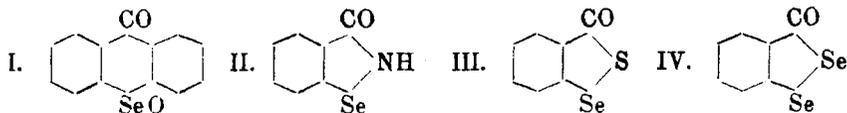


214. R. Lesser und R. Weiß: Über selenhaltige aromatische Verbindungen (VI¹⁾).

(Eingegangen am 13. Mai 1924.)

Mit den im Folgenden beschriebenen Versuchen, deren Ausführung schon eine Reihe von Jahren zurückliegt, bringen wir unsere früheren Arbeiten über aromatische Selenverbindungen zum Abschluß. Wir haben zunächst eine bequemere Darstellungsmethode des Seleno-xanthon als die früher angegebenen²⁾ gefunden, indem sich nämlich herausstellte, daß das *Se*-Chlor-selenophenol-*o*-carbonsäurechlorid³⁾ sich leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorids kondensiert, mit Benzol in fast quantitativer Ausbeute zum Seleno-xanthon selbst, mit Toluol zu einem Methyl-selenoxanthon, so daß hierdurch substituierte Seleno-xanthere leicht zugänglich geworden sind. Es zeigte sich ferner, daß die durch Einwirkung von Chromsäure auf das Seleno-xanthon erhaltene Verbindung nicht, wie früher⁴⁾ angegeben, ein Additionsprodukt von Chromsäure an das Seleno-xanthon, sondern an die bereits oxydierte Verbindung das Selenoxyd-xanthon (I) und das damals noch nicht aufgeklärte Spaltungsprodukt des chromsäure-haltigen Körpers das Selenoxyd-xanthon selbst war, das beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder unter dem Einfluß anderer Reagenzien unter Sauerstoff-, nicht Wasserabspaltung, wie früher angenommen wurde, wieder in das Seleno-xanthon übergeht. Die Löslichkeit des Selenoxyd-xanthon in Alkalien mit gelblicher Farbe, z. T. auch schon in Wasser, findet ihre Erklärung dahin, daß die Verbindung leicht Wasser anlagert und dann Hydroxylgruppen enthält, obwohl ein bestimmter Wassergehalt von 1 oder 2 Mol. nicht festgestellt werden konnte.

Das Chlor-selenophenol-*o*-carbonsäurechlorid erwies sich auch sonst als eine sehr reaktionsfähige Verbindung, indem es mit Ammoniak das Benzoylen-selenimid (II), mit primären Basen die entsprechenden substituierten Imide, mit Schwefelnatrium das Benzoylen-selensulfid (III), mit Selenatrium das Benzoylen-diselenid⁵⁾ (IV) liefert, alles sehr schön krystallisierte Körper, von denen das Imid infolge seines beweglichen Wasserstoffatoms seinerseits wieder zu mannigfachen Umsetzungen befähigt ist.



Wir haben dann noch einige Versuche mit dem Dibenzylidiselenid angestellt und gefunden, daß die daraus durch Oxydation mit Salpetersäure gebildete und schon vor längerer Zeit von Jackson⁶⁾ untersuchte benzylselenige Säure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SeO_2H$, mit Phosphorpentachlorid kein

¹⁾ V. siehe B. 47, 2510 [1914]. ²⁾ loc. cit., S. 2524.

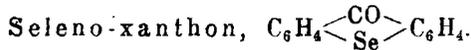
³⁾ Lesser und Schoeller, B. 47, 2505 [1914]. ⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Das entsprechende Benzoylen-disulfid ist inzwischen auch dargestellt und unter dem nicht sehr deutlichen Namen »Dithiobenzoyl« beschrieben worden: Smiles und McClelland, Soc. 121, 86 [1922]; McClelland und McClelland, Soc. 123, 170 [1923].

⁶⁾ A. 179, 12 [1875].

Säurechlorid gibt, sondern in das von Strecker und Willing⁷⁾ auf anderem Wege erhaltene Dibenzylselenid-dichlorid, $(C_7H_7)_2SeCl_2$, übergeht.

Beschreibung der Versuche.



Die als Ausgangsmaterial dienende Diphenyldiselenid-*o, o'*-dicarbonsäure⁸⁾, $[-Se.C_6H_4.COOH]_2$, wurde, wie früher beschrieben⁹⁾, mit Thionylchlorid in das Chlor-selenophenol-*o*-carbonsäurechlorid, $Cl.Se.C_6H_4.CO.Cl$, übergeführt.

In eine Lösung von 10 g des letzteren in 100 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol trägt man allmählich unter Rühren 11 g sublimiertes Aluminiumchlorid ein, erwärmt, wenn die Salzsäure-Entwicklung aufgehört hat, erst 1 Stde. auf 50—60° und dann eine weitere Stunde bis zum Sieden des Benzols. Man erhält eine intensiv rot gefärbte Lösung ohne jeden Niederschlag, die nach Abkühlen, mit Eis unter Zusatz von etwas Salzsäure zersetzt wird, wobei ein schwach gefärbter Körper ausgeschieden wird, der nach dem Abdestillieren des Benzols mit Wasserdampf — das warme Benzol löst ihn größtenteils — schon ziemlich reines, direkt krystallisiertes Seleno-xanthon darstellt. Ausbeute an Rohprodukt 10.3 g. Durch Krystallisation aus Alkohol mit Tierkohle erhält man 7.5 g reines Seleno-xanthon vom Schmp. 191—192°¹⁰⁾ mit den früher¹¹⁾ beschriebenen Eigenschaften.

Das Einwirkungsprodukt von Chromsäure auf das Seleno-xanthon haben wir erneut¹²⁾ dargestellt und, da kein Krystallisationsmittel gefunden wurde, als Rohprodukt analysiert.

$C_{18}H_8O_2Se.CrO_3$. Ber. C 41.6, H 2.13. Gef. C 40.98, 41.30, 41.17, 41.34, H 3.38, 2.67, 2.65, 3.25.

Die Bestimmung der Chromsäure in der ebenfalls früher beschriebenen Weise ergab für CrO_3 : 26.34; 24.9; 27.3; 28.2 (ber. 26.6).

Die letzteren Werte zeigen, wie die bereits früher erhaltenen (loc. cit.), deutlich, daß die Oxydation nicht durch die gebundene Chromsäure erfolgt, sondern schon vorher stattgefunden hat. Das Zersetzungsprodukt mit Ammoniak, das Selenoxyd-xanthon, besitzt die schon angegebenen Eigenschaften, doch wurde der Zersetzungspunkt der ganz reinen, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisierten Verbindung bei 236—237° gefunden.

35.57 mg Sbst.: 74.8 mg CO_2 , 9.3 mg H_2O . $\frac{1}{3}$ 36.57 mg Sbst.: 76.0 mg CO_2 , 12.0 mg H_2O ¹³⁾. — 0.3960 g Sbst.: 0.1138 g Se. — 0.2265 g Sbst.: 0.0638 g Se¹⁴⁾. Bei der Zersetzung gaben: 0.3215 g Sbst.: 15.8 ccm O (26°, 763 mm). — 0.4480 g Sbst.: 18 ccm O (27°, 762 mm). — 0.3538 g Sbst.: 13.5 ccm O (27°, 771 mm).

$C_{18}H_8O_2Se$ (275). Ber. C 56.73, H 2.91, Se 28.72. Gef. C 57.35, 56.68, H 2.93, 3.67, Se 28.73, 28.17.

Gewichtsverlust von einem Atom O: Ber. 5.82. Gef. 6.24, 5.08, 4.9.

⁷⁾ B. 48, 196 [1915].

⁸⁾ für die inzwischen A. Schoeller, B. 52, 1517 [1919], eine sehr bequeme Darstellungsmethode angegeben hat.

⁹⁾ Lesser und Schoeller, loc. cit.

¹⁰⁾ Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigierte.

¹¹⁾ Lesser und Weiß, B. 47, 2520 und 2523 [1914]. ¹²⁾ loc. cit.

¹³⁾ Die Halb-mikroanalysen wurden im Laborat. von Dr. H. Weil in München ausgeführt.

¹⁴⁾ Zur Selen-Bestimmung wurden die Substanzen durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr zersetzt. Die Reduktion zu metallischem Selen haben wir in der in einem Kolben gespülten und mit Wasser verd. Lösung direkt mit Hydrazinsulfat (nach Jannasch) vorgenommen, wodurch das lästige stundenlange Kochen mit Salzsäure zur Zerstörung der Salpetersäure vermieden wird.

Die lufttrockne Substanz enthält wechselnde Mengen Wasser, die sie im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 oder beim Trocknen bei $120-130^\circ$ abgibt; die Analysen wurden mit derartig getrockneten Substanzmengen gemacht.

Mit Toluol reagiert das Chlor-selenophenol-carbonsäurechlorid in der gleichen Weise wie mit Benzol. Das nach Wasserdampfdestillation des Toluols zurückbleibende Rohprodukt — eine gelblich-grünliche, etwas ölige Krystallmasse — liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol vom Sdp. $50-60^\circ$ schwach gelblich gefärbte, zu Drusen vereinigte, feine Nadelchen vom konst. Schmp. $112-113^\circ$, die von konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe gelöst werden.

34.9 mg Sbst.: 78.9 mg CO_2 , 10.5 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}OSe$ (273). Ber. C 61.54, H 3.66. Gef. C 61.65, H 3.37.

Da die Entstehung von zwei isomeren Verbindungen möglich ist, so muß dahingestellt bleiben, ob die Methylgruppe in der β^1 - oder in der β^2 -Stellung steht.

Benzoylen-selenimid (II).

Man krystallisiert das durch Einleiten von trockenem Ammoniak unter Eiskühlung in eine Lösung von 10 g Chlorid in etwa 80 ccm trockenem Benzol erhaltene, mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Rohprodukt (7.4 g) mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um und erhält das Imid in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder auch Tafeln, die nach geringem Erweichen beide bei $234-235^\circ$ geschmolzen sind. Durch Impfen lassen sich beide Formen ineinander überführen, und beide geben in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, so daß wohl anzunehmen ist, daß nicht die möglichen tautomeren Modifikationen, sondern nur zwei verschiedene Krystallformen vorliegen.

34.91 mg Sbst.: 54.2 mg CO_2 , 8.7 mg H_2O . — 34.24 mg Sbst.: 2.35 ccm N (23° , 718 mm). C_7H_5ONSe (198). Ber. C 42.42, H 2.52, N 7.07. Gef. C 42.34, H 2.79, N 7.48.

Das Imid bildet in Wasser leicht, in überschüssigem Alkali schwer lösliche Alkalisalze, die in seidenglänzenden Nadeln krystallisieren. Chromsäure wirkt auf das in Eisessig gelöste Imid unter Bildung einer Additionsverbindung ein, deren Analyse (es mußte mangels eines Krystallisationsmittels das Rohprodukt analysiert werden) auf $C_7H_5ONSe \cdot CrO_3$ ungefähr stimmende Werte ergab. Bei der Zersetzung mit Ammoniak konnte indessen kein einheitliches Reaktionsprodukt isoliert und auch sonst die Oxydation zu dem früher dargestellten »Selen-saccharin«¹⁵⁾ nicht erreicht werden.

Das durch längeres Kochen des Imids mit überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellte und aus dieser Lösung direkt rein auskrystallisierte Benzoylen-selenacetylimid bildet farblose, perlmutterglänzende Tafeln, die sich von etwa 130° an gelb färben und nach geringem Erweichen bei $172-174^\circ$ schmelzen. Eisessig löst in der Hitze mit gelblicher Farbe, die beim Abkühlen verschwindet.

31.96 mg Sbst.: 53.9 mg CO_2 , 10.2 mg H_2O . — 32.33 mg Sbst.: 2 ccm N (20° , 715 mm). $C_9H_7O_2NSe$ (240). Ber. C 45.0, H 2.92, N 5.83. Gef. C 45.99, H 3.57, N 6.78.

Läßt man anstatt Ammoniak gasförmiges Methylamin auf das in Benzol gelöste Chlorid einwirken, so erhält man das Benzoylen-selenmethylimid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol — die heiße Lösung ist gelblich gefärbt — diamantglänzende Prismen von schwach gelblichem Schimmer bildet, deren Schmp. bei $159-160^\circ$ liegt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das aus dem Kaliumsalz des Imids mit Silbernitrat in wäßriger Lösung bereitete Silbersalz im Einschlußrohr mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad erwärmt. Der Rohrinhalt wird mit Methylalkohol verdünnt, filtriert und der nach dem Abdestillieren des Methylalkohols und Methyljodids hinterbleibende, etwas

¹⁵⁾ Lesser und Weiß, B. 43, 1841 [1912].

schmierige Rückstand des Filtrats mit Benzol aufgenommen. Man schüttelt die Benzollösung mit etwas Thiosulfatlösung und erhält schließlich das durch den Misch-Schmp. 159—160° identifizierte Benzoylen-selen-methylimid.

36.16 mg Sbst.: 60.4 mg CO₂, 12.0 mg H₂O.

C₈H₇ONSe (212). Ber. C 45.28, H 3.3. Gef. C 45.56, H 3.71.

Ebenso entsteht aus dem Chlorid und Äthylamin das Benzoylen-selen-äthylimid. Es krystallisiert aus Benzin vom Sdp. 90—100°, das heiß ebenfalls mit gelblicher Farbe löst, in farblosen, seidglänzenden Nadeln vom Schmp. 102—103°.

35.98 mg Sbst.: 63.4 mg CO₂, 12.4 mg H₂O. — 31.85 mg Sbst.: 1.9 ccm N (18°, 715 mm).

C₉H₉ONSe (226). Ber. C 47.78, H 3.98, N 6.15. Gef. C 48.06, H 3.86, N 6.58.

Zur Darstellung des Benzoylen-selen-phenylimids tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 2.8 g Anilin in 30 ccm trockenem Äther zu einer Lösung von 2.5 g Chlorid in 30 ccm trockenem Äther und erwärmt noch einige Zeit unter Rückfluß. Das abgesaugte, mit Wasser digerierte und wieder getrocknete Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in zu Drusen vereinigten farblosen Nadeln vom Schmp. 182—183°. Auch diese Verbindung löst sich beim Erwärmen mit gelblicher Farbe in Lösungsmitteln.

0.1722 g Sbst.: 0.3615 g CO₂, 0.0537 g H₂O.

C₁₃H₉ONSe (274). Ber. C 56.94, H 3.28. Gef. C 57.25, H 3.48.

In genau der gleichen Weise entsteht mit *o*-Toluidin das Benzoylen-selen-*o*-tolylimid. Aus Alkohol farblose Stäbchen vom Schmp. 187—188°.

0.1619 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

C₁₄H₁₁ONSe (288). Ber. C 58.33, H 3.82. Gef. C 58.79, H 4.07.

N,N'-Methylen-di-(benzoylen-selenimid), CH₂(C₇H₄ONSe)₂.

4.8 g Selenimid-kalium werden fein gepulvert in 20 ccm Amylalkohol mit 2.7 g Methylenjodid unter Rückfluß im Ölbad zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Amylalkohols mit Wasserdampf hinterbleibende deutlich krystallinische Rückstand wird aus Nitrobenzol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisiert und durch Auskochen mit Alkohol von diesem befreit. Die Verbindung bildet schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 331—332°.

0.1716 g Sbst.: 0.2778 g CO₂, 0.0437 g H₂O. — 0.2152 g Sbst.: 12.4 ccm N (15°, 769 mm).

C₁₅H₁₀O₂N₂Se₂ (408). Ber. C 44.12, H 2.44, N 6.87. Gef. C 44.15, H 2.85, N 6.96.

Benzoylen-selensulfid (III).

Man fügt zu einer Lösung von 5.1 g Chlorid in 80 ccm Aceton unter Kühlung 5 g im Krystallwasser geschmolzenes Schwefelnatrium, erhitzt noch einige Zeit unter Rückfluß und gießt in Wasser. Nach dem Verdunsten des Acetons auf dem Wasserbad hinterbleibt ein orangegelbes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Öl. Das abgesaugte und getrocknete Rohprodukt (4.4 g) wird mehrere Male aus Benzin vom Sdp. 60—70° umkrystallisiert und in Form von glasglänzenden orangefarbenen Prismen vom Schmp. 83—84° erhalten, deren Schwefelgehalt qualitativ nachgewiesen wurde.

32.10 mg Sbst.: 46.0 mg CO₂, 5.5 mg H₂O.

C₇H₄OSe (215). Ber. C 39.07, H 1.86. Gef. C 39.08, H 1.92.

Von Soda oder Natronlauge wird die Substanz auch beim Erwärmen nicht gelöst, konz. Schwefelsäure löst unverändert mit gelber Farbe.

Benzoylen-diselenid (IV).

Man leitet in eine Lösung von 5.6 g Kaliumcarbonat in 10 ccm Wasser, die sich in einem Kolben mit Gas-Ein- und -Ableitungsrohr, Kühler und

Tropftrichter befindet, nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure den aus 12 g Selenisen und 31 g Salzsäure (spez. Gew. 1.12) entwickelten Selenwasserstoff und tropft unter Kühlung eine Lösung von 10 g Chlorid in 50 ccm Aceton dazu. Dann erhitzt man 1 Stde. unter Rückfluß, gießt in Wasser und saugt den zuerst ölig ausgefallenen, aber nach Verdunsten des Acetons und Abkühlung krystallinisch werdenden Niederschlag (9.1 g) ab und krystallisiert ihn aus Benzin vom Sdp. 70—80° mit Tierkohle um. Man erhält prachtvolle, rote Krystalle vom Schmp. 91—92° (8 g).

31.17 mg Sbst.: 37.4 mg CO₂, 5.3 mg H₂O.

C₇H₄OSe₂ (262). Ber. C 32.06, H 1.53. Gef. C 32.72, H 1.9.

Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, aber nicht unverändert, da schon beim Stehen in der Kälte die Lösung sich trübt und Geruch nach schwefliger Säure auftritt.

Die Darstellung des Dibenzylidisenids, [C₆H₅.CH₂.Se]₂, erfolgte nach Fromm und Martin¹⁶).

Beim Schütteln von 159 g Benzylchlorid mit einer Lösung von 100 g rotem gefällten Selen in 310 g krystallisiertem Schwefelnatrium mit 500 ccm Wasser wurden 195 g rohes und durch Umkrystallisieren aus Alkohol 184 g reines Dibenzylidisenid vom Schmp. 90—91° erhalten. (Ber. 215 g auf angewendetes Benzylchlorid.)

50 g desselben werden allmählich unter Kühlung in 220 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) eingetragen, wobei unter Entwicklung roter Dämpfe sich bald ein farbloser Krystallbrei ausscheidet. Nach vollständiger Umsetzung wird er über Glaswolle möglichst gut abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält die benzylselenige Säure, C₆H₅.CH₂.SeO₂H, so in schönen, farblosen, zugespitzten Tafeln (21 g) vom Schmp. 122—123°. Jackson¹⁷) gibt den Schmp. 85° an, so daß er ein sehr unreines Produkt in Händen gehabt haben muß.

0.2309 g Sbst.: 0.0894 g Se. — C₇H₆O₂Se (203). Ber. Se 38.91. Gef. Se 38.72.

Durch doppelte Umsetzung des Ammoniums Salzes mit Bariumchlorid und Calciumchlorid wurden noch die betreffenden Salze dargestellt.

Das Bariumsalz bildet farblose Stäbchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.2006 g Sbst. (bei 120°: 0.0116 g H₂O): 0.1890 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₄Se₂Ba + 2H₂O (577). Ber. 2H₂O 6.24, Ba 25.32. Gef. 2H₂O 5.78, Ba 25.29.

Das Calciumsalz bildet rechteckige farblose Tafeln, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.2826 g Sbst. (bei 120°: 0.0567 g H₂O): 0.0699 g CaSO₄.

C₁₄H₁₄O₄Se₂Ca + 6H₂O (552). Ber. 6H₂O 19.56, Ca 9.01. Gef. 6H₂O 20.06, Ca 9.10.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die benzylselenige Säure, die von Jackson nicht näher untersucht wurde, führt nicht zum Chlorid der Säure, sondern liefert das von Strecker und Willing¹⁸) bereits auf anderem Wege erhaltene Dibenzylselenid-dichlorid, (C₆H₅.CH₂): 2SeCl₂.

Man suspendiert 6 g der Säure in 100 ccm trockenem Äther und trägt unter anfänglicher Eiskühlung 6.2 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid ein. Die Säure verschwindet, und es scheiden sich schöne, farblose Nadeln aus, die mehrere Male mit Äther dekantiert, dann abgesaugt und damit bis zur vollständigen Entfernung des Phosphoroxychlorids, das zersetzend wirkt, ausgewaschen werden. Sie schmelzen bei 134—135°. (Strecker und Willing: 128°.)

C₁₄H₁₄Cl₂Se (332). Ber. Cl 21.38, Se 23.79. Gef. Cl 21.12, 21.13, Se 23.97, 23.76.

¹⁶) A. 401, 183 [1913].

¹⁷) A. 179, 13 [1875].

¹⁸) loc. cit.

Bei allen Versuchen, das Chlorid weiter umzusetzen, also z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Schwefelnatrium, trat nur Abspaltung von Chlor unter Rückbildung von Dibenzyldiselenid ein, ein Verhalten, das Strecker und Willing bereits in andern Fällen beobachtet hatten.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

215. Richard Willstätter und Heinrich Kraut: Über die Hydroxyde und ihre Hydrate in den verschiedenen Tonerde-Gelen. (V. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 9. Mai 1924.)

In unseren ersten Arbeiten¹⁾ hatte die Untersuchung von Tonerdehydraten mehrerer Darstellungsweisen zu der Erkenntnis geführt, daß in diesen Gelen verschiedene chemische Verbindungen des Aluminiumoxyds mit Wasser vorliegen. Die Wasserbestimmungen im trocknen Luftstrom von konstanter Temperatur ergaben für das bei sehr geringer Hydroxyl-ionen-Konzentration gefällte Aluminiumhydroxyd bis zu 75° eine Dampfdruckkonstanz, die für die Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ beweisend war. In anderen Hydrogelen der Tonerde, die beim Fällen von Aluminiumsalz mit Ammoniak und Kochen entstehen, wurden wasserärmere, wahrscheinlich Aluminium-Sauerstoff-Ketten enthaltende Hydroxyde nachgewiesen. Es blieb ungewiß, ob die gefundenen Wassergehalte auch die Zusammensetzung der frischen, nicht nur der exsiccator-trocknen Gele offenbaren.

I. Bestimmung der Hydrogele durch Trocknen mit Aceton.

Die bekannten Methoden der Hydrat-Bestimmung sind bei den leicht veränderlichen Gelen der Metallhydroxyde und der Kieselsäure unzureichend. Werden die Gele, z. B. Aluminiumhydroxyd A und B²⁾, in feuchtem Zustand in einem Luftstrom von bestimmten Temperaturen getrocknet, so erfolgt schon während der Abgabe des adsorbierten Wassers Umwandlung des vorliegenden Hydroxyds. Und auch wenn definierte Anfangszustände durch rasches Trocknen im Exsiccator (Hochvakuum, P_2O_5) aufgesucht wurden, so unterlagen nicht alle, aber die empfindlichsten dieser Hydroxyde, z. B. gewisse Zinnsäuren, schon Anhydrierungsvorgängen, mit denen wesentliche Löslichkeitsänderungen verbunden sind. Auch die Tonerdegele erlitten schon im Exsiccator starke Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit und verloren die Eigenschaft, aus den Pulvern mit Wasser wieder in Gele überzugehen. Solche Dispersitätsänderungen könnten wohl mit chemischen Hand in Hand gehen. »Man kann aus dem Wassergehalt der exsiccator-trocknen oder im Vakuum getrockneten Substanzen gar keinen Schluß auf die Zusammensetzung der frischen Gele ziehen«³⁾.

1) frühere Mitteilungen: B. 56, 149, 1117 [1923], 57, 58 [1924].

2) Für die verschiedenen Sorten von kolloider Tonerde ist die in der 1. Mitteilung eingeführte Bezeichnung mit den Buchstaben A—C beibehalten worden. Aluminiumhydroxyd C ist also mit verd. Ammoniak gefällt, B mit konz. Ammoniak gefällt, ohne längeres Erhitzen, A mit konz. Ammoniak gefällt und lange erhitzt. D ist aus Aluminat mit CO_2 gefällt und nicht kolloidal.

3) R. Willstätter, H. Kraut und W. Fremery, Zur Kenntnis der Zinnsäuren, B. 57, 63 [1924].