

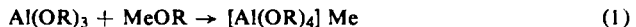
OTTO SCHMITZ-DUMONT und VALENTIN HABERNICKEL
 ÜBER DIE ADDITION VON ALKALIHYDRIDEN
 AN ALUMINIUMÄTHYLAT

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
 (Eingegangen am 4. Februar 1957)

Herrn Professor Dr. Burckhardt Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wird über die Reaktion zwischen Lithium- und Natriumhydrid mit Aluminiumäthylat berichtet. Bei Verwendung der α -Modifikation des Aluminiumäthylats werden in beiden Fällen die entsprechenden Hydrogen-trialkoxoaluminat $\text{Me}[\text{AlH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ erhalten.

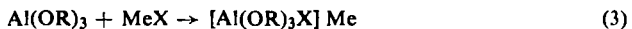
Aluminiumalkoholate, $\text{Al}(\text{OR})_3$, sind, in entsprechenden Alkoholen ROH gelöst, ausgesprochene Ansolvosäuren¹⁾. Mit den basenanalogen Alkalialkoholaten MeOR bilden sie Alkoxosalze:



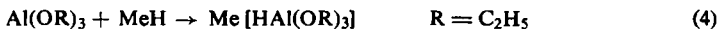
Die den Alkoxosalzen zugrunde liegenden Alkoxosäuren lassen sich nicht isolieren. Ihre Existenz darf jedoch in Lösungen angenommen werden. Wie wir nachweisen konnten, ist Aluminiumäthylat auch in flüssigem Ammoniak eine Ansolvosäure²⁾. Das in flüssigem Ammoniak praktisch unlösliche Äthylat löst sich bei Zusatz von Kaliumamid auf. Aus der vom überschüssigen $\text{Al}(\text{OR})_3$ abfiltrierten Lösung bleibt beim Verdampfen des flüssigen Ammoniaks ein fester Rückstand zurück, der die Zusammensetzung $[\text{Al}(\text{OR})_3\text{NH}_2]\text{K}$ eines Amidoalkoxoaluminates hat:



Die beiden Anlagerungsreaktionen (1) und (2) lassen sich allgemein folgendermaßen formulieren:



Unsere Fragestellung lautet: Was für Anionen X^\ominus lassen sich an Aluminiumalkoholate addieren? Es sind hierbei sowohl zusammengesetzte als auch elementare Anionen, insbesondere Halogen-Ionen, in Betracht zu ziehen. Als Halogen-Ion niedrigster Ordnungszahl kann das negative Wasserstoff-Ion H^\ominus angesehen werden, das allerdings bezüglich seiner Elektronegativität nicht dem F^\ominus , sondern dem J^\ominus näher steht. Wir versuchten zunächst, H^\ominus in Form von Alkalihydriden an Aluminiumäthylat zu addieren, entsprechend Gl. (3):



Ein nach (4) entstehendes Hydrogen-trialkoxoaluminat kann auch als Abkömmling eines Alanates $[\text{AlH}_4]\text{Me}$ betrachtet werden. Diese zunächst rein formale genetische Beziehung ließ uns vermuten, daß die Reaktion (4) tatsächlich zu realisieren sei.

¹⁾ H. MEERWEIN und TH. BERSIN, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 [1929].

²⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, Angew. Chem. **62**, 562 [1950].

Wir brachten sowohl *Lithiumhydrid* als auch *Natriumhydrid* mit $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ zur Reaktion. Es war zu erwarten, daß infolge der verschiedenen Gitter-Energien U von LiH und NaH ($U_{\text{LiH}} > U_{\text{NaH}}$) die beiden Reaktionen



und



nicht in gleicher Weise begünstigt sind.

Aluminiumäthylat existiert in einer kristallinen Form (β -Modifikation, Schmp. 140°) und in einer bei Raumtemperatur flüssigen α -Modifikation. Letztere ist, wie wir feststellten, in Benzol monomer löslich, während erstere tetramer ist³⁾. Sie dürfte eine cyclische Verbindung darstellen, in der die Aluminium-Atome über OR-Brücken miteinander verknüpft und somit vierzählig sind. Die α -Modifikation ist bedeutend reaktionsfähiger als die β -Modifikation, da hier einer Anlagerungsreaktion (4) eine Ringspaltung vorausgehen muß.

Schüttelt man eine Suspension von β -Aluminiumäthylat und feinst pulverisiertem LiH in Äther-Benzol-Gemisch (1:1) unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit (N_2 -Atmosphäre), so geht allmählich ein geringer Teil des Äthylats in Lösung. Je nach Schütteldauer und Menge des angewandten LiH (ob Unter- oder Überschuß) können aus der filtrierten ätherischen Lösung durch Abdestillieren des Äthers verschiedenartige Reaktionsprodukte in schlechter Ausbeute gewonnen werden. Es gelang nicht, einheitliche Verbindungen zu isolieren. Aus der Zusammensetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte ist aber zu schließen, daß sich LiH primär an $\text{Al}(\text{OR})_3$ addiert. Es findet jedoch auch ein Austausch von OR gegen H statt, und zwar um so weitgehender, je größer die zur Umsetzung gebrachte LiH -Menge ist (Tab.). Die Substitutionsreaktion erfolgt stufenweise und Endprodukt ist schließlich *Li-Alanat*:

Umsetzung von 16.1 g $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ mit Lithiumhydrid

Angewandte Menge $\text{LiH} : \text{Al}(\text{OR})_3$	Reaktionsmedium	Reaktionsdauer (Std.)	Ausbeute g	Reaktionsprodukt Analysergebnis $\text{Al} : \text{Li} : \text{OC}_2\text{H}_5 : \text{H}$
1:2	Äther-Benzol 1:1	70	0.6	1 : 0.99 : 2.99 : 0.97
2:1	Äther-Benzol 1:1	70	1.1	1 : 0.99 : 2.11 : 1.81
3:1	Äther-Benzol 1:1	143	4.6	1 : 1.02 : 2.00 : 2.39
3:1	Äther	840	0.8	1 : 1.13 : 0.21 : 4.13



Die Umsetzung verläuft auch in siedendem Äther nicht wesentlich schneller. Sie läßt sich jedoch durch Zufügen von $\text{Li} [\text{AlH}_4]$ (5% des angewandten $\text{Al}(\text{OR})_3$) beschleunigen. $\text{Li} [\text{AlH}_4]$ ist im Gegensatz zu LiH in Äther leicht löslich, so daß es mit $[\text{Al}(\text{OR})_3]_4$ relativ schnell zu reagieren vermag, wahrscheinlich nach (9):

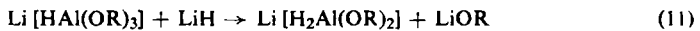


³⁾ H. UHLICH und W. NESTIPAL, Z. physik. Chem., Abt. A **165**, 294 [1933].

Das hierbei entstehende monomere AlH_3 setzt sich mit dem anwesenden LiH zu $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ um, das wieder mit dem Äthylat reagiert. Man kann also von einer katalytischen Wirkung des Li-Alanats sprechen. Das isolierte Reaktionsprodukt (Ausb. 20% des eingesetzten $\text{Al}(\text{OR})_3$) hatte annähernd die Zusammensetzung $\text{Li}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OR})_2]$ des Li-Dihydrogen-diäthoxo-aluminats. Die primäre Additionsverbindung reagiert also entweder mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ oder mit LiH weiter:



bzw.

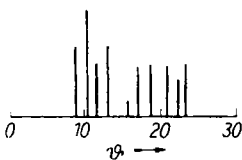


Li-Alanat allein setzt sich mit β -Aluminiumäthylat natürlich auch um. Unter Verwendung von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ im Unterschub ließ sich aus der ätherischen Lösung ein Reaktionsprodukt der annähernden Zusammensetzung $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OR})_3]$ isolieren, das entsprechend Gl. (9) entstanden sein konnte. Tatsächlich schied sich aus der ätherischen Lösung ein weißer, voluminöser Niederschlag ab, der sich nach dem Abfiltrieren unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzte. Offenbar handelte es sich hierbei um polymeres Aluminiumhydrid.

β -Aluminiumäthylat reagiert mit Natriumhydrid schneller als mit Lithiumhydrid. Jedoch entsteht mit NaH unabhängig von dem Mengenverhältnis nur die Additionsverbindung $\text{Na}[\text{HAl}(\text{OR})_3]$ (siehe weiter unten).

Setzt man Lithiumhydrid statt mit β - mit α -Aluminiumäthylat um, so läßt sich bei Anwendung äquivalenter Mengen nach 3stdg. Kochen der ätherischen Lösung die Additionsverbindung $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OR})_3]$ in 40-proz. Ausbeute isolieren. Die Verbindung hält hartnäckig Äther zurück, so daß sie wahrscheinlich zunächst als Ätherat anfällt. Sie stellt ein weißes, röntgenamorphes Pulver dar, das sich bei $94-96^\circ$ unter Gasentwicklung zersetzt; löslich in Äther (bei 35° : 13 g in 100 ccm), sehr schwer löslich in Benzol. Mit Wasser reagiert sie langsam, mit konz. Salzsäure heftig unter Wasserstoff-Entwicklung.

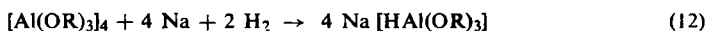
Natriumhydrid (feinst gepulvert) reagiert nicht nur mit β - sondern auch mit α - $\text{Al}(\text{OR})_3$ schneller als LiH . Schon nach 2stdg. Kochen von NaH mit der ätherischen Lösung der α -Modifikation konnten 43% d. Th. an $\text{Na}[\text{HAl}(\text{OR})_3]$ gewonnen werden. In besonders guter Ausbeute (80--90% d. Th.) wird die Verbindung erhalten, wenn man das Reaktionsgemisch in einer abgeschmolzenen Ampulle (N_2 -Atmosphäre) bei 60° 100 Stdn. schüttelt. Natrium-hydrogen-triäthoxo-aluminat ist ein weißes kristallines Pulver (s. nebenst. Debyeogramm), nicht ohne Zersetzung schmelzbar (Zersetzung oberhalb von 90°), wenig löslich in Benzol. Mit kaltem Wasser und verdünnten Säuren reagiert die Verbindung langsam, mit konz. Salzsäure lebhaft unter Wasserstoff-Entwicklung.



Debyeogramm
von $\text{Na}[\text{HAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$

Wir unternahmen auch Versuche, die zeitraubende und schwierige Darstellung des für die Gewinnung des $\text{Na}[\text{HAl}(\text{OR})_3]$ benötigten α -Aluminiumäthylats durch Erhitzen der β -Modifikation im Einschmelzrohr auf 275° zu umgehen. Es konnte erwartet werden, daß sich bei der β - α -Umwandlung des $\text{Al}(\text{OR})_3$ in Gegenwart von

metallischem Natrium und Wasserstoff direkt die Anlagerungsverbindung bilden würde:



Erhitzt man Natrium zusammen mit $\alpha\text{-Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ im Autoklaven unter Wasserstoffdruck (60 bis 70 at) auf 200° , so erhält man ein zähflüssiges graues Gemisch aus NaH , $\alpha\text{-Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und nicht umgesetztem Natrium, das noch nicht die gewünschte Additionsverbindung enthält. Sie entsteht erst, wenn nach Zufügen von Äther weiter erhitzt wird. Als günstigste Temperatur erwies sich 160° (Ausbeute: 45% d. Th.). Offenbar ist für die Anlagerung von Alkalihydrid an $\text{Al}(\text{OR})_3$ die Gegenwart von Äther als Reaktionsmedium notwendig.

Auf Grund der stöchiometrischen Zusammensetzung würde man $\text{Na}[\text{AlH}(\text{OR})_3]$ als Komplexsalz auffassen und in Analogie einerseits zu $\text{Na}[\text{Al}(\text{OR})_4]$, andererseits zu $\text{Na}[\text{AlH}_4]$ stellen. Man kann es formal von beiden Verbindungen ableiten. Es zeigte sich jedoch, daß $\text{Na}[\text{Al}(\text{OR})_3]$, in Pyridin gelöst, praktisch ein Nichtelektrolyt ist, so daß seine Salznatur fraglich erscheint. Trotzdem ist das Natrium im Hydrogen-triäthoxo-aluminat sehr reaktionsfähig und läßt sich, wie in einer anderen Arbeit gezeigt wird, leicht im Verlauf doppelter Umsetzungen durch elektropositive metallorganische Gruppen wie SnR_3 , SnR_2 , PbR_3 unter anderem substituieren⁴⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von β -Aluminiumäthylat aus Al-Grieß in absol. Alkohol unter Verwendung von SnCl_4 als Katalysator nach W. HILLYER und E. CROOGER⁵⁾. Als Reaktionsmedium wurde Xylol verwandt, in das man den mit SnCl_4 versetzten Alkohol zu dem Al-Grieß eintropfen ließ⁶⁾. Das von Xylol durch Abdestillieren befreite Äthylat wurde i. Vak. zweimal fraktioniert und direkt in Ampullen hinein destilliert.

Darstellung von α -Aluminiumäthylat: Nach W. C. CHILD und H. ADKINS⁷⁾ entsteht die α -Modifikation durch 15 bis 20stdg. Erhitzen von $\beta\text{-Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ im Einschlußrohr auf 257° . Hierbei tritt nach unseren Erfahrungen häufig eine Zersetzung unter Bildung von Äther etwa nach der Gleichung



unter Zertrümmerung des Rohres ein⁸⁾. Aus diesem Grunde stellten wir die α -Modifikation im Autoklaven auf folgende Weise dar. 3 bis 4 mit der β -Modifikation gefüllte Ampullen, jeweils etwa 10 bis 15 g $\beta\text{-Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ enthaltend, wurden nach Abbrechen der Spitzen in einen elektrisch geheizten, mit Kontakt-Thermometer ausgerüsteten Autoklaven (0.5 l) gebracht. Nach mehrmaligem Spülen mit Wasserstoff (H_2 -Druck, evakuieren, H_2 -Druck usw.) wird ein H_2 -Druck von etwa 90 at eingestellt und das Autoklaven-Ventil geschlossen. Der Wasserstoff dient in der Hauptsache als Wärmeüberträger. Es wird innerhalb von einer Stde. auf 235 bis 245° aufgeheizt und 16 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Bei gelungenem Versuch befindet sich in den Ampullen ein zähflüssiges Öl, die α -Modifikation. Voraussetzung ist ein ganz reines, vor allem von metallischem Al freies $\beta\text{-Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Trotz peinlichstem Arbeiten

4) Vorl. Mitteil.: O. SCHMITZ-DUMONT und G. BUNGARD, *Angew. Chem.* **67**, 208 [1955].

5) *J. Amer. chem. Soc.* **19**, 37 [1897].

6) Vgl. H. MEERWEIN und R. SCHMIDT, *Liebigs Ann. Chem.* **444**, 231 [1925].

7) *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 3013 [1923].

8) Vgl. F. HENLE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **53**, 719 [1920].

führte nur etwa die Hälfte aller Versuche zum Erfolg. Bei den nicht gelungenen Versuchen war entweder die Umwandlung nicht vollständig, oder es trat Zersetzung ein (starker Druckanstieg). War letzteres der Fall, so enthielten die Ampullen häufig eine voluminöse, schaumige, weiße Masse von der annähernden Zusammensetzung $\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, die beim Erhitzen auf schwache Rotglut schwarz wurde und beim starken Glühen reines Al_2O_3 ergab, wobei die schaumige Beschaffenheit erhalten blieb.

Umsetzungen von β - und α -Aluminiumäthylat mit Lithium- und Natriumhydrid

Alle Umsetzungen wurden unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft (N_2 -Atmosphäre) ausgeführt. Reinigung des Stickstoffs nach F. R. MEYER und G. RONGE bzw. R. FRICKE und F. R. MEYER⁹⁾ mittels aktiven Kupfers. Lithium- und Natriumhydrid wurden in N_2 -Atmosphäre in einer Kugelmühle vermahlen, NaH unter Zusatz von Benzol, um eine Entzündung beim Herausnehmen zu vermeiden. Die NaH-Suspension in Benzol wurde in einer Glasfrittenapparatur filtriert und das NaH in strömendem N_2 getrocknet.

1. *Umsetzung von Lithiumhydrid mit β -Aluminiumäthylat bei Raumtemperatur:* In eine Ampulle (500ccm) mit einem am Hals angebrachten seitlichen Rohr zum Einleiten von N_2 wurde im N_2 -Strom das in einer kleinen Ampulle befindliche β - $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ unter Verwendung eines mit passender Tulpe versehenen Trichterrohres hineingeschmolzen und darauf das ebenfalls in einer Ampulle befindliche und abgewogene LiH hineingeschüttet. Dann wurde in die Ampulle 100ccm absol. Benzol gegeben und nach dem Auflösen des Äthylats ebensoviel Äther über Na-Draht hineindestilliert; Zerschmelzen der Ampulle bei Tiefkühlung (CO_2 -Schnee-Methanol). Nach erfolgter Reaktion (Schüttelmaschine) wurde die filtrierte Lösung i. Vak. zur Trockene verdampft, der Rückstand auf eine Glasfritte gebracht und mit warmem Xylol (50°) behandelt und im N_2 -Strom getrocknet. Versuchsergebnisse siehe Tab.

2. *Umsetzung in siedendem Äther:* Das Äthylat (16g) wurde aus einer Ampulle in den Reaktionskolben (Rührer, Rückflußkühler, N_2 -Strom) hineingeschmolzen (siehe oben), mit 100ccm absol. Äther bedeckt und kurz aufgeköcht. Unter Rühren wurde das LiH portionsweise zugegeben, 10 Stdn. zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch wie unter 1) aufgearbeitet, der Verdampfungsrückstand auf eine Glasfritte gebracht und dreimal mit Äther ausgezogen (Abtrennung vom nicht umgesetzten $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$). Die vereinigten Ätherauszüge wurden i. Vak. zur Trockene gedampft. Die Entfernung des gebundenen Äthers i. Vak. dauerte mehrere Stunden.

a) *Äquivalente LiH-Mengen; Gewinnung von $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$.* Ausb. 2.5% d. Th.

$\text{Li}[\text{HAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ (170.1) Ber. C 42.36 Li 4.08 Al 15.86

Gef. C 42.40 Li 4.03 Al 15.78

b) 2 Äquiv. LiH; Bildung eines Gemisches von $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ und $\text{Li}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$, Ausb. 0.9g aus 16g $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Gef. Al : Li : OC_2H_5 : H (akt.) = 1 : 1.01 : 2.29 : 1.46

3. *Umsetzung von Lithiumhydrid mit β -Aluminiumäthylat bei Gegenwart von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ als Katalysator. Bildung von $\text{Li}[\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$:* Versuchsausführung wie unter 2) beschrieben, jedoch wurde vor dem Eintragen des LiH 0.5g $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, in 50ccm Äther gelöst, zugegeben. Beim Einfließen der $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ -Lösung erfolgte starkes Aufsieden. 1.8g LiH wurde portionsweise so eingetragen, daß der Äther am Sieden blieb. Nach Zugabe von $\frac{2}{3}$ der abgewogenen LiH-Menge ließ das Aufsieden nach und hörte schließlich ganz auf. Nach Zugabe der Gesamtmenge LiH wurde noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und, wie unter 2) beschrieben, auf-

⁹⁾ F. R. MEYER und G. RONGE, *Angew. Chem.* **52**, 637 [1939]; R. FRICKE und F. R. MEYER, *Z. physik. Chem., Abt. A* **183**, 177 [1939].

arbeitet. Der Destillationsrückstand wurde mit Xylol extrahiert, im N_2 -Strom und schließlich bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausb. 3.1 g aus 16 g $Al(OC_2H_5)_3$.

$Li[H_2Al(OC_2H_5)_2]$ (126.0) Ber. C 38.12 H (akt.) 1.59 Li 5.51 Al 21.40
Gef. C 38.5 H (akt.) 1.8 Li 5.6 Al 24.0

4. *Umsetzung von Lithiumhydrid mit α -Aluminiumäthylat: Darstellung von $Li[HAL(OC_2H_5)_3]$:* 10 g $Al(OC_2H_5)_3$ wurden mit 250 ccm Äther bis zur völligen Auflösung zum Sieden erhitzt und 0.6 g LiH portionsweise eingetragen. Nach 3 stdg. Erhitzen zum Sieden wurde filtriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Als Rückstand verblieb ein zähflüssiger Brei aus nicht umgesetztem α - $Al(OC_2H_5)_3$ und $Li[HAL(OC_2H_5)_3]$. Zur Entfernung von beigemengtem α - $Al(OC_2H_5)_3$ wurde dreimal mit je 100 ccm Xylol gewaschen. Der Rückstand wurde im N_2 -Strom getrocknet und i. Vak. bei 30–40° vom additiv gebundenen Äther befreit. Ausb. 4.8 g (42% d. Th.).

$Li[HAL(OC_2H_5)_3]$ (170.1) Ber. C 42.36 H (akt.) 0.59 Li 4.08 Al 15.86
Gef. C 42.08 H 0.60 Li 4.09 Al 15.83

5. *Umsetzung von Natriumhydrid mit β -Aluminiumäthylat. Gewinnung von $Na[HAL(OC_2H_5)_3]$*

a) *Äquivalente NaH-Mengen.* Versuchsausführung analog 2): 2.4 g feinst gepulvertes NaH, 16 g β - $Al(OC_2H_5)_3$. Ausb. 1.9 g (12% d. Th.).

$Na[HAL(OC_2H_5)_3]$ (186.2) Ber. C 38.69 H (akt.) 0.54 Na 12.35 Al 14.48
Gef. C 39.6 H 0.31 Na 12.23 Al 14.72

b) *Überschuß an NaH:* 2 g NaH (0.08 Mol), 5 g β - $Al(OC_2H_5)_3$ (0.03 Mol). Ausb. 1.2 g (17% d. Th.).

Gef. C 38.88 H (akt.) 0.56 Na 12.29 Al 14.51

6. *Umsetzung von Natriumhydrid mit α -Aluminiumäthylat. Darstellung von $Na[HAL(OC_2H_5)_3]$:* Versuchsausführung analog 4).

a) *Äquivalente NaH-Mengen:* 16 g α - $Al(OC_2H_5)_3$, 2.4 g NaH. Ausb. 8.1 g (43.4% d. Th.).

Gef. C 39.2 H (akt.) 0.53 Na 12.12 Al 14.46

b) *NaH im Überschuß:* 16 g α - $Al(OC_2H_5)_3$ (0.1 Mol), 5 g NaH (0.2 Mol). Ausb. 8.1 g (43.5% d. Th.).

Gef. C 39.2 H (akt.) 0.56 Na 12.19 Al 13.74

Mol.-Gew. Ber. 186 Gef. 159 (ebullioskop. in Äther)

Analytisches: Aktiver Wasserstoff volumetrisch durch Zersetzung der Subst. mit Salzsäure. Nach mehrmaligem Evakuieren und Füllen des Zersetzungsapparates mit CO_2 ließ man die im Apparat befindliche, mit Substanz beschickte Glaskirsche (i. Vak. abgeschmolzen) mittels einer geeigneten Vorrichtung in den mit 15-proz. Salzsäure beschickten Zersetzungskolben (Boden mit Glasperlen bedeckt) fallen, wo sie beim Aufschlag zersprang. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde mittels CO_2 quantitativ in ein mit 50-proz. KOH gefülltes Azotometer übergetrieben.

Aluminium nach Auflösen der Substanz in verd. Salzsäure wie üblich als $Al(OH)_3$ gefällt, im Filtrat das Alkalimetall als Sulfat bestimmt.