

200. F. Henrich: Über die Anreicherung radioaktiver Substanz in eisenhaltigen Quellenabsätzen.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

In meinen Arbeiten über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen¹⁾ hatte ich schon vor Jahren gezeigt, daß Gas, Wasser und Sinter (so heißen die Quellenabsätze) dieser Naturgebilde radioaktiv sind. Die Radioaktivität der Gase und des Wassers wird, wie ich nachwies²⁾, ausschließlich oder so gut wie ausschließlich durch Radium-Emanation³⁾ bedingt. Die Radioaktivität der Sinter dagegen ist zusammengesetzt. Es herrschen hier ähnliche Verhältnisse, wie sie G. L. Blanc⁴⁾ bei den Quellenabsätzen von Echaillons und Salin-les-Moutiers, sowie Elster und Geitel⁵⁾, C. Engler und Sieveking⁶⁾ u. a. bei den Quellensedimenten von Nauheim, Baden-Baden u. a. Orten fanden. Die Zerfallskurve des mit den Sedimenten erzeugten aktiven Niederschlags (der sog. induzierten Aktivität) hatte bei Sintern der Wiesbadener Thermalquellen ein ähnliches Aussehen wie bei den Sedimenten der genannten anderen Quellen. Blanc, Elster und Geitel, C. Engler u. a. war es gelungen nachzuweisen, daß diese Kurve durch eine Übereinanderlagerung zweier Komponenten zustande kommt, deren eine dem Zerfalls-Typus des aktiven Niederschlags der Radium-Emanation, deren andere dem Zerfalls-Typus des aktiven Niederschlags der Thorium-Emanation folgt.

Die Trennung der Produkte der Radium- und Thorium-Reihe in den Quellensedimenten wurde mehrfach durchgeführt. Sie gelang vor allem dadurch, daß man die Sedimente zunächst in Salzsäure löste und die Lösung mit Schwefelsäure behandelte. Dabei schieden sich Radium- (und Radium-isotope-) haltige Sulfate ab. Aus dem Filtrat fiel Ammoniak einen viel Eisen enthaltenden Niederschlag, der das Radiothorium schon stark angereichert enthielt. Als dieser Eisenniederschlag mit Oxalsäure behandelt wurde, blieb ein Teil ungelöst und erwies sich noch als Radium-haltig. Aus der Lösung aber entstand mit Ammoniak ein Niederschlag, der Emanation vom Thorium-Typus abgab, die vom Zerfall des Radiothoriums herrührte, das in jenen Sedimenten enthalten war. Man konnte

¹⁾ Z. Ang. 1904, 1759; 1905, 1011; 1907, 49; 1912, 16; M. 26, 149 [1905]; 27, 1259 [1906]. — Physikal. Ztschr. 8, 112 [1907]; Ch. Z. 1906, 220; 1912, 473; Z. El. Ch. 13, 393; 15, 751; B. 41, 4296 [1908]; Z. a. Ch. 65, 117 [1909].

²⁾ Z. El. Ch. 15, 751 [1909]; Z. a. Ch. 65, 122 [1909].

³⁾ Im Wasser gelöst finden sich Spuren von Radiumsalz, Z. a. Ch. 65, 131 [1909].

⁴⁾ Physikal. Ztschr. 6, 703 [1905]; 7, 620 [1906]; 8, 321 [1907].

⁵⁾ Physikal. Ztschr. 6, 67 [1905]; 7, 445 [1906].

⁶⁾ Z. a. Ch. 53, 21 [1907].

nun das Radiothorium zum großen Teil aus der vom Radium befreiten Eisenlösung dadurch niederschlagen, daß man in ihr, durch sukzessiven Zusatz von etwas löslichem Bariumsalz und Schwefelsäure, eine Fällung von Eisenhaltigem Bariumsulfat erzeugte. Ein beträchtlicher Teil des Radiothoriums wurde so mitgerissen und ließ sich nach dem Aufschluß des Sulfats durch Ammoniak auf einer geringen Menge niederfallendem Eisenhydroxyd anreichern. Diese Trennung war verlustreich und schien mir verbesserungsbedürftig, als ich eine größere Menge Sinter der Wiesbadener Thermalquellen aufarbeitete.

Bei der analytischen Zerlegung dieser Sinter hatte ich gefunden, daß die Radioaktivität vorzugsweise bei zwei Fraktionen bleibt. Ein Teil haftet stets an dem in Salzsäure unlöslichen Teil des Sinters, der andere an der Eisenhaltigen Fällung, die die salzsaure Lösung des Sinters mit Ammoniak gibt. Das »Salzsäure-Unlösliche« besteht in getrocknetem Zustande in der Hauptsache aus Kieselsäure (46.7%), Calciumoxyd (12.1%), Eisenoxyd (11.5%), Aluminiumoxyd (4.44%), organischer Substanz (3%) und kleineren Mengen von As, Mn usw. Die »Ammoniakfällung« enthält in getrocknetem Zustande vorzugsweise Eisenoxyd (61%), Kalk (5.8%), Manganoxydoxydul (5.7%), Tonerde (3.67%), ferner geringe Mengen von As-, Sr- u. a. Oxyden sowie 2.54% in Salzsäure Unlösliches.

Bei der weiteren analytischen Zerlegung dieser Fraktionen konnten Kieselsäure, Calcium, Aluminium usw. und auch Mangan inaktiv abgeschieden werden. Die Aktivität blieb vorzugsweise beim Eisenhydroxyd und bei Kohle, die durch Zersetzung der organischen Substanz durch Schwefelsäure (bei der Entfernung der Kieselsäure durch Flußsäure) entstand. Auch durch Bariumsulfat, das durch Zusatz geringer Mengen löslichen Bariumsalzes in der Schwefelsäurehaltigen Sinterlösung entstand, wurde stets Radioaktivität in beträchtlichem Maße mitgerissen.

Diese Radioaktivität wurde durch Spuren von Radium, Mesothorium und geringe Mengen von Radiothorium hervorgerufen, die sich nach der Methodik von Blanc, Elster und Geitel, C. Engler u. a. zwar trennen ließen; doch machte es sich störend geltend, daß Radiothorium so nur sehr verlustreich von Eisen zu scheiden war. Es gelang mir, hier eine erheblich bessere Methode auszuarbeiten, deren Prinzip sich vielleicht auch sonst in der Radiochemie bewähren dürfte. Die meisten Versuche und Messungen wurden dabei von den HHrn. Schön und R. Maurer ausgeführt.

Wie schon Elster und Geitel in ihren Arbeiten hervorhoben, wird Radiothorium aus Lösungen durch Fällungen überaus leicht mitgerissen. Dabei haben zweifellos manche Fällungen die Eigenschaft, das Radioelement vollständiger mitzureißen als andere, beim Radiothorium z. B. FeO_3H_3 . Ich fand nun, daß dies Mitreißen in erheblich geringerem Maße stattfindet, wenn sich die nicht radioaktiven Bestandteile aus der Radiothorium enthaltenden Lösung durch KrySTALLISATION langsam ausscheiden. Das wurde zunächst bei der Kry-

stallisation von Eisenchlorid, später bei der Ausscheidung von Eisenalaun aus Lösungen von Wiesbadener Thermalquellensinter gefunden. Doch waren auch diese Krystallisationen der Eisenoxydsalze noch erheblich radioaktiv und verloren die Aktivität nur langsam durch öfteres Umkrystallisieren. Die Sache änderte sich aber mit einem Schlage, als die Eisenoxydsalze in der Sinterlösung zu Eisenoxydullösungen reduziert und diese zur langsamen Krystallisation gebracht wurden. Nun schieden sich die ersten Krystallisationen von Ferrosulfat, das sich besonders gut eignete, völlig inaktiv aus, und die Aktivität reicherte sich in der Lösung an. Man kann sie dann aus den eisenarmen Lösungen nach der Oxydation derselben durch eine Ammoniakfällung abscheiden und sie daraufhin nach den früheren Methoden behandeln. Man kann aber auch das Eisen der letzten Mutterlaugen elektrolytisch ausfällen und die Radioaktivität auf anderen Unterlagen als Eisenhydroxyd niederschlagen, doch wurden dadurch bisher noch keine besonderen Vorteile erzielt. Völlig inaktiv waren stets nur die ersten Krystallisationen von Ferrosalz, die späteren zeigten geringe Aktivität, verloren sie aber bereits nach einmaligem Umkrystallisieren völlig.

Diese einfache Methode zur Anreicherung der Radioaktivität von eisenhaltigen Sintern läßt sich, wie Hr. Schön fand, auch im Großen leicht ausführen und kann von praktischer Bedeutung werden, wenn man die Quellensedimente einmal auf ihre radioaktiven Bestandteile hin verarbeitet. Wie man aber Körper, die sich wie Eisen leicht in eine niedere oder höhere Oxydationsstufe überführen lassen, zur Trennung von Radioelementen verwenden kann, das hoffe ich bald an anderen Beispielen zeigen zu können.

Noch eine weitere Methode der Anreicherung von Radioaktivität ergab sich bei der Aufarbeitung des in Salzsäure unlöslichen, Kieselsäure-haltigen Rückstandes des Sinters, der noch 3 % organische Substanz enthielt. Als er zur Entfernung der Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure behandelt wurde, hinterblieben Kohle-haltige Rückstände, die auch nach dem Auskochen mit Salzsäure die Radioaktivität stark angereichert enthielten. Durch Verglühen der Kohle konnte sie noch weiter angereichert werden.

Zu den Versuchen diente teils Thermalquellensinter, teils dessen radioaktive Verarbeitungsprodukte. Sie wurden dadurch erhalten, daß man den Sinter in Salzsäure löste, wobei ein Rückstand blieb, der in der Folge als »Salzsäure-Unlösliches« bezeichnet ist. Aus der davon abfiltrierten Lösung fiel mit Ammoniak ein Niederschlag aus, der nach dem Waschen getrocknet wurde und von dem fernerhin als »Ammoniakfällung« die Rede ist. Zusammengehörige Messungen wurden

stets mit dem gleichen Elektroskop bei gleichem Plattenabstand (Kapazität = 8.5 cm), gleicher Oberfläche usw. unter möglichst gleichen Verhältnissen ausgeführt.

Versuche ¹⁾.

Als ich seinerzeit die Sinter der Wiesbadener Thermalquellen nach der Reihenfolge, wie sie sich in der Quelle und ihren Abläufen absetzten, auf Radioaktivität hin untersuchte, fand ich, daß sie desto radioaktiver waren, je mehr rot sie aussahen. Da die rote Farbe vom Eisengehalt herrührte, so habe ich mit G. Bugge²⁾ analytisch untersucht, ob eine Proportionalität zwischen Eisengehalt und Radioaktivität stattfindet. Wir fanden aber, daß das — wie ja zu erwarten war — nicht der Fall ist. Bei den Versuchen, die Aktivität vom Eisen abzutrennen, schien zunächst die fraktionierte Fällung Erfolg zu versprechen. Als eine größere Menge Sinterlösung mit Ammoniak in zwei Portionen sukzessive gefällt wurde, zeigte es sich, daß die erste Fällung erheblich radioaktiver war als die zweite. Es zerstreuten nämlich von der ersten Fällung mit Ammoniak (unter gleichen Verhältnissen im gleichen Elektroskop) 125 g in 10 Min. 117 Volt, von der zweiten die gleiche Menge in der gleichen Zeit nur 21 Volt.

Bei einem zweiten Versuch in kleinerem Maßstab wurde das Eisen aus einer Sinterlösung in fünf Fraktionen mit Kalilauge ausgefällt und von den fünf Fällungen nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen je 1 g unter gleichen Verhältnissen im gleichen Elektroskop untersucht. Es ergab sich, daß nach Abzug der Luftaktivität zerstreuten: von der Fraktion I im Januar und Juli 14 Volt, von der Fraktion II in den gleichen Monaten 3.5 Volt, von der Fraktion III im Januar 2.3, im Juni 4.9 Volt, von der Fraktion IV im Januar 2.7, im Juni 7 Volt, von der (letzten) Fraktion V 7 Volt. Man sieht, wie auf diese Weise eine Abtrennung der Radioaktivität vom Eisen wenig Erfolg versprach. Ich versuchte es deshalb mit der fraktionierten Ausfällung des Eisens auf elektrolytischem Wege. Dabei machte ich bald merkwürdige Beobachtungen: Als die Oxalatlösung in üblicher Weise hergestellt wurde, hinterblieb eine kleine Menge Ferro-oxalat, die sich bei der Prüfung im Elektroskop als völlig inaktiv erwies. Ebenso zeigten Ausscheidungen von metallischem Eisen, als sie gewaschen, gelöst und wieder in trocknes Eisenoxyd verwandelt wurden, keine oder eine auffallend geringe Aktivität. Dies brachte mich auf den Gedanken, eine Lösung des radioaktiven Eisenoxyds aus dem Sinter einfach zu reduzieren und das Eisenoxydul-

¹⁾ Ausgeführt unter Mitwirkung der HHrn. Schön und R. Maurer.

²⁾ Ch. Z. 1912, 473.

salz daraus langsam zur Krystallisation zu bringen. So konnte denn auch die Aktivität in der Lösung erheblich angereichert werden.

Bei der Verarbeitung einer größeren Sintermenge waren in der Fabrik Bleigefäße verwendet worden. Infolgedessen hatte sich Blei sowohl dem oben erwähnten »Salzsäure-Unlöslichen« als auch der »Ammoniakfällung« beigemischt. Dieser Bleigehalt erwies sich bei der Bearbeitung als recht störend, denn es blieb bei den Abscheidungen dieses Metalls, besonders wenn sie rasch erfolgten, stets Aktivität.

Folgende Verarbeitung mag davon ein Bild geben: 160 g der Ammoniakfällung, von der 1 g in 60 Min. 3.4 Volt zerstreuten, wurden in eine heiße Mischung von 500 g konz. Salzsäure mit 1 l Wasser eingetragen, verrührt und einige Zeit gekocht. Es blieb ein Rückstand, von dem 2.6 g in 60 Min. 12 Volt (nach Abzug der Luftzerstreuung) entluden. Das Filtrat dieses Rückstands wurde auf 2500 ccm verdünnt und schied beim Stehen über Nacht Bleichlorid aus, von dem 0.5 g in 60 Min. 5 Volt netto zerstreuten. Das Filtrat dieses Bleichlorids wurde erst mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dabei schied sich ein gelber, inaktiver Niederschlag aus, der in Schwefelammonium leicht löslich, also Schwefelarsen, war. Da eine Probe des Filtrats hiervon nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff noch mehr und dunkleren Niederschlag ausschied, so wurde die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen erst weitgehend entfernt, dann mit Wasser verdünnt, und heiß von neuem mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nun schied sich ein fast schwarzer Niederschlag von Schwefelblei aus, von dem nach dem Trocknen 0.5 g in 5 Min. 2.8 Volt (nach Abzug der Luftaktivität) zerstreuten. Das Filtrat davon wurde vom Schwefelwasserstoff befreit und in mehreren Portionen verarbeitet. Die 1. Portion wurde oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag hatte die Aktivität bereits etwas angereichert: 1 g davon zerstreute in 60 Min. 6 Volt. Dieser Niederschlag wurde später wieder gelöst und mit der 3. Portion vereinigt.

Eine zweite Portion von 500 ccm wurde so lange auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich Krystalle abschieden. Nach dem Stehen über Nacht wurden sie abgesaugt und nach Rückverwandlung in Eisenoxyd gemessen: 1 g desselben zerstreute in 60 Min. 7.5 Volt. Es wurde wieder gelöst und mit dem Filtrat vereinigt. Dies daraufhin mit einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure und 60 ccm Wasser versetzt, eingedampft, die Salzsäure und meiste Schwefelsäure abgeraucht, dann wieder in Wasser gelöst, Schwefeldioxyd eingeleitet und nun bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Der sich abscheidende Eisenvitriol war noch nicht inaktiv: 1 g Eisenoxyd daraus zerstreuten in 60 Min. 1.5 Volt. Das Filtrat davon enthielt in 10 ccm 0.1942 g Fe_2O_3 : 1 g zerstreuten in 60 Min. anfangs 6 Volt, später 9 Volt.

Nachdem so eine befriedigende Anreicherung noch nicht geglückt war, wurde eine 3. Portion, zu der das Eisenoxyd der ersten in Lösung noch zugegeben war, folgendermaßen verarbeitet: 1800 ccm der Lösung wurden mit 220 g konz. Schwefelsäure versetzt und eingedampft, bis eine Krystallisation erfolgte. Über Nacht schied sich ein

Niederschlag ab, der besonders die Sulfate von Blei, Strontium und Calcium enthielt: 1 g zerstreuten in 60 Min. 2.7 Volt. Das Filtrat davon schied beim Einengen nochmals etwas Niederschlag ab, der besonders aus Gips bestand und fast inaktiv war. Nun wurde das Filtrat zur Trockne verdampft, die Schwefelsäure größtenteils abgeraucht und dann mit Wasser aufgenommen. Es hinterblieb dabei ein kleiner Rückstand, der besonders Blei- und Calciumsulfat enthielt (1 g davon zerstreute in 60 Min. 3.9 Volt). Die wäßrige Flüssigkeit wurde nun mit Schwefeldioxyd in der Hitze reduziert und dann zur Krystallisation eingedampft. Sie schied nun 105 g Eisenvitriol ab, der sich als völlig inaktiv erwies, auch als Eisenoxyd aus ihm dargestellt und dies auf Aktivität geprüft wurde. Die Mutterlauge vom Eisenvitriol schied beim weiteren Einengen und Erkaltenlassen von neuem 53.5 g Eisenvitriol aus, der sehr schwach aktiv war und seine Aktivität beim einmaligen Umkrystallisieren verlor. Als nun im Filtrat das Eisen als Oxyd gefällt wurde, zeigte es sich, daß 100 ccm davon noch 11 g Fe_2O_3 gaben, von denen 1 g in 60 Min. 50 Volt zerstreuten.

Auch hier konnte die Aktivität nach der beschriebenen Methode noch weiter angereichert werden, allerdings nur bis zu einer gewissen Grenze. Sie war beim obigen Versuch erreicht, als 1 g aus der Mutterlauge dargestelltes Eisenoxyd in 60 Min. 162 Volt nach Abzug der Luftaktivität zerstreuten.

Um zu sehen, ob bei erneuter Verarbeitung des so abgeschiedenen, an Aktivität bereits angereicherten Eisenoxyds noch eine weitere Konzentration der Aktivität möglich ist, wurde folgende Verarbeitung vorgenommen: 5 g des Eisenoxyds, von dem 1 g pro Stde. 162 Volt zerstreuten, wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung möglichst eingekocht, verdünnt, mit etwas Bariumchlorid und heißer verd. Schwefelsäure versetzt (zur Abscheidung noch etwa vorhandenen Radiums usw.). Nach mehrtägigem Stehen wurde von dem sehr geringen Niederschlag abfiltriert. Er betrug 0.003 g und zeigte anfangs eine Aktivität von 60.4 Volt in 60 Min., die aber allmählich auf 37 Volt und weniger sank. Das Filtrat wurde eingedampft, erhitzt, bis die Schwefelsäure rauchte, dann verdünnt, von geringen Mengen inaktiver Ausscheidung abfiltriert, nun mit schwefliger Säure reduziert und dann eingedampft. Es schied sich dabei erst eine geringe Menge (ca. $3\frac{1}{2}$ g) Eisenvitriol ab, die so gut wie inaktiv war; dann aber wurden die Eisenfraktionen in steigendem Maße radioaktiv. Durch einmaliges Umkrystallisieren ließen sie sich meist völlig von der radioaktiven Beimengung befreien. Als die Mutterlauge keinen Eisenvitriol mehr abschied, wurde sie mit Salpetersäure oxydiert, mit Alkali gefällt, der entstehende Niederschlag filtriert und ausgewaschen. 0.15 g davon zerstreuten

146 Volt. Allmählich nimmt die Aktivität dann ungefähr in dem Maße ab, wie es dem Radiothorium entspricht. Darüber wird a. a. O. genauer berichtet.

Verarbeitung des »Salzsäure-Unlöslichen« des Sinters.

Der in Salzsäure unlösliche Teil des Sinters, dessen quantitative Zusammensetzung oben mitgeteilt ist, enthielt von manchen Verarbeitungen in etwas größerem Maßstabe, Blei. Das wurde als sehr störend empfunden, weil sich mit dem Blei stets Aktivität abschied und von ihm festgehalten wurde. Auch beim Auflösen des Bleis mit Alkalilauge traten Störungen ein.

Die Verarbeitung des Salzsäure-Unlöslichen geschah bei bleifreien Portionen so, daß sie zuerst mit wäßriger Fluorwasserstoffsäure eingedampft¹⁾, wieder angefeuchtet und dann mit konz. Schwefelsäure versetzt wurden. Beim Eindampfen und Abrauchen der Schwefelsäure verkohlte die organische Substanz, wobei die Kohle in feiner Verteilung die Masse der Sulfate bedeckte. Letztere konnten dann zum allergrößten Teil durch Kochen mit wäßriger Salzsäure (1:2) herausgelöst werden, wobei die Kohle mit wenig anorganischer Beimengung zurückblieb. Sie zeigte bei verschiedenen Verarbeitungen verschiedene, aber stets eine relativ hohe Aktivität, die sich nach dem Verglühen in der Asche noch anreicherte. Auf 1 g kohligen Rückstands umgerechnet wurden bei verschiedenen Verarbeitungen unter gleichen Versuchsbedingungen u. a. folgende Voltabfälle beobachtet. Einmal 206 Volt netto (in 60 Min.), der allmählich auf 286 Volt stieg. Ein anderes Mal 366 Volt, der auf nahe 500 Volt Zerstreuung in 60 Min. stieg. Ein drittes Mal wurden sogar 430 Volt Zerstreuung in 60 Min. gemessen. Die aus 1.7 g dieses kohligen Rückstands durch Verglühen hinterbliebenen 0.9 g Asche zerstreuten nach mehrtägigem Stehen 777 Volt in 60 Min. Es wurde nun versucht, Aktivität aus Sinterlösungen durch Kochen mit Tierkohle auf dieser niederzuschlagen, aber ohne nennenswerten Erfolg. Die Art der Kohle-Abscheidung aus der Reaktionsmasse heraus, ob rasch oder langsam, fein oder gröber verteilt, scheint von Einfluß auf die Quantität der Aktivität zu sein, die aus der Lösung mit niedergerissen wird.

Das Filtrat von der Kohle-Abscheidung und -Auskochung wurde eingeeengt. Dabei schied sich erst Gips, später Alaun ab, die sich beide als inaktiv erwiesen. Um zu sehen, ob durch langsame Kristallisation vielleicht auch Eisenalaun inaktiv abgeschieden werden kann, wurde ein Teil der freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung

¹⁾ Das entweichende Siliciumfluorid wurde auf Radioaktivität geprüft und als inaktiv befunden.

von der Salzsäure befreit und mit Kalilauge fast neutralisiert. Die beim Eindampfen entstehenden Ausscheidungen erwiesen sich aber als aktiv. Darum wurde die Mutterlauge mit Ammoniak gefällt, die hauptsächlich Eisenoxyd enthaltende Ausscheidung gewaschen, getrocknet und auf Aktivität hin geprüft. Die so gemessenen erheblichen Aktivitäten konnten dann noch dadurch angereichert werden, daß man das Eisenoxyd in schwefelsaure Lösung brachte, diese in der oben angegebenen Weise reduzierte, Eisenvitriol kristallisiert abschied (der dann fast inaktiv war) und aus der Mutterlauge nach der Oxydation Eisenoxyd ausfällte. Es wurden so bei mehreren Verarbeitungen folgende kleine Mengen geglühten Eisenoxyds erhalten: 0.1 g, die in 60 Min. 119 Volt zerstreuten, 0.2 g mit 144 Voltabfall pro Stde.; 0.4 g, die 139 Volt in 60 Min. zerstreuten u. a.

Die Aktivitäten waren wie gesagt durch Radium, Mesothorium, Radiothorium und ihre Zersetzungsprodukte bedingt. Darüber wird a. a. O. berichtet werden. Wenn wieder neue Sintermengen gesammelt sind, wird diese Untersuchung fortgesetzt.

**201. E. Knoevenagel: Zur Kenntnis der Keton-anile, I.:
Darstellung aliphatischer Keton-anile und alkalische
Spaltung von Keton-anil-Jodalkylaten.**

(Nach Versuchen von Otto Jäger¹⁾).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

Von der katalytischen Wirkung des Jods ist durch Knoevenagel und seine Schüler vielfältige Anwendung zur Synthese²⁾ gemacht worden. J. Moses (l. c.) konnte auf diesem Wege durch Jod-Katalyse vorteilhaft aromatische Keton-anile darstellen. Es lag daher nahe, die Kondensation von aromatischen Aminen mit aliphatischen Ketonen in Gegenwart von Jod durchzuführen, um zu den bisher fast unbekanntem aliphatischen Keton-anilen zu gelangen.

Die ersten Versuche, Anilin mit Aceton zu kondensieren, stammen aus dem Jahre 1864 von Schiff³⁾, der gelegentlich der Darstellung seiner Aldehydbasen versuchte, auch ein Kondensationsprodukt von Anilin mit Aceton zu erhalten. Seine Versuche blieben erfolglos. Engler und Heine⁴⁾ führten die Kondensation unter Zuhilfenahme von wasserfreier Phosphorsäure durch und erhielten

¹⁾ Dissertat., Heidelberg 1918.

²⁾ J. pr. [2] 89, 1 [1914].

³⁾ A. Suppl. 3, 362 [1864].

⁴⁾ B. 6, 642 [1873].