigen dann, daß die einen Austausch zulassende Bindung für Na-Ionen temperaturbeständiger ist als für Ca-Ionen.

Mit dem Verlust der Fähigkeit der innerkristallinen Quellung nimmt bei allen Bentoniten der S-Wert deutlich ab: bei den Ca-Bentoniten bis auf 13, beim Na-Bentonit auf 32 und beim Wyoming-Bentonit zunächst nur auf 39 mval, bis schließlich nach Erhitzung auf 700° bei allen Bentoniten der S-Wert auf weniger als 5 mval gesunken ist. Der Zusammenhang zwischen der Änderung der innerkristallinen Quellung und der des Kationenaustausches wird aber offensichtlich überdeckt durch die Abnahme der Austauschfähigkeit schon bei Vorerhitzungstemperaturen, bei denen das Vermögen der innerkristallinen Quellung noch keine Änderung erleidet.

Die Wasseraufnahme aus flüssigem Wasser (Enslin-Wert) zeigt für die niedrig erhitzten Tone die bekannte Überlegenheit der Na-Bentonite über die Ca-Bentonite (s. Abb.). Bei den Na-Bentoniten steigt sogar die Wasseraufnahmefähigkeit durch das Erhitzen zunächst noch an.

Die Änderung des Enslin-Wertes und die des S-Wertes zeigen eine gewisse Parallelität, die besonders deutlich bei den Ca-Bentoniten ist. Bei den Na-Bentoniten entspricht die anfängliche Zunahme des Enslin-Wertes einer recht geringen Abnahme des S-Wertes. Bei Erhitzungstemperaturen über 300° nehmen beide Werte stark ab, um ab 500° niedrige Werte zu erreichen.

Bemerkenswert ist die starke Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit mit dem Fortfall der innerkristallinen Quellung. Dabei ist zu beachten, daß die Verringerung der Wasseraufnahmefähigkeit nicht dem Betrag an Wasser entspricht, der innerkristallin gebunden sein kann, wie z. B. die Rechnung am Wyoming-Bentonit zeigt: Es kann beim auf 390° erhitzten Wyoming-Bentonit, der unter Wasser einen Schichtebenenabstand von 21 Å zeigt, höchstens ein sehr kleiner Teil der 670 g des im Enslin-Gerät aufgenommenen Wassers innerkristallin gebunden sein. Weiter gibt der nicht innerkristallin quellende Glimmer von Sárospatak nach dem Erhitzen auf 100° etwa die gleiche Wasseraufnahme wie der Ca-Bentonit von Geisenheim. Sehr wahrscheinlich wird also auch bei den Bentoniten bei der sichtbaren Quellung der größte Teil des aufgenommenen Wassers zwischen den Kristallen eingelagert werden.

Die Wasseraufnahme der erhitzten Tone aus der Luft über 35%iger Schwefelsäure ($p_{H_2O} = 8,6$ mm), bei der in der Abbildung zu berücksichtigen ist, daß hier wegen der größeren Genauigkeit auf gegläute Substanz bezogen wurde, die Werte also das Hydroxylwasser mit einschließen, zeigt gerade umgekehrte Verhältnisse wie die Enslin-Werte. Die Ca-Bentonite sind hier den Na-Bentoniten überlegen.

Diese schon von Kuroi beobachtete Umkehrung der Verhältnisse bei Ca- und Na-Bentoniten bei steigender Wasseraufnahme kann ihre Ursache darin haben, daß bei niedrigem Wassergehalt der Tone, wie er sich bei der Wasseraufnahme über 35%iger Schwefelsäure einstellt, noch keine beträchtliche Dissoziation der Kationen erfolgt, daß vielmehr die Hydratation der Oberfläche und der in ihr liegenden Kationen ausschlaggebend wird. Diese ist dann beim Ca-Ton größer als beim Na-Ton. Bei einem Angebot von flüssigem Wasser, wie im Enslin-Gerät, wird eine Dissoziation der austauschbaren Kationen eintreten und ausschlaggebend sein, und diese ist bei den Na-Ionen größer als bei den Ca-Ionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Generalinspektor für das deutsche Straßenwesen sei für die Bereitstellung von Mitteln herzlichst gedankt. Herrn Prof. K. Endell sind wir für Unterstützung und Herrn Dr.-Ing. E. Maegdefrau für Beratung und Durchsicht zu besonderem Dank verpflichtet.

Schrifttum.

- (1) U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Z. Kristallogr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **86**, 340 [1933]. — (2) U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, diese Ztschr. **47**, 539 [1934]. — (3) E. Maegdefrau, U. Hofmann, Z. Kristallogr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **86**, 31 [1937]. — (4) E. Maegdefrau, U. Hofmann, ebenda **86**, 293 [1937]. — (5) K. Endell, W. Loos, H. Meischner, V. Berg, Veröff. Inst. dtch. Forschungs- u. Bodenmechanik, Berlin 1938, Heft 5.

Weitere Literatur in der Originalarbeit.

[A. 95.]

(Eingeg. 7. November 1939.)

ZUSCHRIFTEN

Eine Explosion im Laboratorium beim Destillieren von regeneriertem Isopropylalkohol.

Auf folgenschwere Explosionen bei Verwendung von peroxydhaltigem Äther wird öfter hingewiesen¹⁾. Dadurch gewarnt, beobachtet der Chemiker i. allg. die zur Vermeidung derartiger Unglücksfälle nötigen Vorsichtsmaßnahmen. Ein bedauerlicher Vorfall in unserem Laboratorium zeigt, daß Peroxydexplosionen leider nicht nur beim Arbeiten mit Äther, sondern auch in Fällen auftreten können, in denen mit dem Vorhandensein von explosiven Stoffen nicht gerechnet wird.

500–750 cm³ regenerierter Isopropylalkohol aus unserer Chemikaliensammlung (der mit Äther nie in Berührung gekommen war; seine Herkunft ist weiter unten angegeben) wurden zwecks Reinigung unter Verwendung einer ~30 cm langen Widmer-Kolonne fraktioniert destilliert, unter Erhitzung des Siedekolbens auf dem Babobloch mit kleiner Flamme. Die Destillation nahm einen vollkommen normalen Verlauf und war bereits mehrere Stunden im Gang. Als der Destillationsrückstand noch 50–100 cm³

betrug, beobachtete der beaufsichtigende Laborant ein Schäumen und Zischen im Siedekolben und wollte den Brenner entfernen. In diesem Augenblick erfolgte eine überaus heftige, weithin hörbare Detonation, die gläserne Destillationsapparatur wurde vollständig zertrümmert, einzelne Teile in staubfeines Pulver verwandelt. Die weggeschleuderten größeren Glasrümpfer verletzten den Laboranten an beiden Augen, im Gesicht, an Hals und Brust. Die schweren Augenverletzungen machten mehrere Operationen und eine monatelange Spitalbehandlung erforderlich. Die Wucht der umhergeschossenen Glasstücke war so groß, daß mehrere Meter vom eigentlichen Explosionsort entfernt stehende, dickwandige Glasflaschen, sowie Fensterscheiben splitterfrei durchschossen wurden. Der Dreifuß, auf dem erhitzt worden war, schlug tiefe Einkerbungen in den Laboratoriumstisch.

Zunächst schien die Ursache des Unglückes völlig unklar. Die große Heftigkeit, mit der die Explosion erfolgt war, erinnerte an Peroxydexplosionen. Tatsächlich ergab die Prüfung eines Restes in der Flasche, welcher der Isopropylalkohol entnommen worden war, deutlich die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Peroxyden; der Nachweis wurde mit Titanisulfatlösung und Jorissens Reagens (Vanadinsäure) erbracht. Auch der unangenehm stechende Geruch bestätigte diesen Befund.

Wie ist das Auftreten von Peroxyden zu erklären? Gewisse Anhaltspunkte ergibt die Vorgeschichte des Isopropylalkohols.

¹⁾ Z. B. diese Ztschr. **44**, 896 [1931]. Chemiker-Ztg. **62**, 781, 912 [1938]; **62**, 243 [1928]; **51**, 981 [1927].

Dieser war für eine Reduktion mit Aluminium-isopropylat nach Meerwein-Ponndorf zur Darstellung von Crotylalkohol aus Crotonaldehyd³⁾ verwendet und der Überschuß des Alkohols aus der Reaktionsmischung abdestilliert worden; der regenerierte Alkohol stand dann etwa ein Jahr, bevor er zum zweitenmal fraktioniert wurde. Für das Auftreten der Peroxyde bestehen zwei Erklärungsmöglichkeiten:

1. Bei der Reduktion mit Aluminium-isopropylat (wobei auf 110° erhitzt wird) könnte als Nebenprodukt aus diesem und überschüssigem Isopropylalkohol Di-isopropyläther entstanden sein, nach der Gleichung:



Aus Di-isopropyläther bilden sich bei längerem Aufbewahren sehr explosive Peroxyde³⁾.

2. Nach Informationen, die ich Prof. Hörlein (Wuppertal-Elberfeld), Dir. Dr. Kränzlein (Höchst a. M.) und Prof. Meerwein (Marburg a. d. L.) verdanke, ist aber eine andere Deutung wahrscheinlicher: Der regenerierte Isopropylalkohol enthielt vermutlich noch etwas Crotonaldehyd, und dieser leicht autoxydable Stoff dürfte für die Bildung der Peroxyde verantwortlich zu machen sein. Allerdings sind im Schrifttum meines Wissens keine Hinweise auf die Entstehung hochexplosibler Peroxyde aus Crotonaldehyd vorhanden, und es wäre wünschenswert, dieser Frage auf experimentellem Weg nachzugehen. Vielleicht wirkten auch beide Umstände, Anwesenheit geringer Mengen von Di-isopropyläther neben Crotonaldehyd für die Peroxydbildung zusammen, da aldehydhaltiger Äther besonders rascher Luftoxydation unterliegt⁴⁾.

Der hier mitgeteilte bedauerliche Unfall, der durch eine unglückliche Verkettung von unvorhergesehenen Umständen hervorgerufen wurde, ermahnt dazu, die Reinigung von regenerierten Lösungsmitteln, die mit Crotonaldehyd in Berührung gekommen sind, sofort und, um Überhitzung zu vermeiden, durch Destillation im Vakuum vorzunehmen.

Th. Wagner-Jauregg, Frankfurt a. M.,
Chem. Abt. d. Forschungsinst. f. Chemotherapie.

Colorimetrischer Aluminiumnachweis in Korrosionslösungen mit Hämatoxilin.

Bei der Untersuchung der Einwirkung aggressiver Medien auf Aluminium ist es von Vorteil, die in der ersten Zeit des Korrosionsversuches in Lösung gehenden Metallmengen sicher und schnell zu bestimmen, ohne dabei durch Entnahme von zuviel Versuchsflüssigkeit das Reaktionsgeschehen zu stören. Von Wichtigkeit ist auch die Frage, eine Methode zu finden, um sehr geringe Aluminiummengen, wie sie z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf Aluminium in der ersten Zeit auftreten, festzulegen. Als aussichtsreich erschien hier, Farbblackbildungen des Aluminiums mit Farbstoffen des Rotholzes und Blauholzes zu untersuchen, die durch Oxydation in rote chinoide Farbstoffe übergehen und in der Baumwollfärberei schon längere Zeit gebraucht werden.

Bei der Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit (Farblackbildung) von Hämatoxilin mit Aluminium in wäßrigen Lösungen stellte sich heraus, daß die Farbtintensität in keinem proportionalen Verhältnis zu der Aluminiumkonzentration in Lösung steht. Der Farbton springt mit zunehmender Aluminiumkonzentration von Gelb bis ins Tiefviolette. Die Farbtonung ändert sich stark mit der Zeit, sie wird durch Eisensalze beeinflusst. Bereits Gehalte von 0,01 mg/100 cm³ ergeben eine Farbänderung, so daß ein Vergleich, falls auch nur Spuren Eisen anwesend sind, nicht möglich ist. Endlich ist der Farbton sehr abhängig vom pH-Wert, bereits Unterschiede von wenigen Zehnteln machen sich störend bemerkbar.

Aus allen diesen Gründen ist mit Hämatoxilin ein einwandfreier colorimetrischer Nachweis von gelöstem Aluminium nicht möglich.

Wollte man trotzdem für rein qualitative Untersuchungen diese Farbreaktion ausnutzen, so müßte man Farb- und Analysenlösungen für den jeweiligen Verwendungszweck aufeinander abstimmen, wobei zu berücksichtigen ist, daß man hierzu eine größere Anzahl von Vergleichslösungen für verhältnismäßig kleine Meßbereiche ansetzen muß. Dies ist wiederum sehr unbequem, weil die Vergleichslösungen außerdem nicht sehr beständig sind.

Die Colorimetrie mit Hämatoxilin zur Bestimmung der Aluminiumkonzentration in Lösungen, die auf Aluminium und Aluminiumlegierungen einwirken, vor allem, wenn letztere Eisen als Legierungspartner enthalten, dürfte nicht anwendbar sein. Es besteht jedoch die Möglichkeit, bei der Untersuchung der Einwirkung von Wasser auf Aluminium geringe in Lösung gehende Aluminiummengen zu bestimmen unter der oben gegebenen Voraussetzung, daß man abgestimmte Vergleichslösungen mit etwa gleichem pH-Wert für die einzelnen Meßbereiche ansetzt und die Messung schnell durchführt.

Dr. H. Lichtenberg,

Forschungsstelle der Verein. Aluminiumwerke A.-G. Lautawerk.

¹⁾ Young, Hartung u. Crossley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 100 [1936].

²⁾ Siehe dazu Morgan u. Pickard, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, 421 [1936].

³⁾ A. Rieche u. R. Meister, diese Ztschr. **49**, 101 [1936].

NEUE BÜCHER

Die elektrische, optische und kalorimetrische Temperaturmessung. Von W. Grundmann. Glasinstrumentenkunde. 4. Bd. 76 S. R. Wagner Sohn, Weimar 1939. Preis geh. RM. 2,50.

Das vorliegende Werkchen bespricht die Meßgeräte und Meßverfahren der elektrischen, optischen und kalorimetrischen Thermometrie. In gedrängter Form werden jeweils die Theorie des betreffenden Verfahrens und daran anschließend die darauf aufgebauten apparativen Hilfsmittel besprochen. In guten, übersichtlichen Zeichnungen sind sowohl die Schaltungsschemata als auch die apparative Anordnung verdeutlicht. Eine Reihe praktisch wichtiger Tabellen über Strahlungszahlen, Wärmeleitzahlen und spezifische Wärmen ergänzt die Schrift. Nicht nur der Glasfachmann, auch jeder andere, der mit der Messung von Temperaturen, besonders höheren, zu tun hat, kann sich in dem Büchlein Rat über das am zweckmäßigsten anzuwendende Verfahren der Temperaturmessung holen. Das Büchlein kann auch für den Laboratoriumsgebrauch bestens empfohlen werden. G. Scheibe. [BB. 155.]

PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Prof. Dr. K. Becker, General der Art. im Reichskriegsministerium, Berlin, Leiter des Heereswaffen-Prüfwesens, Ordinarius für Wehrtechnik, Physik und Ballistik an der T. H. Berlin und Dekan ebenderselben Wehrtechnischen Fakultät, Senator der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Mitglied der Preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin und Präsident des Reichsforschungsrates, feierte am 14. Dezember seinen 60. Geburtstag.

Dr. L. Kalb, n. b. a. o. Prof. für Chemie an der Universität München, feiert am 17. Dezember seinen 60. Geburtstag.

Ernannt: Prof. Dr. M. Bodenstein, emerit. Ordinarius für Physikalische Chemie, Berlin, zum Ehrenmitglied der Bulgarischen Chemischen Gesellschaft, Sofia. — Doz. Dr. H. Brederick (Organische Chemie), Leipzig, zum außerplanm. Prof. für Chemie. — Dr. phil. habil. H. Chomse, Universität Berlin, zum Dozenten für anorganische Chemie. — Dr. W. Geilmann, n. b. a. o. Prof., Hannover, zum außerplanm. Prof. mit der Verpflichtung, an der T. H. Hannover die Anorganische Chemie zu vertreten. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, emerit. Ordinarius für theoretische Physik, Berlin, zum Ehrenmitglied der Ungarisch-Deutschen Gesellschaft. — Dr. F. Wever, n. b. a. o. Prof. (Physik der Metalle und Metalllegierungen), Bonn, zum außerplanm. Prof. für angewandte Physik.

Gestorben: Prof. i. R. M. Gröger, früher Staatsgewerbeschule Wien, Mitglied des VDCh seit 1890, am 5. Dezember im Alter von 82 Jahren. — Dr. B. Kindt, Vorstandsmitglied der Vereinigten Lausitzer Glaswerke A.-G., Weißwasser, O.-L., langjähriges Mitglied des VDCh, fand am 21. Oktober im Alter von 43 Jahren als Kapitanleutnant der Res. und Kommandant eines Vorpostenbootes den Heldentod. — Dr. L. Lehmann, München, Mitglied des VDCh seit 1901, am 2. Dezember im Alter von 81 Jahren.

Am 23. Oktober 1939 verschied nach kurzer Krankheit auf seinem Gut in Siegsdorf, wo er seit 1927 im Ruhestand lebte, unser früherer Mitarbeiter, der Chemiker

Dr. phil. Hans Lang

im 74. Lebensjahre.

Der Verstorbene hat als Chemiker und Betriebsführer während 35 Jahren unserem Werke angehört und hat sich insbesondere um die Entwicklung des Alizarinrots große und bleibende Verdienste erworben.

Wir werden sein Andenken stets in Ehren halten.

Ludwigshafen a. Rh., den 7. Dezember 1939.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Werke: Badische Anilin- & Soda-Fabrik