

Modifiziertes Kunstharz.

In 700 g entwässertes Vorkondensat werden 70 g Butanol eingearbeitet, und die Mischung 2 Stunden auf 65–70° erwärmt. Das ausgegossene Reaktionsprodukt wird 20–24 Std. bei 75–80° gehärtet; es liefert ein weiches kunstlederartiges Vließ. An Stelle von Butanol können auch 70 g eines Vorlauffettsäuregemisches mit einer Kohlenstoffkette von 6–9 Kohlenstoffatomen verwendet werden.

Diallyliden-pentaerythrit.

448 g Acrolein, 136 g Pentaerythrit und 1,5 g Oxalsäure werden 19 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Nach Neutralisation der Säure mit NaOH wird vom Reaktionswasser (35 g) und überschüssigen Acrolein (316) abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

1. Fraktion 2 mm Hg 107–115° 168 g Diallylidenpentaerythrit.
2. „ 2 mm Hg 115–155° 25 g
- Rückstand 32 g

Durch Umkrystallisieren aus 60proz. wäßrigem Methylalkohol wird ein schmelzpunktrees Produkt erhalten; Diallyliden-pentaerythrit kann durch Titration mit n_{10} Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung in der gleichen Weise wie Acrolein quantitativ bestimmt werden.

Ausbeute an Diallylidenpentaerythrit; 67,4% auf Acrolein berechnet; 79,4% auf Pentaerythrit berechnet. $Kp_s = 108–110^\circ$, $Fp = 42–43^\circ$.

Allyliden-pentaerythrit.

280 g Acrolein, 0,07 g p-Toluolsulfosäure und 510 g Pentaerythrit werden 14 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung von 140 g ungelöstem Pentaerythrit werden 95 g Reaktionswasser und 23 g Acrolein abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert (632 g).

1. Fraktion 2,5 mm Hg 115–120° 115 g Diallylidenpentaerythrit
2. „ 2,5 mm Hg 120–159° 91 g Zwischenfraktion
bestehend aus { 45 g Diallylidenpentaerythrit
46 g Monoallylidenpentaerythrit
125 g Allylidenpentaerythrit
3. „ 2,5 mm Hg 159–161° 33 g
4. „ 2,5 mm Hg 161–180° 33 g
- Rückstand 250 g

Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird ein schmelzpunktrees Produkt erhalten. Unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Acroleins und Pentaerythrits errechnen sich folgende Ausbeuten:

Diallyliden-pentaerythrit-Ausbeute berechnet auf Acrolein	33,1%
„ „ „ Pentaerythrit	27,7%
Allyliden-pentaerythrit-Ausbeute „ „ Acrolein	21,3%
„ „ „ Pentaerythrit	36,2%

$Kp_s = 160^\circ$, $Fp = 79–80^\circ$.

Di-β-methoxy-propionaldehyd-pentaerythrit-acetal.

42 g Diallylidenpentaerythrit, 13 g Methanol und 0,1 g p-Toluolsulfosäure werden 5–6 h unter Rühren auf dem Wasserbad auf 85–90° erhitzt. Nach Neutralisation mit 2 cm³ n-NaOH ($p_H = 6,5–7,0$) wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert.

Es werden 30 g Di-β-methoxy-propionaldehyd-pentaerythritacetal erhalten. $Kp_{0,5} = 153–155^\circ$. $Fp = 58^\circ$ aus Ligroin.

Di-β-acetoxy-propionaldehyd-pentaerythrit-acetal.

10,5 g Diallyliden-pentaerythrit, 7 g Essigsäure und 0,01 g p-Toluolsulfosäure werden 7–8 h unter Rühren auf 60–70° erwärmt. Nach Neutralisation der Säure ($p_H = 7,0$) wird das Reaktionsprodukt bei 0,5 mm Hg fraktioniert. Es werden 5,2 g Di-β-acetoxy-propionaldehyd-pentaerythrit-acetal erhalten. $Kp_{0,5} = 200–204^\circ$. $Fp = 71,5^\circ$ aus Benzin.

Eingeg. am 4. Oktober 1949.

[A 232]

Die Gewinnung von Rubidium aus Carnalliten und seine Bestimmung neben Kalium

Von Prof. Dr. J. D'ANS, Berlin, Kaliforschungsanstalt G.m.b.H.

Mit F. Busch¹⁾ wurde gezeigt, wie durch eine kombinierte fraktionierte Spaltung und Krystallisation aus Carnalliten das Rubidium gewonnen werden kann. Nach dem ausgearbeiteten Verfahren wurden in den letzten Jahren größere Mengen Rubidiums Salze gewonnen. Durch Abscheidung des isomorphen Gemisches der Perchlorate, Reduktion einer gewogenen Menge des Gemisches durch Erhitzen im trockenen HCl-Strom und gravimetrische oder maßanalytische Analyse des entstandenen Chlorid-Gemisches, läßt sich Rubidium schnell bestimmen.

Präparativer Teil

Die Mengen an RbCl in den natürlichen Carnalliten²⁾ sind nicht ganz konstant; der Gehalt nimmt in primären Ablagerungen vom Liegenden zum Hangenden ab. Dies konnte auch für die Carnallite von Krügershall (Teutschenthal) durch spektrophotographische Bestimmungen bestätigt werden. Nur erwies sich der Gehalt an RbCl kleiner als bisher angenommen wurde. Er beträgt dort nur 0,013% auf den Carnallit-Inhalt berechnet gleich 0,077% im Rohsalz mit 55% Carnallit. Bisher wurden 0,02 bis 0,04% RbCl im Carnallit-Anteil angenommen.

Der Gehalt im Meerwasser beträgt 0,000 02% Rb und 0,000 000 2% Cs. Das Mengenverhältnis zum Kalium beträgt

	K	Rb	Cs	Rb: Cs
in g	100	0,054	0,000 54	100:1
in Atomen	100	0,024	0,000 16	100:0,67.

In den untersuchten Carnalliten ist das Mengenverhältnis

	K	Rb	Cs	
in Atomen	0,36	0,000 11	0,000 000 8	in 100 g Carnallit
	100	0,030	0,000 22	
		100	0,72.	

Berücksichtigt man aber, daß ein Teil des Kaliums in den Kalisalzlagern als Polyhalit und in der Kieseritregion als Sylvinit und Carnallit in Hartsalzen krystallisiert, ein weiterer Anteil mit den Bischofit-Laugen verloren gegangen ist, so stellt man fest, daß von 1,3 Teilen des Kaliums des Meerwassers 1,0 Teile in der Carnallitregion vorliegen. Zu berücksichtigen ist ferner, daß im Carnallit der Kieseritregion und in den Bischofit-Laugen auch Rubidium in geringeren Mengen enthalten ist. Demnach kann man annehmen, daß das gefundene Rubidium-Kalium-Verhältnis auf 120 Teile Kalium zu beziehen sei, oder korrigiert auf 100 Atome K 0,025 Atome Rubidium in guter Übereinstimmung mit dem K-Rb-Verhältnis des Meerwassers.

Die Fraktionierung ist nach den früher ausgearbeiteten Vorschriften durchgeführt worden. Dagegen ist für die Abscheidung des Rubidiums aus dem reinen Rb-Carnallit die Weinsäure mit

Vorteil durch Oxalsäure ersetzt worden, wobei das Rubidium als wenig lösliches Tetraoxalat auskrystallisiert.

Dieser Teil des Verfahrens ist wie folgt gestaltet worden. Der aus der Fraktionierreihe abgesonderte Rubidiumcarnallit wird mit wenig Wasser und mit so viel überschüssiger Oxalsäure warm versetzt, daß nach Abkühlen und Abscheidung des $RbH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ die stark salzsauer gewordene Lösung auch an Oxalsäure gesättigt ist, was leicht mikroskopisch festgestellt werden kann. Man saugt das wohlkrystallisierende Tetraoxalat ab und krystallisiert es durch Lösen in heißem Wasser und Abkühlen um. Die Tetraoxalate sind kongruent in heißem Wasser leicht löslich. Will man das Caesium, welches das Rubidium begleitet, gewinnen, so führt man eine kurze Fraktionierreihe des Tetraoxalates durch, das Caesium geht als die leichter lösliche Komponente in die Mutterlauge.

Das Rubidium-tetraoxalat wird bei mäßiger Temperatur nach Carbonat verglüht. Man erhält ein weißes Produkt. Beim Verglühen des Bitartrates kann die Abscheidung von Kohlenstoff nicht verhindert werden, man muß daher das Carbonat lösen, filtrieren und eindampfen, was bei diesem sehr leicht löslichen Salz nicht bequem und verlustlos durchzuführen ist.

Die salzsauren oxalsäure-haltigen Mutterlaugen enthalten noch merkliche Mengen an Rb und etwas Cs. Sie werden mit $Mg(OH)_2$ neutralisiert; es bildet sich Magnesiumchlorid, während die Oxalsäure als Magnesiumoxalat ausfällt. Dies wird abfiltriert und mit Wasser ausgekocht, um alles anhaftende Rubidium herauszulösen. Die neutralen Filtrate werden gemeinsam so weit eingedampft, daß beim Abkühlen Carnallit auskrystallisiert und die Mutterlauge an $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gesättigt ist. Die $MgCl_2$ -reiche Mutterlauge geht an passender Stelle in die Hauptfraktionierreihe zurück, desgleichen der Carnallit. Will man dagegen das Caesium gewinnen, das in diesem Carnallit angereichert ist, so führt man diesen wieder in Tetraoxalat über, das man in die entsprechende Fraktionierreihe einfügt. Das in den Mutterlaugen der Oxalat-Reihen angereicherte Caesium wird durch Eindampfen, Trocknen und Verglühen in Carbonat übergeführt, dieses in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure neutralisiert, mit Aluminium-

¹⁾ Z. anorg. Chem. 232, 337–368 [1937].

²⁾ E. Witke-Dörfurt, ebenda 76, 132 [1912]; Kall 6, 245–254 [1912].

sulfat versetzt und als Alaun fraktioniert. Das Caesium geht in den Kopf und kann so rein gewonnen werden³⁾.

Dieses in sich geschlossene Verfahren arbeitet also so, daß neue abzustoßende Mutterlaugen nicht entstehen, die immer die Quelle von Verlusten sind. Aus der ganzen Trennungsreihe werden nur aus der ersten Fraktion die $MgCl_2$ -reiche Mutterlauge und das fast Rb-freie KCl ausgetragen.

Analytischer Teil

Arbeitsvorschrift: Man scheidet das Gemisch der Perchlorate nach den gleichen Methoden ab, die zur quantitativen Bestimmung des Kaliums als Perchlorat bekannt sind. Von dem bei ungefähr 180° getrockneten Perchlorat-Gemisch wägt man etwa 0,2 bis 0,5 g in ein geräumiges Schiffchen aus Porzellan oder Quarzglas ein und bedeckt die Substanz zweckmäßig mit etwas ausgeglühtem reinem Sand. Man bringt das Schiffchen in ein einseitig ausgezogenes Rohr aus schwerschmelzbarem Glas oder besser aus Quarzglas, leitet durch dieses einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff⁴⁾, worauf man vorsichtig mit einem Schnittbrenner erhitzt. Die Reduktion verläuft lebhaft unter Bildung von Chlor, Chloroxyden und Wasserdampf, wobei die Substanz teilweise schmilzt. Die Bedeckung mit dem Quarzsand verhindert zu starke Blasenbildung und Verspritzen der Substanz. Bei zu raschem Erhitzen verläuft die Reduktion stürmisch und es können Verluste durch Versprühen eintreten. Nach beendeter Reduktion werden gegebenenfalls noch die Spritzer im Rohr erhitzt. Man schaltet den HCl-Gasstrom ab, saugt unter mäßiger Erwärmung trockene Luft durch das Rohr, bis alle Feuchtigkeit und Salzsäure entfernt sind und läßt abkühlen. Der Inhalt des Schiffchens wird in Wasser gelöst, das Rohr mit wenig Wasser ausgespült und in den vereinigten Lösungen das gebildete Chlorid mit 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung titriert oder als $AgCl$ ausgewogen.

Zur Entwicklung des HCl läßt man konz. H_2SO_4 in rauchende rohe HCl eintropfen, wäscht den Gasstrom mit konz. H_2SO_4 und leitet ihn dann, um Flüssigkeitstropfen zurückzuhalten, durch ein mit Baumwollwatte gefülltes kurzes Rohr. Vor dem Erhitzungsrohr bringt man 2 T-Stücke mit Quetschhähnen oder Dreiweghähnen an, eines dient zum Ableiten des sich nachentwickelnden HCl nach Beendigung der Reduktion, durch das zweite wird die mit $CaCl_2$ getrocknete Luft eingesaugt. Das ausgezogene Ende des Erhitzungsrohrs verbindet man mit einer Waschflasche mit großer Wasseroberfläche (Erlenmeyer-Kolben oder Woulffsche Flasche) zur Absorption der überschüssigen Salzsäure. Das Einleitungsrohr soll, um ein Zurücksteigen zu vermeiden, in das Wasser nicht eintauchen.

Das Perchlorat-Gemisch darf keine fremden Chloride ($BaCl_2$) oder Perchlorate (NH_4ClO_4)⁵⁾ enthalten. Letzteres macht sich durch einen Anflug von NH_4Cl im Erhitzungsrohr bemerkbar.

³⁾ W. Feit u. K. Kubierschky, Chemiker-Ztg. 16, 335 [1892].
⁴⁾ Die Reduktion der Perchlorate im HCl-Gasstrom ist von O. Hönigschmid u. R. Sachtleben versuchsweise zur Ermittlung des Verhältnisses Cl:4 O im Bariumperchlorat benutzt worden. Z. anorg. Chem. 178, 1–32 [1929].

Analytisch-technische Untersuchungen

Kritische Betrachtung zur Blutalkoholbestimmung

Von Dr. H. WILLEKE und Dipl.-Chem. GERTRUD NIGMANN. Aus dem Chemischen Untersuchungsamt Recklinghausen

Die klassische Alkoholbestimmung im Blut nach Widmark ist nach wie vor die exakteste Methode zur Erfassung des vorhandenen Alkohols. Sie beruht auf der Reduktion einer Kaliumbichromat-Lösung durch den in Freiheit gesetzten Alkohol in den dafür konstruierten Widmark-Kölbchen. Wesentlich bei dieser Methode ist die sachgemäße Entnahme der Blutproben und die Art der verwendeten Desinfektionsmittel. Vor dem Kriege war dies unwesentlich, da zur Blutentnahme die präparierten Kollerschen Venülen verfügbar waren, in denen das Blut steril entnommen und aufbewahrt wird. Z. Zt. sind diese von den Behring-Werken hergestellten Venülen nicht zu haben und man ist darauf angewiesen, das Blut mit einer Spritze zu entnehmen und in Röhrchen zu füllen. Wir sind dazu übergegangen, dickwandige Reagens- oder Präparatengläser mit Gummistopfen zu verschließen und sie an die Polizeistationen zu verteilen mit der Anweisung, entnommene Blutproben umgehend zur Analyse einzuschicken.

Durch ungünstige Verhältnisse bedingt, kommt es vor, daß Blutproben erst nach einem, zwei oder mehr Tagen nach der Entnahme überbracht werden. Teilweise werden aus Fachkreisen Einwände gegen die Brauchbarkeit der dann ermittelten Alkoholwerte laut, und wir haben uns daher eingehend mit dieser Frage befaßt.

Besteht der Verdacht, daß die ursprüngliche Substanz NH_4 enthält (z. B. in den natürlichen Carnalliten), so dampft man ihre Lösung vor dem Zusatz an Perchlorat mit etwas reinstem NaOH alkalisch ein. In $MgCl_2$ enthaltenden neutralen Lösungen, z. B. denen der Carnallite, kann man das NH_4 auch durch Eindampfen mit wenig $NaNO_2$ zerstören. Der Cs-Gehalt (etwa $\frac{1}{100}$ des Rb-Gehaltes) stört bei den meisten Bestimmungen nicht merklich, es sei denn, daß bei der Fraktionierung der Rb-Salze eine Anreicherung des Cs eingetreten wäre. Die gesamte Bestimmung ist bei Abwesenheit von Sulfat und bei einiger Übung in zwei Stunden ausführbar.

Das Perchlorat-Gemisch kann man durch Eindampfen mit $HClO_4$ oder durch Aussalzen mit einer konzentrierten $NaClO_4$ -Lösung gewinnen⁶⁾. Das letztere Verfahren ist bei Anwesenheit von SO_4 bequemer, weil dieses nicht vorher gefällt zu werden braucht.

Berechnung. S = eingewogene Menge des Perchlorat-Gemisches, N = Zahl der gefundenen Äquivalente Cl = $[0,0001 \times \text{Titer} \times \text{cm}^3 \cdot 0,1 \text{ n } AgNO_3 \text{ oder } \frac{\text{gef. g } AgCl}{AgCl}]$

$$x \cdot KClO_4 + y \cdot RbClO_4 = S; N = x + y; x = (N - y); y = \frac{S - N \cdot KClO_4}{Rb - K}$$

$$\text{Atomprozent Rb} = \frac{y}{N} \cdot 100 = \frac{S - N \cdot KClO_4}{(Rb - K) N} \cdot 100$$

$$\text{Gewichtsprozente } RbClO_4 = y \cdot \frac{RbClO_4}{S} \cdot 100; \% \text{ RbCl im Gemisch}$$

$$(KCl + RbCl) = \frac{yRbCl}{y(Rb - K) + N \cdot KCl} \cdot 100$$

$$\% \text{ Rb} = \frac{yRb}{y(Rb - K) + NK} \cdot 100 \text{ im Gemisch (K + Rb)}$$

Den Fehler, den ein Caesium-Gehalt von $\frac{1}{100}$ des Rb Inhaltes bedingt, beträgt

$$y' = \frac{S - N \cdot KClO_4}{Rb - K} + \frac{0,01y(132,8 - 85,5)}{Rb - K} = y \left[1 + \frac{0,01 \cdot 47,3}{48,4} \right]$$

$$y' \sim y \cdot 1,01$$

also nur 1% des ermittelten Rubidium-Gehaltes. Um diesen Betrag ist der K-Inhalt tatsächlich höher.

Die Genauigkeit des Analysenverfahrens ist genügend groß, um den Rb-Gehalt von etwa 2 bis 96 Atom% mit befriedigender Übereinstimmung ermitteln zu können. — Betrüge die Wäge- und Analysengenauigkeit nur 1 mg, so wäre $y = \pm \frac{0,001}{48,4} = \pm 0,0000215$ oder bei einer Einwaage an Perchloraten

von 0,2 g $KClO_4$	1,5 Atom% Rb
0,5 g $KClO_4$	0,6 Atom% Rb
0,2 g $RbClO_4$	2,0 Atom% Rb
0,5 g $RbClO_4$	1,6 Atom% Rb.

Man kann die Analyse auch so ausgestalten, daß man aus einer gewogenen Menge Rohprodukt das Perchlorat-Gemisch quantitativ abscheidet, dann läßt sich auch der Rb-Gehalt im Rohprodukt berechnen. Das Analysenverfahren eignet sich auch zur indirekten Bestimmung von Gemischen von Rubidium- und Caesium-Salzen.

Eingeg. am 14. Dezember 1948. [A 209]

⁵⁾ Ammoniumperchlorat kann vorher durch Erhitzen der Probe auf über 250° zersetzt werden.

⁶⁾ J. D'Ans, diese Ztschr. 47, 583 [1934].