

sierung des Piperidins sich als viel energischerer Katalysator erweist als Platin. Der normale Verlauf der Dehydrogenisierung des Piperidins unter dem Einflusse des Palladiums beschränkt sich jedoch offenbar auf Temperaturen bis zu 250°; alsdann tritt eine Abschwächung des Katalysators durch vergiftend wirkende Nebenprozesse ein. Der Grund dieser Erscheinung liegt in der chemischen Beschaffenheit des Piperidins, da die Dehydrogenisierung des Cyclohexans, wie wir sahen, innerhalb weit größerer Temperaturgrenzen normal verläuft.

Der Beginn des Dehydrogenisations-Prozesses liegt beim Piperidin sowie beim Cyclohexan bei etwa 150°. Innerhalb 150—200° dehydrogenisiert Palladium das Piperidin viel energischer als das Cyclohexan: die prozentuale Menge des ausgeschiedenen Wasserstoffs übertrifft in diesen Temperaturgrenzen die bei der Katalyse des Cyclohexans abgespaltene Menge um ein Mehrfaches.

Der spezifische Charakter der Wirkung des Palladiums auf Piperidin, der seinen Ausdruck in einer so energischen Beschleunigung der Dehydrogenisierung findet, unterliegt somit keinem Zweifel.

#### 124. Friedrich L. Hahn und Erich Thieler: Über Aluminium-amalgam, -hydroxyd und -oxyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 28. Februar 1924.)

##### I.

Aluminium-amalgam wird vielfach bei organischen Reaktionen als Reduktionsmittel verwendet. Dabei zeigen sich oft Unterschiede in der Wirksamkeit bei derselben Reaktion und völlig gleicher Herstellungsart des Amalgams, die zu groß sind, um durch die unvermeidbaren Schwankungen in den Versuchsbedingungen erklärt zu werden. Vor einiger Zeit wurde im hiesigen Institut sogar beobachtet, daß sich aus einer gerade vorhandenen Sorte Aluminiumgriß überhaupt kein wirksames Amalgam bereiten ließ. Zu ungefähr gleicher Zeit zeigte sich bei analytischen Versuchen, daß Reinaluminium und manche Aluminiumlegierungen, wenn Späne von ihnen amalgamiert werden, unter einer Ammoniumnitrat-Lösung rasch und vollständig zerfallen, andere hingegen nach einiger Zeit völlig passiv werden und auch durch nochmaliges Amalgamieren kaum weiter in Reaktion zu bringen sind. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, festzustellen, welchen Einfluß einerseits Bestandteile des Aluminiums oder der mit dem Aluminium reagierenden Lösung, andererseits die Art des Amalgamierens auf Zerfallsgeschwindigkeit und Wirksamkeit des Amalgams ausüben; einige Beobachtungen über das Verhalten von Aluminiumhydroxyd und -oxyd schließen sich an. Der Einfluß der Amalgamierungsart wurde zuerst untersucht, da es wichtig schien, zunächst zu ermitteln, ob mit der gleichen Aluminiumsorte bei gleicher Arbeitsweise stets gleich rasch reagierende Produkte erhalten werden können.

Nach den üblichen Vorschriften soll das Aluminium mit Alkohol oder Natronlauge entfettet und nach Abspülen mit Wasser durch Sublimatlösung amalgamiert werden. Diese Vorschriften erscheinen unzweckmäßig, weil sich das Aluminium zwischen Abbeizen und Amalgamieren schon wieder

mit einer Schutzschicht überziehen kann. Der eine von uns (Hahn) hat daher schon seit langem Aluminium-amalgam regelmäßig so gewonnen, daß das angebeizte Metall noch unter der Natronlauge mit einem alkali-löslichen Quecksilbersalz amalgamiert wurde (Alkali-quecksilber-jodid, -sulfid, -cyanid). Es wurde stets ein lebhaft reagierendes Amalgam erhalten, dessen Wirksamkeit mehrere Kollegen bei organischen Arbeiten sehr gut fanden.

Um die Wirksamkeit der verschiedenen Amalgamierungsverfahren quantitativ zu vergleichen, wurden kleine Kölbchen mit gleichen Mengen verschieden amalgamierten Aluminiums und Wasser beschickt, und die in gleichen Zeiten entwickelten Wasserstoffmengen gemessen. Dabei zeigte sich, daß tatsächlich Entfetten mit Alkohol und Aktivieren mit Sublimat ein recht wenig wirksames Amalgam liefert, etwas besser wirkt Abbeizen mit Eisessig, noch besser Anätzen mit Natronlauge und Amalgamieren mit Sublimat. Ein außerordentlich viel wirksameres Amalgam entsteht aber durch Amalgamieren in alkalischer Lösung, und zwar bei Verwendung von Cyanid wieder ein merklich besseres als bei Jodid. Die in gleichen Zeiten entwickelten Wasserstoffmengen stehen bei den erwähnten 5 Darstellungsarten der Reihe nach im Verhältnis 1 : 1.06 : 1.25 : 2.03 : 3.06. Die Schwankungen der Wasserstoff-Entwicklung bei verschiedenen Proben nach gleicher Weise hergestellten Amalgams sind stets klein, bezogen auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Reihen.

#### Versuchsordnung.

6 Rundkolben von je 50 ccm Inhalt standen zum Schutz gegen Temperaturschwankungen in einer großen, mit Wasser gefüllten Wanne; sie trugen Gasableitungsröhren, die in pneumatische Wannen führten. In diesen wurde das entwickelte Gas in fest aufgehängten Meßzylindern aufgefangen. Da demnach beim Ablesen der entwickelten Gasmengen in ungleich gefüllten Zylindern der Druck nicht völlig gleich war, sondern die kleinere Gasmenge stets auch unter etwas geringerem Druck stand, sind die Unterschiede in der Zerfallsgeschwindigkeit tatsächlich noch größer.

Je zwei Kölbchen wurden gleichzeitig mit verschieden amalgamiertem Aluminium (0.5 g) und Wasser (40 ccm) beschickt und in die Wanne gesetzt, darauf das nächste Paar und das dritte; in bestimmten Zeiten wurde dann der entwickelte Wasserstoff gemessen.

Bei der Amalgamierung wurde wie folgt verfahren: a) Das Aluminium wurde mit etwa 10 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, 10 ccm einer  $\frac{1}{2}$ -proz. Sublimatlösung hinzugegeben,  $\frac{1}{2}$  Min. geschüttelt, abgegossen, 3—4-mal mit Wasser nachgespült und dann die 40 ccm Wasser zugegeben. b) Das Aluminium wurde mit Eisessig zum Sieden erhitzt und im übrigen behandelt wie unter a). c) Das Aluminium wurde mit  $\frac{1}{5}$ -Natronlauge bis zur lebhaften Wasserstoff-Entwicklung erhitzt, die Lauge abgegossen, 1-mal mit Wasser nachgespült und 10 ccm Sublimatlösung hinzugefügt. Nach  $\frac{1}{2}$  Min. wurde wie vorher abgespült. d) Das Aluminium wurde angebeizt wie bei c), abgekühlt und unter der Lauge durch Zugeben von 10 ccm N e B l e r s Reagens amalgamiert. e) Es wurde wieder mit Natronlauge angebeizt, abgekühlt und dann 10 ccm Sublimat- und darauf rasch so viel Cyankalium-Lösung hinzugefügt, daß das Quecksilberoxyd wieder in Lösung ging. (Tabelle S. 673.)

## II.

Nachdem somit feststand, daß Amalgamieren mit alkalischer Quecksilbercyanid-Lösung bei weitem das aktivste Amalgam liefert, wurde bei allen weiteren Versuchen das Amalgam so hergestellt. Da anzunehmen war, daß schon äußerst kleine Mengen fremder Metalle die Reaktionsfähigkeit des Amalgams sehr stark beeinflussen würden, und da es bis jetzt voll-

kommen unmöglich ist, diese im Aluminium mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, wurde der Versuch gemacht, ein Aluminium von zwar unbekannter Zusammensetzung, aber bekannter und konstanter Wirksamkeit mit kleinen Mengen fremder Metalle zu versetzen und mit dem Ausgangsmaterial zu vergleichen. Die Fremdmetalle wurden dabei einfach der Lösung zugesetzt. Maßgebend hierfür war die Überlegung, daß gleichgültig, ob das Fremdmetall ursprünglich im Aluminium oder in der Lösung vorhanden war, sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen den Metallkonzentrationen in der Oberflächenschicht des Amalgams und den Ionenkonzentrationen in der Lösung herausbilden muß, das natürlich in beiden Fällen das gleiche sein wird.

Vergleichung von Verfahren a und b.

Verf.	Kolben Nr.	entwickelt ccm H <sub>2</sub> in Min.			
		5	10	15	20
a	1	14	31	49	68
	3	13	28	46	64
	6	14	29	50	71
Summe		41	88	145	205
b	2	15	32	53	71
	4	14	31	50	69
	6	16	31	51	72
Summe		45	94	154	212
Summe b Summe a		1.09	1.06	1.06	1.03

Vergleichung von Verfahren b und c.

Verf.	Kolben Nr.	entwickelt ccm H <sub>2</sub> in Min.			
		5	10	15	20
b	1	15	31	54	70
	3	16	33	51	70
	6	13	31	50	71
Summe		44	95	155	212
c	2	17	36	62	82
	4	19	39	62	83
	6	18	37	61	80
Summe		54	112	185	245
Summe b Summe a		1.22	1.18	1.19	1.15

Vergleichung von Verfahren c und d.

Verf.	Kolben Nr.	entwickelt ccm H <sub>2</sub> in Min.			
		5	10	15	20
c	1	13	27	32	46
	3	9	20	31	42
	5	8	20	32	47
Summe		30	67	95	135
d	2	15	29	40	94
	4	22	40	53	86
	6	14	28	41	93
Summe		51	97	134	273
Summe d Summe c		1.67	1.44	1.40	2.02

Vergleichung von Verfahren d und e.

Verf.	Kolben Nr.	entwickelt ccm H <sub>2</sub> in Min.			
		5	10	15	
d	1	30	64	114	
	3	20	46	108	
	5	26	58	101	
Summe		76	168	323	
e	2	52	89	153	
	4	31	80	148	
	6	43	79	146	
Summe		126	248	447	
Summe e Summe d		1.65	1.47	1.41	

Aus den Mittelwerten der einzelnen Quotienten ergibt sich:

$$a : b : c : d : e = 1 : 1.06 : 1.25 : 2.03 : 3.06.$$

Es wurde also in einem Kölbchen aktiviertes Metall mit reinem Wasser, im anderen mit Salzlösung bestimmter Konzentration übergossen, dann der Versuch in Gang gelassen, bis in einem der Kölbchen 100 ccm Gas entwickelt waren, und nun der Stand im anderen abgelesen. Die folgenden Versuchszahlen geben die Anzahl Kubikzentimeter, die dann im zweiten

Zylinder an 100 noch fehlten, und zwar mit positivem Vorzeichen, wenn die Salzlösung rascher, mit negativem, wenn sie langsamer entwickelt hatte, als das reine Wasser.

#### Versuchszahlen.

Na Cl.  $n_{/1}$ -Lösung + 35, 5, 5, 30, 24. —  $n_{/25}$ -Lösung + 44, 11, 26<sup>1)</sup>. —  $n_{/50}$ -Lösung + 29, 26, 9. —  $n_{/100}$ -Lösung + 12, + 29, — 10, — 2<sup>2)</sup>.

K Cl.  $n_{/1}$ -Lösung + 13, 9, 30. —  $n_{/50}$ -Lösung + 22, 24. —  $n_{/100}$ -Lösung + 29, 4. —  $n_{/200}$ -Lösung + 24, ± 0, — 2<sup>3)</sup>.

Ba Cl<sub>2</sub>.  $n_{/10}$ -Lösung + 11, 10, 36. —  $n_{/100}$ -Lösung + 43, 43, 29.

Sr Cl<sub>2</sub>.  $n_{/1}$ -Lösung + 29, 3, 24, 21. —  $n_{/10}$ -Lösung + 2, — 4, ± 0.

Ca Cl<sub>2</sub>.  $n_{/1}$ -Lösung — 12, 20, 34, 45. —  $n_{/10}$ -Lösung — 3, ± 0, + 4, + 1.

Mg Cl<sub>2</sub>.  $n_{/1}$ -Lösung — 59, 30, 60, 36. — Während unter reinem Wasser die Entwicklung weitergeht, bis alles Aluminium oder alles Wasser verbraucht ist, hört sie unter der Magnesium-Lösung allmählich völlig auf. Ein großer Teil des amalgamierten Aluminiums bleibt unverändert. —  $n_{/10}$ -Lösung — 12, 27, 19. —  $n_{/20}$ -Lösung — 18, 31, 22, 19. —  $n_{/50}$ -Lösung — 14, 11, 2. —  $n_{/100}$ -Lösung — 5, — 10, + 40, — 6, — 18. —  $n_{/200}$ -Lösung — 3, 14, 19, 5, 8.

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.  $n_{/10}$ -Lösung — 10, 21, 16. —  $n_{/100}$ -Lösung — 22, 8, 31, 5.

Mn SO<sub>4</sub>.  $n_{/10}$ -Lösung — 71, 51, 66. — Die Reaktion kommt unter Mangansulfat-Lösung nach einiger Zeit zum Stillstand. —  $n_{/100}$ -Lösung — 18, 15, 21.

Zn SO<sub>4</sub>. In allen Fällen trat beim Übergießen des Aluminiums mit der Zinklösung eine sehr lebhafte Gasentwicklung ein, die aber rasch nachließ. Es entwickelten sich dann in den nächsten 10—15 Min. noch 2—3 ccm Wasserstoff, dann kam die Reaktion ganz zum Erliegen. Es wurden deshalb hier wieder die in gleichen Zeiten entwickelten Mengen gemessen; der Versuch wurde abgebrochen, sobald unter der Metall-Lösung die Entwicklung unmerklich geworden war. Unter Wasser ging sie dann stets noch weiter.

	I.					II.				III.			
	Nach	5	10	15	20	40	5	20	28	45	10	15	60 Min.
unter Wasser	25	49	67	104	190	28	67	91	180	40	56	232	ccm H <sub>2</sub> ,
$n_{/100}$ -Lösung	33	65	75	110	142	30	74	100	172	50	67	180	ccm H <sub>2</sub> .

Fe SO<sub>4</sub>. Nach lebhaft einsetzender Gasentwicklung führte  $n_{/10}$ -Lösung in etwa 5,  $n_{/100}$ -Lösung in 30—40 Min. zum Stillstand; im Anfang sind die unter der Eisen-Lösung entwickelten Gasmengen merklich größer als unter Wasser.

Co SO<sub>4</sub> und Ni SO<sub>4</sub> wirken ebenso wie Eisen.

Cu SO<sub>4</sub>. In  $n_{/1}$ -Lösung erfolgt sofort stürmisches Aufbrausen, doch hört nach 10—15 Sek. die Gasentwicklung völlig auf; das Aluminium ist mit schwammigem Kupfer überzogen. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen konnte die Entwicklung gemessen werden.

	Nach	1/2	1	2	3	5	9	12	—	Min.
unter Wasser	2	6	16	27	41	66	80	200	ccm H <sub>2</sub> ,	
$n_{/10}$ -Lösung	7	13	29	43	54	73	81	120	»	»
	Nach	1	3	5	11	15	25	—	Min.	
unter Wasser	4	11	19	34	46	69	100	ccm H <sub>2</sub> ,		
$n_{/10}$ -Lösung	6	12	19	30	39	52	71	»	»	
	Nach	1	4	5	10	20	30	Min.		
unter Wasser	5	9	10	39	70	100	ccm H <sub>2</sub> ,			
$n_{/10}$ -Lösung	5	9	12	30	49	67	»	»		

In allen Fällen kam unter der Kupferlösung die Entwicklung nach einiger Zeit zum Stillstand.

<sup>1)</sup> Beobachtet wurde 60:81; da der Versuch dann aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußte; ist auf 74:100 extrapoliert.

<sup>2)</sup> Beobachtet: 81:79.    <sup>3)</sup> Beobachtet: 85:83.

Dieses Verhalten des Aluminium-amalgams gegen Kupferlösung bietet ein recht bequemes Mittel, um Aluminiumgegenstände, die versehentlich mit Quecksilberlösung in Berührung kamen, vor der Zerstörung zu schützen. Man braucht sie nur kurz in eine neutrale Kupferlösung einzutauchen; dabei überziehen sie sich mit einem feinen, schwarzen Anflug. Wenn man diesen mit etwas Fließpapier kräftig abreibt und allenfalls diese Behandlung noch einmal wiederholt, so ist das Aluminium völlig inaktiv geworden. Aus einem Aluminiumblech wurden nebeneinander zwei Streifen geschnitten, der eine mit alkalischer Quecksilbercyanid-Lösung amalgamiert, bis er mit Wasser sehr lebhaft reagierte (zieht man den Streifen in diesem Zustand aus dem Wasser, so wird er so heiß, daß man ihn kaum in den Fingern halten kann), dann in verdünnte (gerade deutlich gefärbte) Kupfersulfat-Lösung getaucht, nach kurzem Verweilen herausgenommen, mit Fließpapier abgerieben und diese Behandlung wiederholt, bis der feuchte Streifen keine Ausblühungen mehr ansetzte. Der Streifen ließ die Krystallstruktur des Materials sehr deutlich erkennen. Gegen den unbehandelten gemessen, zeigte er in neutralem, schwach saurem und schwach alkalischem Medium keine Potentialdifferenz, die über die bei Aluminium unvermeidliche Unsicherheit hinausging.

Anionen: Äquivalente Lösungen von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und -sulfat ergaben keine Unterschiede in der Geschwindigkeit.

Aus den Versuchen geht hervor, daß die am stärksten elektropositiven Metalle Barium und Kalium den Zerfall am stärksten und dauernd fördern, auch schon in größter Verdünnung, daß dann beim Fortschreiten in der Spannungsreihe die Wirkung unsicher, stark von der Konzentration und anscheinend auch allerhand Zufälligkeiten abhängig wird. Calcium in molarer Lösung hemmt merklich, in  $1/10$ -molarer ist es unwirksam, Magnesium scheint selbst in  $1/100$ -molarer Lösung noch deutlich zu hemmen und bringt in größerer die Reaktion schließlich zum völligen Stillstand.

Da diese Metalle etwas unedler sind als Aluminium und selbst in blankem Zustand mit Wasser reagieren, ist diese Erscheinung recht befremdlich; da andererseits auch Zusatz von Aluminiumsalz die Reaktion merklich verzögert, könnte man die Wirkung vielleicht folgendermaßen erklären: Durch Metallaustausch an der amalgamierten Oberfläche geht Calcium (Magnesium) in das Amalgam und Aluminium in die Lösung, bis Gleichgewicht zwischen den Metallkonzentrationen im Amalgam und den Ionenkonzentrationen in der Lösung erreicht ist. Die Lösung wird merklich mehr Aluminium-Ionen enthalten, als reines Wasser über Aluminium-amalgam, diese aber hemmen den Zerfall. Dazu kommt aber sicher noch irgend ein spezifischer, nicht unmittelbar mit dem Potential verknüpfter Einfluß. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Beobachtung, die Fraenkel und Heinz<sup>4)</sup> während der Ausführung dieser Arbeit, aber völlig unabhängig von ihr im hiesigen Physik-chem. Institut machten. Sie maßen im Rahmen einer größeren Untersuchung auch die Potentiale verdünnter Amalgame von Calcium, Strontium und Barium und die Geschwindigkeiten, mit denen diese Wasserstoff entwickelten, und fanden bei nur wenig verschiedenem Potential die Geschwindigkeit beim Barium weitaus am größten, beim Strontium und weiterhin Calcium kleiner. In das gleiche Gebiet gehört wohl auch die auffällige Resistenz, die Jander und Weber<sup>5)</sup> bei Aluminium-

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. 133, 153 [1924].

<sup>5)</sup> Z. Ang. 36, 587 [1923]. Die Angabe, daß einzelne Befunde dieser Arbeit im Widerspruch zu Angaben von mir und Dorn auf stehen, beruht wohl darauf, daß den HHrn. Jander und Weber nur der kurze Bericht über meinen Hamburger Vortrag (Z. Ang. 35, 229 [1922], dort versehentlich unter W. Fresenius) vorgelegen hat,

Magnesium-Legierungen gegenüber dem Angriff von Chlorwasserstoff beobachteten, und die sich wieder völlig deckt mit der im hiesigen Institut von Hrn. Scheiderer beobachteten Erscheinung, daß Aluminium unter Kohlenstofftetrachlorid leicht und vollständig mit Chlor reagiert, während Legierungen mit geringem Magnesiumgehalt überhaupt nicht angegriffen werden.

Ganz klar ist die Rolle, die alle edleren Metalle spielen. Zunächst befördern sie durch Bildung von Lokalelementen die Reaktion; sobald sich aber soviel abgeschieden hat, daß auf der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht des Fremdmetalls bzw. seines Amalgams entstehen kann, kommt die Zersetzung zum Stillstand. Von amalgamiertem Zink ist es z. B. bekannt, daß es nicht nur gegen Wasser, sondern sogar gegen verd. Säuren sehr beständig ist. Es erscheint also nicht verwunderlich, daß ein dünner Überzug von Zink-amalgam die Aktivität des Aluminium-amalgams aufzuheben vermag. In diesem Zusammenhang verdient noch eine Zufallsbeobachtung Erwähnung. Als einmal eine Probe der Aluminium-Zink-Magnesium-Legierung, die wegen ihrer schweren Zersetzbarkeit mit den Anlaß zu dieser Untersuchung gegeben hatte, statt in einem Glasgefäß in einer größeren Gold-Platin-Schale amalgamiert wurde, ging der Zerfall recht glatt vonstatten. Es zeigte sich dann, daß die Hauptmenge des Quecksilbers gar nicht auf dem Aluminium, sondern auf der Schale niedergeschlagen worden war. Vermutlich wurde unter diesen Bedingungen auch das Zink, sowie es in Spuren in Lösung ging, sofort auf der kathodisch polarisierten Schale niedergeschlagen, so daß die Oberfläche des Aluminium-amalgams unverändert und dauernd aktiv blieb. Es gelang aber nicht, diese Erscheinung, die in dem einen Fall unbedingt sicher beobachtet wurde, bei Wiederholung mit Platinschalen, versilberten Glaskolben, amalgamierten Kupferspiralen oder ähnlichen als Kathode geeigneten Materialien willkürlich hervorzurufen. Von mehrmaliger Wiederholung des Versuches mit der Gold-Platin-Schale wurde Abstand genommen, da die Gefahr bestand, daß die Schale dabei zerstört wurde.

### III.

Es ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß dann, wenn in bestimmten Zeiten die größte Menge Wasserstoff entwickelt wird, auch stets die größte Reduktionswirkung erreicht wird. Es erscheint durchaus denkbar, daß ein sehr rasch reagierendes Amalgam den Wasserstoff molekular, unwirksam entwickelt und ein langsamer zerfallendes geeignet ist, ihn an reduzierbare Verbindungen anzulagern. Die Reduktionswirkung verschiedener Amalgame unter verschiedenen Bedingungen sollte daher messend verfolgt werden. Leider ist dies zunächst nicht gelungen. Um die Verhältnisse theoretisch recht einfach zu gestalten, wurde die Anordnung so ge-

---

nicht die Dissertation von Dornauf (Frankfurt a. M. 1922). Daß bei tagelangem Stehen oder langem Erhitzen auf dem Wasserbad schließlich auch in weinsäurehaltigen Lösungen von viel Aluminium und wenig Magnesium ein Niederschlag entsteht, haben auch wir beobachtet und erwähnt. Nur schien uns dieser Niederschlag stets mit Aluminiumphosphat (oder -hydroxyd) verunreinigt zu sein, manchmal allein daraus zu bestehen. Auch in den Arbeiten von Jander mit Wendehorst und Weber finde ich keinen Beweis dafür angeführt, daß die Fällungen tatsächlich frei von Aluminium waren und das gesamte Magnesium in der vorgeschriebenen Form enthielten. (Die Dissertation von Weber war mir bis jetzt nicht zugänglich.) Es wird über diese Fragen im Anschluß an die nächstens zu veröffentliche Arbeit von Scheiderer noch berichtet werden.

Hahn,

troffen<sup>6)</sup>, daß die Lösung des zu reduzierenden Stoffes an einer bestimmten Menge Amalgam vorbeiströmte, und daß die durchfließende Menge Lösung und die frei entwickelte Menge Wasserstoff gemessen werden konnten. Der reduzierbare Stoff sollte dabei stets nur zum kleinen Teil angegriffen werden, um sicher zu sein, daß während des ganzen Vorganges die reduzierte Menge stets nur von dem Reduktionsvermögen des Amalgams und nicht etwa von der durch die Reduktion bereits veränderten Konzentration an reduzierbarem Stoff beeinflußt wurde. Der Quotient aus frei entwickeltem und angelagertem Wasserstoff hätte dann ein Maß für die Reduktionskraft gegeben. Es mußte also ein Stoff gesucht werden, bei dem es möglich war, den reduzierten Teil auf einfache Weise zu bestimmen. Ein solcher aber konnte bisher nicht gefunden werden.

Die untersuchten Azofarbstoffe wurden zu langsam reduziert, so daß colorimetrisch kein Unterschied zu fassen war (Helianthin, Azofuchsin GN, Ponceau 3R). Auch *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin (unmittelbarer Farbunterschied oder Überführung der entstehenden Aminoverbindung in Azofarbstoffe) versagte. Chloralhydrat brachte die Reaktion nach einiger Zeit zum Stillstand. Chlorat und Bromat (Titration des gebildeten Halogenids) wurden in strömender Lösung so langsam reduziert, daß eine Bestimmung unmöglich war; Jodat wieder so rasch, daß auch bei großer Strömungsgeschwindigkeit praktisch alles reduziert wurde. Mit Persulfat waren schließlich einige Messungen möglich, doch lieferten sie kein eindeutiges Ergebnis. Es erscheint auch unbefriedigend, daß durch die Hydrolyse des Persulfats Säure entsteht. Die Versuche sollen in anderer Weise fortgeführt werden.

#### IV.

Bei allen diesen Versuchen wurde ein Aluminiumhydroxyd erhalten, das sich von jedem gewohnten in seinem Äußeren ganz erheblich unterschied. Es war grobkörnig, setzte sich in Lösung rasch und dicht ab, ließ sich leicht auswaschen. Nach dem Auswaschen war der Niederschlag nitrat-frei, ein weiterer Beweis<sup>7)</sup> gegen die manchmal geäußerte Vermutung, daß leicht filtrierbare Niederschläge von Aluminium-, Eisen- und Chrom-»hydroxyd« stets im wesentlichen aus basischem Salz beständen. Da es überdies möglich ist, die Amalgamierung und alles weitere mit restlos verglühbaren Reagenzien durchzuführen, schien die Herstellung von Aluminiumhydroxyd auf diesem Wege besonders geeignet, um seine Eigenschaften und die des Oxydes noch zu untersuchen. Zu diesen Versuchen wurde reinstes Aluminium des Handels, Blech von 0.1 mm Stärke, durch eine Lösung von Quecksilbercyanid in 50-proz. Alkohol amalgamiert, dann unter Ammoniumnitrat-Lösung vollkommen zerfallen gelassen, etwas Ammoniak zugefügt, heiß filtriert und heiß mit Wasser bis zum Verschwinden der Nitrat-Reaktion ausgewaschen. Man konnte erwarten, daß nun von allen in Betracht kommenden Verunreinigungen des Aluminiums die Alkalien, Magnesium, Erdalkalien, Zink, Kupfer und noch einiges andere in der Lösung sein würden, möglicherweise auch der Teil der Kieselsäure und des Aluminiums, der sich stets allen Fällungsversuchen entziehen soll. Ganz unerklärlich erschien es daher, daß beim Glühen des Niederschlages wesentlich mehr Oxyd gefunden wurde, als man aus völlig reinem Aluminium erwarten kann, 1.1—2.7% zu viel.

<sup>6)</sup> Einzelheiten enthält die Dissertation von Erich Thieler, Frankfurt a. M., 1923.

<sup>7)</sup> vergl. Hahn und Hertrich, B. 56, 1730 [1923].

Da alle anderen Elemente ein höheres Äquivalentgewicht haben, müßten Lithium oder Beryllium in sehr großen, oder Silicium in ganz unmöglichen Mengen in Aluminium vorhanden gewesen und in den Niederschläge gegangen sein, wenn man aus der Unreinheit des allein zur Verfügung stehenden Materials das Mehrgewicht hätte erklären wollen. Von allen Reagenzien aber war festgestellt, daß die verwendeten Mengen keinen wägbaren Glührückstand hinterließen.

Der Umstand, daß die Tiegel mit dem Oxyd kaum zur Wägung gebracht werden konnten, weil sie dauernd schwerer wurden, lenkte schließlich den Verdacht auf einen Wassergehalt.

Wir ließen nun einen Tiegel so lange an der Luft stehen, bis er nicht mehr schwerer wurde, rührten den Inhalt gut durch und brachten einen gewogenen Teil davon in ein Schiffchen. Dieses wurde in einem Porzellanrohr im elektrischen Ofen erhitzt und ein mit Phosphorpentoxyd getrockneter Luftstrom darübergeleitet. Während ein vor dem Porzellanrohr angebrachtes Wägerohr mit Phosphorpentoxyd sein Gewicht nicht vermehrte, ein Zeichen, daß der Luftstrom genügend getrocknet war, nahmen zwei nach dem Porzellanrohr angebrachte Wägeröhren zusammen 28.6 mg Wasser auf.

Eingewogen wurden 0.4900 g Al = 0.9409 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Erhalten wurden 1.0381 g = 109.4%. Davon wurden 0.3147 g in ein Platinschiffchen eingewogen; aus diesen konnten 28.6 mg Wasser in Phosphorpentoxyd übergetrieben werden, statt der berechneten 29.8 mg.

Es wurde nun an einem elektrischen Tiegelofen ein Einleitungsrohr für einen mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom angebracht und das Aluminiumoxyd darin in einem Platintiegel geglüht; der Tiegel erkaltete in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsiccator und wurde im verschlossenen Glas gewogen. Gefunden wurden mit Einwägen von 200–250 mg 99.5, 100.01 und 100.18% der für reines Aluminium berechneten Oxydmenge.

Durch Hintereinanderschalten von mehreren, abwechselnd mit gutem, gekörntem Chlorcalcium und mit geglühtem Aluminiumoxyd beschickten Wägeröhren konnte gezeigt werden, daß ein mit Chlorcalcium getrockneter Luftstrom an Aluminiumoxyd noch beträchtliche Mengen Wasser abgibt, umgekehrt ein mit Aluminiumoxyd getrockneter aus dem Chlorcalcium Wasser aufnimmt.

## V.

Es wäre recht interessant gewesen, das auf diese Weise gewonnene Aluminiumhydroxyd auf Wassergehalt, Löslichkeit in Säuren und Alkalien usw. zu untersuchen, doch gelang es nicht, das elementare Quecksilber, das stets fein verteilt in ihm enthalten ist, daraus zu entfernen. Die Emulsion wurde längere Zeit mit einigen Stücken Goldblech heftig geschüttelt, aber es ging nur ein geringer Teil des Quecksilbers in das Gold. Ganz einfach läßt sich dagegen selbst in der Vorlesung zeigen, wie sehr solches Aluminiumhydroxyd von normal gefälltem verschieden ist, ähnlich auch mit zwei Arten von Eisenhydroxyd. Man wägt drei gleiche Mengen Aluminium ab, löst zwei in Salzsäure, fällt unter den üblichen Bedingungen die eine mit Ammoniumchlorid und Ammoniak, die zweite mit Thiosulfat, die dritte amalgamiert man und läßt sie unter Ammoniumnitrat zerfallen. Dann bringt man die Lösungen auf gleiches Volumen, füllt sie in gleiche Schüttelzylinder und färbt die Niederschläge mit etwas Cochenille-Tinktur an. Die Höhe der abgesetzten Schicht ist im ersten am größten, im zweiten etwas, im dritten außerordentlich viel kleiner. Da umgekehrt die Geschwindigkeit des Absitzens im letzten am größten ist, bilden sich diese Unterschiede auch sofort nach dem Umschütteln wieder aus.

Anders, wenn man gleiche Mengen Eisenlösung einmal mit Ammoniak, ein andermal mit Thiosulfat und Jodat fällt<sup>8)</sup>). Auch hier ist der zweite Niederschlag so viel dichter, daß nach völligem Absitzen die Höhen fast noch auffälliger verschieden sind als beim Aluminium. Er ist aber soviel feiner, daß er trotzdem erheblich langsamer absitzt; nach dem Umschütteln füllt er lange Zeit einen wesentlich größeren Raum als der erste. Die Versuche zeigen sehr anschaulich, wie steigende Dichte und abnehmende Korngröße eines Niederschlages auf die Absitzhöhe in gleichem, auf die Geschwindigkeit des Absitzens in entgegengesetztem Sinne einwirken.

### 125. Fritz von Konek und Alois Loczka: Vorlesungsversuch zur Demonstrierung der chemischen Lichtwirkung<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 5. März 1924.)<sup>^</sup>

[Aus d. III. Chem. Institut d. Universität u. d. Chem. Laborat. d. Oberrealschule im VI. Bezirk, Budapest.]

Zum experimentellen Nachweis der chemischen Wirkung des Lichtes im Hörsaale bedient man sich im allgemeinen des Chlorknallgases. Jedermann, der diesen altbekannten Vorlesungsversuch (mit oder ohne Erfolg) demonstrierte, weiß nur allzugut, wie heikel er ist, so daß es trotz der allerpeinlichsten Vorkehrungen und Vorsichtsmaßregeln bisweilen vorkommen kann, daß auf irgend eine Weise eingedrungenes diffuses Licht eine langsame und stille Vereinigung der Knallgas-Komponenten bewirkte und der Versuch, gerade im entscheidenden Momente mißlingt, der Knalleffekt ausbleibt, die begleitenden und erklärenden Worte des Vortragenden lügenstrafend.

Gelegentlich der Darstellung von Benzylbromid, welches wir zu synthetischen Versuchen in größerer Menge benötigten, nach den Vorschriften der Originalliteratur<sup>2)</sup> machten wir die Beobachtung, daß die Reaktion:  $C_6H_5 \cdot CH_3 + Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2Br + HBr$  abhängig ist von der Bewölkung des Himmels. Arbeitet man nämlich an schönen Mai- oder Junitagen, bei vollkommen klarem, wolkenlosem Himmel, so verschwindet jeder in das belichtete Toluol einfallende Bromtropfen momentan, und unter perlendem Aufwallen der Flüssigkeit entweichen gleichzeitig Ströme von Bromwasserstoff, welchen wir durch geeignete Absorption in Wasser unschädlich machten. Bedeckt hingegen auch nur der zarteste Wolkenschleier die Sonnenscheibe, so hört die Reaktion sofort auf; die einfallenden Bromtropfen färben den Kohlenwasserstoff braun bis rotbraun, das perlende Aufwallen der Flüssigkeit und die Gasentwicklung hören ebenfalls auf. Ziehen die Wolken vorüber und brennt die Sonne wieder mit unverminderter Kraft auf das Brom-Toluol-Gemisch, so entfärbt sich dieses fast momentan, das Aufwallen und die Gasentbindung beginnen von neuem. So wiederholt sich dieses Spiel, je nachdem der Himmel klar oder bewölkt ist; dementsprechend läßt sich die Bromierung des Toluols zum Benzylbromid erfolgreich nur bei andauernd ungetrübtem Himmel, bei klarem Sonnenschein bewerkstelligen.

Unter solchen Umständen schien es naheliegend, die Darstellung des Benzylbromids von den Wetterlaunen unabhängig zu machen und die Re-

<sup>8)</sup> nach Hahn und Hertrich, B. 56, 1730 [1923].

<sup>1)</sup> Vorgelegt der Akad. d. Wissenschaften zu Budapest in der Sitzung vom 18. Februar 1924.

<sup>2)</sup> Schramm, B. 18, 608 [1885].