

Lösung erschöpfend ausgeäthert und der Ätherauszug mit Natriumsulfat getrocknet. Dabei erhält man als Rückstand ein dunkelbraunes Öl, das nach dem Anreiben mit Acetonitril allmählich teilweise krystallin erstarrt. Ausb. 2.3 g.

Die Säure kann durch Eindunsten ihrer Acetonitrillösung gereinigt werden (Schmp. 220—223°). Sie wird jedoch zweckmäßig nach Entfernung der grössten Schmieren (durch Waschen mit Acetonitril) sofort in ätherischer Lösung mit Diazomethan in den Tetramethylester überführt. Dieser bildet aus Ligroin-Essigester farblose Prismen vom Schmp. 107—108°.

5.212, 5.329 mg Sbst.: 11.829, 11.791 mg CO<sub>2</sub>, 2.333, 2.381 mg H<sub>2</sub>O. — 3.817, 3.738 mg Sbst.: 8.956, 8.800 mg AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (388). Ber. C 61.8, H 5.2, OCH<sub>3</sub> 31.9. Gef. C 61.9, 61.7, H 4.9, 5.0, OCH<sub>3</sub> 31.0, 31.1.

Wird das rohe Verseifungsprodukt ohne weitere Vorbehandlung 2 Stdn. mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, so scheidet sich beim langsamen Eindunsten der Reaktionsflüssigkeit über Ätzkali das Dianhydrid in Krystallen ab, die aus Essigsäureanhydrid umgelöst werden. Schwach gelbliche, langgestreckte Blättchen ohne scharfen Schmelzpunkt, die ab 220° unter allmählicher Dunkelfärbung sintern und sich bei 260° heftig zersetzen.

5.646 mg Sbst.: 13.456 mg CO<sub>2</sub>, 1.516 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (296). Ber. C 64.9, H 2.7. Gef. C 65.0, H 3.0.

Erwärmt man eine Probe des Anhydrids mit einigen cem 30-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad, so geht es langsam in Lösung. Durch Ansäuern und Ausäthern erhält man die Säure als zähes Öl. In Acetonitril aufgenommen, scheidet sie sich bald in weißen Drusen ab. Durch Veresterung dieser Säure mit Diazomethan erhält man wieder Tetramethylester vom Schmp. 107—108°.

## 205. Eugen Bamann und Emil Heumüller: Bestimmung von Lanthan, Cer und anderen seltenen Erden auf colorimetrischem Wege.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Deutschen Karls-Universität in Prag.]

(Eingegangen am 24. September 1942.)

Eine Bestimmung von Lanthan, Cer und anderen seltenen Erden, die schwerlösliche Orthophosphate bilden, kann auf indirektem Wege in der Weise erfolgen, daß man die Metalle als Orthophosphate fällt und dann aus dem Phosphorsäuregehalt dieser Verbindung berechnet. Die Phosphorsäure wird dabei colorimetrisch nach der sogenannten Molybdänblau-Methode bestimmt.

Ausschlaggebend ist der Umstand, daß die geprüften seltenen Erden unter den Versuchsbedingungen ausschließlich tertiäre, schwerlösliche Phosphate bilden; die Reaktion verläuft also einheitlich und praktisch quantitativ. Kleine und kleinste Mengen von Lanthan und Cer sind auf diese Weise in Reihenversuchen genau, rasch und bequem bestimmt worden.

Wir haben das Verfahren<sup>1)</sup> für einen Spezialzweck entwickelt: Es ermöglichte uns die Untersuchung der Reaktionskinetik der „phosphatatischen“

<sup>1)</sup> Bisher scheint das Verfahren noch nicht angewandt worden zu sein. In der referierenden Literatur fanden wir es jedenfalls nicht angeführt; auch das einschlägige Werk aus jüngster Zeit, B. Lange, Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie, Berlin 1941, nennt es nicht.

Wirkung gewisser Metallhydroxyde, worunter wir die Spaltung von Estern der Phosphorsäure, die Überführung von anorganischem Pyrophosphat in Orthophosphat, die Aufspaltung von Polyphosphorsäuren in Orthophosphorsäure und die Umwandlung von Metaphosphat in Orthophosphat durch z. B. Lanthanhydroxyd verstehen<sup>2)</sup>. Es kann aber gewiß auch in anderen Fällen von Nutzen sein, zumal wir nur über verhältnismäßig wenige einfache und rasche Verfahren zur Bestimmung von seltenen Erden verfügen.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) Die allgemeinen Versuchsbedingungen.

Bezüglich der variierbaren äußeren Bedingungen bei der Fällung des Phosphats, wie  $p_H$ , molare Konzentration der Reaktionsteilnehmer, Reihenfolge ihrer Zugabe, Fällungstemperatur und Ausfällungsdauer, ergaben sich folgende Erfahrungen:

Bei neutraler bis schwach saurer Reaktion ( $p_H$  7—4) fällt einheitliches tertiäres Phosphat, dessen Löslichkeit im erwähnten  $p_H$ -Bereich und bei Zimmertemperatur gering ist. Wir gelangten schon zu befriedigenden Ergebnissen, wenn die Lanthansalz-Lösung mit einer Lösung von primärem oder sekundärem Natriumphosphat<sup>3)</sup> im Überschuß gefällt wurde; gleichwohl ziehen wir es vor, im Bestimmungsverfahren der Lösung des zu fällenden Metallsalzes Alkaliacetat zur Herabsetzung einer zu hohen Wasserstoff-Ionen-Konzentration hinzuzufügen.

Für Lanthan und Cer kann demnach die Bildung des tertiären Phosphats unter den üblichen Fällungsbedingungen nunmehr mit Sicherheit angenommen werden; für die Existenz eines sauren Phosphats ergeben sich keine Anhaltspunkte<sup>4)</sup>.

Bei Veränderung der sonstigen Versuchsbedingungen fanden wir einen Überschuß des Fällungsmittels, entsprechend  $PO_4''' : La''' = 2:1$ , nützlich. Unter diesen Verhältnissen gestaltet sich auch das Auswaschen des Niederschlags, wozu sich eine  $n/_{50}$ -Natriumacetat-Lösung eignet, gut und ohne zu großen Zeitaufwand durchführbar. Die Ausfällungsdauer hängt von der jeweiligen Konzentration des zu fällenden Metalls ab. Die quantitative Fällung von z. B. 100 mg  $La(NO_3)_3 + 6H_2O$  in etwa  $mol/_{40}$ -Lösung erfordert bei Zimmertemperatur nur  $\frac{1}{2}$ —1 Stde., die Ausfällung von 0.2 mg des Salzes in etwa  $mol/_{550}$ -Lösung dagegen 20—24 Stdn. Für die Abtrennung der Phosphatfällung bedient man sich einer Zentrifuge. 5—10 Min. Zentrifugieren bei 3500 Umdrehungen reicht aus, um ein genügendes Festhaften des Niederschlags am Boden des Zentrifugenglases, wie es zum Dekantieren notwendig ist, herbeizuführen. Das Füllen selbst sowie das Auswaschen des Niederschlags erfolgt im Zentrifugenglas.

<sup>2)</sup> E. Bamann u. M. Meisenheimer, B. **71**, 1711, 1980, 2086, 2233 [1938]; Zusammenfassung: E. Bamann, Angew. Chem. **52**, 186 [1939]; Fortsetzung dieser Untersuchungen: E. Heumüller, Dissertat. Tübingen 1941 (D 21).

<sup>3)</sup> Eigentümlicherweise wichen in stärker alkalischem Mittel gewonnene Ergebnisse etwas von den theoretischen Werten ab, z. B. wenn die Metallsalz-Lösung in die Lösung des tertiären Alkaliphosphats eingetragen wurde. Ob unter diesen Verhältnissen nicht ebenso eine ausschließliche Umsetzung zu tertiärem Phosphat erfolgt, werden wir in einigen späteren Versuchen klären.

<sup>4)</sup> Gmelin-Kraut, Handb. der anorgan. Chemie, 7. Aufl., Heidelberg 1932, Bd. VI, Abt. 2.

Die Phosphorsäure bestimmt man nach Überführung in Phosphor-Molybdänblau auf colorimetrischem Wege. Es empfiehlt sich hierfür, besonders wenn Reihenversuche durchzuführen sind, das lichtelektrische Verfahren. Bei Anwendung eines lichtelektrischen Colorimeters, z. B. des Universalcolorimeters nach B. Lange, geht die colorimetrische Bestimmung der blauen Lösungen schnell und genau vonstatten<sup>5)</sup>.

Unter den Bedingungen der Fällungsmethode, die nachfolgend beschrieben wird, und Anwendung des lichtelektrischen Verfahrens bei der colorimetrischen Phosphorsäure-Bestimmung erreichte die Abweichung vom theoretischen Wert auch bei kleinsten Mengen und geringen Konzentrationen der seltenen Erden fast nie den Wert von  $\pm 1\%$ ; meistens ergab sich ein Fehler um  $\pm 0.5\%$  und darunter.

## II) Durchführung der Bestimmungsmethode.

In einem Zentrifugenglas von 50 ccm Inhalt bringt man zu 5 ccm Metallsalz-Lösung (entsprechend 50 mg  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  bzw. 50.15 mg  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) 3 ccm  $n\text{-CH}_3\text{COONa}$ , verdünnt mit 17 ccm destilliertem Wasser und läßt zu diesem Gemisch bei Zimmertemperatur unter leichtem Bewegen des Zentrifugenglases tropfenweise, jedoch in rascher Folge 5 ccm einer Lösung von primärem oder sekundärem Alkaliphosphat, dessen Konzentration so gewählt ist, daß sich etwa das Verhältnis  $\text{PO}_4'''':\text{La}''' = 2:1$  ergibt, zufließen. Unter öfterem Umschwenken verbleibt die Fällung  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. bei Zimmertemperatur. Dann zentrifugiert man den Niederschlag in 5 Min. bei 3500 Umdrehungen ab, dekantiert vorsichtig und wäscht den am Boden des Zentrifugenglases haftenden Niederschlag mit  $n/_{50}$ -Natriumacetat-Lösung in der Weise aus, daß er zunächst mit Hilfe eines Glasstabes und so viel Waschflüssigkeit, wie zur Erreichung einer Aufschlammung gerade notwendig ist, gründlich durchgerührt wird; zu dieser Aufschlammung des Niederschlags, durch die ein besseres Herauswaschen der Mutterlauge erreicht wird, gibt man sodann den Rest von insgesamt 40 ccm Waschflüssigkeit, zentrifugiert nach kräftigem Umschwenken abermals 5 Min., dekantiert wiederum vorsichtig und wiederholt dieses Auswaschen noch 2-mal. Der Niederschlag wird nunmehr in einigen Tropfen 25-proz. Salzsäure aufgelöst und in einen Meßkolben von 200 ccm übergespült. Nach Ergänzung des Volumens können aliquote Teile colorimetrisch<sup>6)</sup> auf ihren Phosphorsäuregehalt untersucht werden.

Bei der Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Lanthan oder Cer ist es notwendig, Verdünnungen bei der Fällung auf das notwendige Maß einzuschränken. Zur Bestimmung von beispielsweise 0.2 mg  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0.06416 mg  $\text{La}'''$ , eignen sich folgende Bedingungen: 0.02 ccm Lanthannitrat-Lösung (0.2 mg  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), 0.20 ccm  $n\text{-CH}_3\text{COONa}$ , 0.05 ccm einer Lösung von *prim.* oder *sek.* Alkaliphosphat ( $\text{PO}_4'''':\text{La}''' = 2:1$ ). Die Zentrifugengläser sind dabei entsprechend kleiner zu wählen; man setzt sie mit Hilfe eines ausgebohrten Korks in größere Zentrifugengläser ein. Auch die Menge der Waschflüssigkeit ist anzupassen. Der Fällung selbst muß man etwa 24 Stdn. Zeit lassen. Bei solch kleinen

<sup>5)</sup> Siehe hierzu: B. Lange, Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie, Berlin 1941, S. 283; E. Bamann u. K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, Gg. Thieme, Leipzig 1941, S. 1607.

Phosphatmengen dient der gesamte Niederschlag, nachdem er in wenigen Tropfen Salzsäure gelöst wurde, zur colorimetrischen Phosphorsäure-Bestimmung.

Der Umrechnung von gefundener Phosphorsäure in gesuchte Metallmenge, beispielsweise Lanthan, legt man die Beziehungen zugrunde:  $100 \text{ mg La}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $32.08 \text{ mg La}^{+++}$  entsprechen  $54.03 \text{ mg LaPO}_4$  oder  $16.407 \text{ mg P}_2\text{O}_5$ . Man erhält demnach aus der gefundenen Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  durch Multiplikation mit dem Faktor 1.955 jeweils die gesuchte Menge  $\text{La}^{+++}$ .

## 206. Erwin Ott: Über das Dichloracetylen, III. Mitteil.\*): Darstellung und einige Vorlesungsversuche mit der gefahrlos zu handhabenden Molekülverbindung mit Äther.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule in Stuttgart.]  
(Eingegangen am 26. September 1942.)

In den letzten 15 Jahren ist das Dichloracetylen im Hinblick auf seine ungewöhnlich große Reaktionsfähigkeit von einer großen Anzahl meiner Mitarbeiter, deren Anteil in den folgenden Mitteilungen zum Ausdruck kommt, viele hundertmal dargestellt und nach allen Richtungen hin untersucht worden. Das Gesamtergebnis kann durch die Feststellung zusammengefaßt werden, daß weder das Dibrom- und noch weniger das Dijodacetylen in ihrer Reaktionsfähigkeit dem Dichloracetylen zur Seite gestellt werden können. Aber auch das Monochloracetylen und das Phenylchloracetylen stehen in dieser Hinsicht weit hinter<sup>1)</sup> dem Dichloracetylen zurück, das damit als das bei weitem reaktionsfähigste aller bekannten Acetylene erscheint.

Die zuerst von meinem Mitarbeiter W. Ottemeyer<sup>2)</sup> mitgeteilte Darstellungsmethode aus Trichloräthylen und Ätzkali, die sich seither durchaus bewährt hat, wurde von L. Metz<sup>3)</sup> als zu gefährlich bezeichnet. Zusammen mit der von mir in der I. Mitteilung erwähnten Warnung von J. Böeseken vor den Gefahren beim Arbeiten mit Dichloracetylen hat diese erneute Warnung meinen Mitarbeitern die völlig ungestörte Bearbeitung des interessanten Arbeitsgebietes während des vergangenen Jahrzehnts gesichert und ihnen allen Gelegenheit gegeben, in zahlreichen Diplomarbeiten und Doktor-dissertationen ihr experimentelles Können zum Abschluß ihres Studiums unter Beweis zu stellen.

Die langjährigen Erfahrungen bei den vielen Darstellungen haben ergeben, daß man bei vorsichtigem Arbeiten auch ohne Verwendung von Äther in der früher beschriebenen Weise Dichloracetylen darstellen kann, und daß Entzündungen im Reaktionsrohr nur bei ganz unvorsichtigem, zu schnellem und unregelmäßigem Zutropfen des Trichloräthylens auftreten und im übrigen nur zu recht harmlosen Verpuffungen führen. Um aber auch Anfängern ein völlig gefahrloses Arbeiten zu ermöglichen, wird im folgenden auf die schon in der letzten Mitteilung erwähnte Darstellungsweise bei Gegenwart von Äther zurückgegriffen. Um ihre völlige Gefahrlosigkeit

\*) I. Mitteil.: B. **63**, 1941 [1930]; II. Mitteil.: B. **64**, 1324 [1931].

<sup>1)</sup> Vergl. dazu die nachfolgenden Mitteilungen IV und VI.

<sup>2)</sup> Dissertat. Münster 1926 (D 6).

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 142 [1932].