

31. N. W. Kondyrew: Die Bildung des Magnesium-amalgams auf elektrolytischem Wege und dessen Zersetzung an der Luft.

(Eingegangen am 28. November 1927.)

Über die Legierungen des Quecksilbers mit verschiedenen Metallen existiert eine recht große Literatur. Mannigfaltige physiko-chemische Methoden wurden zur Ermittlung der Natur verschiedener Amalgame verwendet; vom Magnesium-Amalgam wissen wir aber sehr wenig, hauptsächlich wohl deshalb, weil dieses Amalgam sich an der Luft außerordentlich schnell zersetzt, was die Feststellung seiner Eigenschaften sehr erschwert. Die Untersuchungen von Wanklin, Chaplin, Kerp, Böttger u. a. zeigten, daß metallisches Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr langsam in Quecksilber auflöst; bei der Siedetemperatur des Quecksilbers vollzieht sich aber dieser Prozeß ziemlich schnell, und es bildet sich Magnesium-amalgam, das aber gewöhnlich nicht mehr als 1% Magnesium enthält. Ich fand bestätigt, daß die Herstellung des Amalgams durch Elektrolyse wäßriger Lösungen nicht möglich ist, und daß es sich an der Luft außerordentlich leicht zersetzt.

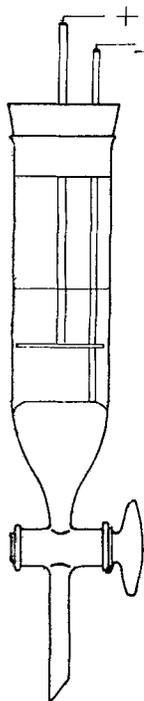


Fig. 1.

Beim Studium der elektrolytischen Eigenschaften der magnesiumorganischen Verbindungen¹⁾, habe ich mich der Leichtigkeit, mit der sich metallisches Magnesium bei der Elektrolyse einer ätherischen Lösung von Magnesium-bromäthyl abscheidet, bedient, um das Magnesium-amalgam auf elektrolytischem Wege herzustellen. Ich verfuhr hierbei folgendermaßen: Der Boden eines gläsernen, unten mit einem Abflußhahn versehenen Zylinders wurde mit Quecksilber gefüllt und in letzteres ein mittels eines Glasrohrs isolierter Platindraht von oben her eingetaucht; über das Quecksilber wurde eine Lösung von Magnesium-bromäthyl in Äther geschichtet, die eine als Anode dienende Platte aus metallischem Magnesium trug (vergl. Fig. 1). Beim Stromdurchgang (gewöhnlich 0.05 bis 0.06 Amp. bei 12—15 Volt) löste sich das an der Kathode abgeschiedene metallische Magnesium sofort im Quecksilber und bildete Magnesium-amalgam, das mit Hilfe des unteren Hahnes abgelassen werden konnte. Der Prozeß der Amalgam-Bildung verlief ganz ruhig, unter sehr geringer Erwärmung des Apparates.

Es zeigte sich, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit des metallischen Magnesiums im Quecksilber wahrscheinlich eine Grenze hat, weil bei dauernder Elektrolyse das metall. Magnesium sich in Kryställchen auf der Quecksilber-Oberfläche abzusetzen beginnt und es nicht gelingt, ein Amalgam mit hohem Magnesium-Prozentgehalt herzustellen. Gewöhnlich wurden Amalgame gewonnen, die weniger als 1% Magnesium enthielten, nur beim Abquetschen unter Erwärmen und Abscheiden des festen Teiles in Form von Krystallen gelingt es, ein Amalgam zu erhalten, das ungefähr 2% Magnesium enthält, wie wir weiter unten sehen werden. Bei näherer Betrachtung des Magnesium-amalgams, das sowohl auf elektrolytischem Wege, als auch durch Auflösen des Magnesiums in Quecksilber bei der Siedetemperatur des letzteren erhalten wurde, zeigte sich, daß seine ungemein energische Zersetzung an der Luft von beträchtlicher Erwärmung begleitet ist; es ver-

¹⁾ B. 58, 459—467 [1925].

schwinden dabei der Glanz und die Zähigkeit des Amalgams, und man erhält eine pulverige, schwarzgraue Masse. Eine solche Zersetzung des Amalgams an der Luft vollzieht sich energisch aber nur bei Temperaturen unter $40-50^{\circ}$; bei dieser und bei höheren Temperaturen zerfällt das Amalgam nur in ganz geringem Maße: Es wird nunmehr sehr beständig, verliert den Glanz nicht, sein Gewicht bleibt konstant und seine chemischen Eigenschaften ändern sich nicht, was man aus der Tatsache schließen darf, daß es sich beim Erkalten die Fähigkeit bewahrt, an der Luft sich zu zersetzen. Man könnte demnach glauben, daß bei Temperatur-Erhöhung eine chemische Reaktion zum Stillstand kommt.

Die Veränderung der Reaktionsfähigkeit des Amalgams, das mit Temperatur-Steigerung stabiler wird, kann folgendermaßen gezeigt werden: In zwei Porzellanschalen, von denen eine bis auf 100° erhitzt ist, wird Magnesium-amalgam eingegossen (wegen seiner großen Zähigkeit klebt das Amalgam gut an der inneren Oberfläche der Schale an). In der kalten Schale beginnt sofort die Zersetzung, das Amalgam verliert den Glanz, die Masse wird dunkel und verwandelt sich schließlich in ein schwarzes Pulver; in der erwärmten Schale bleibt es dagegen blank, und man bemerkt keine Spur von Zersetzung.

Um die Stabilität des Amalgams bei hoher Temperatur zu beweisen, wurden ferner zwei gleiche Proben in gleichen Gefäßen abgewogen und während 2 Stdn. 20 Min. die eine in einen Trockenschrank bei 100° eingesetzt, die andere an der Luft stehen gelassen. Die Probe an der Luft hatte 0.1 %, diejenige im Trockenschrank bei 100° 0.0008 % an Gewicht zugenommen. Außerdem hatte die letztere ihr Aussehen garnicht gewechselt, sie zersetzte sich leicht beim Erkalten an der Luft und erreichte dabei die Gewichtszunahme der ersteren.

Um die obenerwähnten Erscheinungen zu erklären, wurde das sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bildende Zerfallsprodukt näher untersucht. Erstens wurde mikroskopisch nachgewiesen, daß das beim Zerfall des Amalgams auftretende schwarzgraue Pulver aus winzigen Quecksilber-Tropfen besteht, und daß dabei Amalgame mit gleicher Magnesium-Konzentration eine gleich große Gewichtszunahme aufweisen. Diese Gewichtszunahmen bei verschiedener Konzentration nähern sich denjenigen der Bildung von Magnesiumhydroxyd aus metallischem Magnesium, was sich aus dem %-Gehalt des Magnesiums im Amalgam berechnen ließ, d. h.: Magnesium zerlegt die Feuchtigkeit der Luft, um Magnesiumhydroxyd zu bilden, reagiert aber nicht mit dem Luft-Sauerstoff unter Bildung von Magnesiumoxyd, wie man leicht hätte denken können.

Folgende Tabelle erläutert diese Verhältnisse:

Nr. des Versuchs	Gewicht des Amalgams in g	%-Gehalt an Magnesium	Gewicht des Mg in der Probe in g	Gewichtszunahme an der Luft in g	Theoretische Gewichtszunahme in g, auf $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ber.
1	50.7100	0.15	0.0763	0.1159	0.1080
2	24.7704	0.17	0.0385	0.0620	0.0539
3	21.4083	0.17	0.0356	0.0581	0.0438
4	30.6129	0.22	0.0674	0.0714	0.0650
5	30.3122	0.25	0.0758	0.1060	0.0970
6	21.6365	0.25	0.0541	0.0757	0.0700
7	30.9877	0.25	0.0775	0.1084	0.0997
8	24.3064	1.06	0.2580	0.3689	0.3609
9	13.6800	1.81	0.2481	0.3502	0.3471

(krystallinisch)

Die wirklichen Gewichtszunahmen des Amalgams sind etwas höher, als sie die Reaktion $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$ erfordert, was sich leicht durch die Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft durch das Magnesiumhydroxyd erklärt.

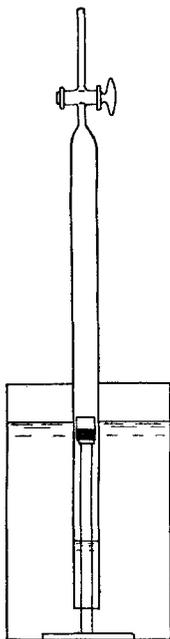


Fig. 2.

Ein weiterer Beweis dafür, daß sich die Reaktion nach der oben aufgestellten Gleichung abspielt, liegt in der Tatsache, daß sich dabei Wasserstoff bildet. Die Abspaltung des Wasserstoffs wird durch folgenden Versuch bewiesen: Das abgewogene Amalgam wurde (vergl. Fig. 2) auf einem geeigneten Gestell oberhalb der Wasser-Oberfläche in einen großen Zylinder hineingestellt und sofort mit einem Meßzylinder bedeckt, innerhalb dessen die Luft vermittelst eines Hahnes auf Normaldruck gebracht werden konnte. Nach einigen Stunden zersetzte sich das Amalgam in der mit Wasserdampf gesättigten Luft vollständig, und der ausgeschiedene Wasserstoff erzeugte einen Überdruck im inneren Zylinder. Das resultierende Gasgemisch wurde analysiert, wobei die Wasserstoff-Menge der aus der Reaktion berechneten entsprach.

Die Abhängigkeit des Zerfallsvorganges beim Mg-Amalgam von der Temperatur-Änderung wurde durch folgende Versuche klargelegt: Zwei gleich große Gläser mit gleichen Einwagen von Amalgam und reinem Quecksilber wurden während je 4 Stdn. bei verschiedenen Temperaturen — von $110-120^{\circ}$ — in den Trockenschrank gestellt und nach Erkalten im Exsiccator gewogen. Im nebenstehenden Diagramm (Fig. 3) diente die Gewichts-Ab- bzw. -Zunahme als Ordinate, die Temperatur als Abszisse. Die Kurve der Gewichts-Abnahme des Quecksilbers entspricht

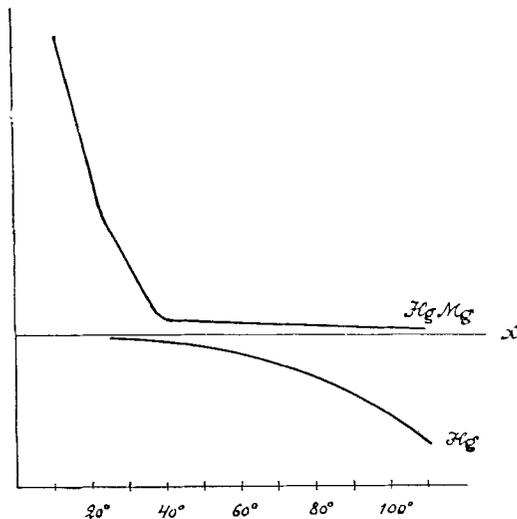


Fig. 3.

der zugehörigen Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen; die des Amalgams zeigt dagegen, daß seine Dampfspannung im Vergleich mit der des Quecksilbers sehr klein ist, und daß die Zersetzungstemperatur des Amalgams nicht oberhalb 40° liegt.

Es ist wohl nicht ohne Interesse, die Ursachen dieser Erscheinung zu erörtern. Man könnte sich vorstellen, daß bei Temperatur-Erhöhung über 40° das Amalgam einer chemischen Reaktion unterliegt, die seine Stabilität bei höheren Temperaturen bedingt. So könnte unter 40° eine molekular-

lare Lösung des Magnesiums im Quecksilber existieren, bei höherer Temperatur sich aber eine Verbindung des Magnesiums mit Quecksilber bilden, die von überschüssigem Quecksilber gelöst wird.

Da solche Veränderungen bei diesen Temperaturen Widerstandsänderungen hervorrufen müßten, so wurden die Widerstände des Amalgams zwischen 20° und 50° gemessen. Das Amalgam wurde in ein passend gekrümmtes, 1 m langes Capillarrohr eingegossen und in einen Wasser-Thermostaten gebracht. Der Apparat wurde sorgfältig von der Außenluft isoliert; die Messungen wurden jede 2° vorgenommen. Die Widerstands-Veränderungen hatten einen ganz gesetzmäßigen Gang, der das Fehlen irgendeiner chemischen Umsetzung im erwähnten Temperatur-Intervall anzeigt.

Es wurden auch die Erkaltungs-Kurven zweier Amalgame mit verschiedenen Konzentrationen von 50—20° mit großer Genauigkeit der Ablesungen und unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln gegen äußere Temperatur-Änderungen aufgenommen, aber auch in diesem Falle bekam man ganz lineare Erkaltungs-Kurven.

Wir versuchten dann noch, die Änderungen der elektromotorischen Kraft in Abhängigkeit von der Temperatur für das folgende Paar festzustellen: Magnesium-amalgam/Magnesium-bromäthyl in Amyläther-Lösung/Platin, weil dieses Element bis 50° und höher erwärmt werden könnte, näher zu verfolgen — das BrMg.C₂H₅ fing aber jedesmal an, aus der Amyläther-Lösung auszukristallisieren: die elektromotorische Kraft verschwand, und der Versuch mißlang. Wenn man aber die obigen Versuche berücksichtigt, so ergibt sich klar, daß auch hier keine Diskontinuität in der Veränderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur stattfinden würde.

Es ist demnach unmöglich, die beobachtete Stabilität des Amalgams bei höherer Temperatur einer chemischen Umwandlung zuzuschreiben.

Die festgestellte Tatsache, daß sich beim Zerfall des Amalgams an der Luft Magnesiumhydroxyd bildet und Wasserstoff entweicht, sowie das Aufhören dieser Umwandlung bei hoher Temperatur deuten auf den Zusammenhang dieser Reaktion mit dem Sättigungsgrad der Luft-Feuchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen hin. Wenn wir als mittlere Größe annehmen, daß bei 15° die Laboratoriumsluft 70% der Dampfmenge besitzt, die bei derselben Temperatur die Luft sättigt, so fehlt an Feuchtigkeit zur Sättigung das sog. „Feuchtigkeits-Defizit“, das bei dieser Temperatur recht klein ist und nur ca. 2.8 g auf 1 cbm Luft beträgt. Das Feuchtigkeits-Defizit steigt aber recht schnell mit der Temperatur. Folgende Feuchtigkeitsmengen in Grammen sind zur völligen Sättigung von 1 cbm Laboratoriumsluft bei Temperaturen von 20° bis 100° notwendig:

20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
7.5	21.8	45.3	82.5	139.5	223.8	343.5	516.0	750.0 g

Die Luft-Ausdehnung beim Erwärmen und kleine Feuchtigkeits-Schwankungen der Laboratoriumsluft wurden in diesem Fall nicht berücksichtigt, weil diese Korrekturen den Gang des Feuchtigkeits-Defizits im ganzen nicht ändern.

Die größere Trockenheit der Luft bei 40°, die mit steigender Temperatur immer weiter wächst, veranlaßt uns demgemäß, den Zerfall des Magnesium-amalgams mit der Änderung des Feuchtigkeits-Defizits bei Temperatur-Erhöhung in Zusammenhang zu bringen. Das Amalgam zersetzt sich bei 50° nur ganz wenig, weil bei dieser Temperatur die Luft einer recht großen

Feuchtigkeitsmenge bedarf, um sich zu sättigen; noch weniger zersetzt es sich bei 60° usw.; wenn aber das Magnesium-amalgam sich in mit Wasserdampf gesättigter Luft befindet, so zersetzt es sich bei allen Temperaturen von 15–100°.

Die obenbeschriebene Stabilität des Magnesium-amalgams an der Luft bei hoher Temperatur erlaubte, die festen Teile von der Flüssigkeit abzuquetschen und so ein Amalgam mit höherem Magnesium-Gehalt (bis zu ungefähr 2%) und krystallinischem Aussehen zu erhalten, wie aus Versuch 9 der Tabelle auf S. 209 zu ersehen ist.

Schlußfolgerungen.

1. Das Magnesium-amalgam kann durch Elektrolyse des Magnesium-brommethyls mit Hilfe einer Magnesium-Anode und einer Quecksilber-Kathode hergestellt werden.

2. Das Amalgam wird durch die Luft-Feuchtigkeit nach der Gleichung: $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$ zersetzt.

3. Der Zersetzungsgrad des Amalgams durch die Luft-Feuchtigkeit vermindert sich mit steigender Temperatur im Zusammenhang mit dem gleichzeitigen Anwachsen des Feuchtigkeits-Defizits.

4. In mit Wasserdampf gesättigter Luft findet der Zersetzungsprozeß bei allen Temperaturen zwischen 15° und 100° statt.

Leningrad, Forst-Institut.

32. H. Ley und B. Arends: Lichtabsorption einfacher Aminosäuren im Ultraviolett.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 28. November 1927.)

I. In früheren Arbeiten¹⁾ wurde festgestellt, daß die Lichtabsorption der aliphatischen Aminosäuren wesentlich schwächer ist als die der Carbonsäuren und bei der Salzbildung mit Alkali eine wesentliche Verstärkung erleidet, während die Absorption der eigentlichen Carbonsäuren, in denen die COOH-Gruppe unverändert vorhanden ist, bei der Salzbildung schwächer wird. Dieses optische Verhalten der Aminosäuren und ihrer Alkalisalze steht mit der Auffassung von Bjerrum²⁾ im Einklang, der zufolge die freien aliphatischen Ampholyte fast vollständig in Form von Zwitter-Ionen (Dipolen) in der Lösung vorhanden sind; es setzt uns in den Stand festzustellen, ob in den Lösungen der Aminosäure die Zwitterform oder die eigentliche Säureform in überwiegender Menge vorhanden ist. So wurde z. B. nachgewiesen³⁾, daß in den Lösungen der Anthranilsäure letzte Form vorherrscht, während die Lösungen der *N*-Dimethyl-anthranilsäure vorwiegend die Zwitterform enthalten. Aus Gründen, die seinerzeit ausführlich dargelegt wurden, ist besonders die Piperidino-essigsäure untersucht, die zufolge ihres elektrochemischen Charakters ($k_a = 8.2 \times 10^{-11}$; $k_b = 1.1 \times 10^{-12}$) den typischen aliphatischen Aminosäuren zuzurechnen ist.

¹⁾ Ley und Zschacke, B. **57**, 1700 [1924], Ley und Volbert, B. **59**, 2119 [1926].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **104**, 147 [1923].

³⁾ H. Hünecke, B. **60**, 1451 [1927].