

Lösung eines sek. oder tert. aliphatischen Amins in absolutem Äther unterhalb 0°C mit einer Lösung von FeCl<sub>3</sub> in absolutem Äther, so bildet sich ein tief violettes Reaktionsgemisch. Bei Zusatz von Wasser tritt sofort Aufhellung ein und in dem Reaktionsgemisch läßt sich 2wertiges Eisen nachweisen. Die Reaktion unterbleibt in stärker polaren Lösungsmitteln.

Diese Reaktion ist bei allen sek. und tert. aliphatischen Aminen, insbes. solchen, die keine weiteren funktionellen Gruppen tragen, außer bei Dimethyl- und bei Trimethylamin, zu beobachten. Keines der untersuchten prim. aliphatischen Amine wurde oxydiert. Auch trat bei keinem prim. aliphatischen Amin bei Behandlung mit FeCl<sub>3</sub> die kennzeichnende tiefe Farbe auf.

Es ist anzunehmen, daß bei der Reaktion primär eine Dehydrierung des Amins an C-Atomen in Nachbarstellung zum N-Atom stattfindet. So entsteht z. B. aus Di-n-propylamin 1-Propylaminopropen-1, das dann durch Abgabe eines Elektrons in ein dem Weizsäcker analoges Radikal-Kation übergeht.

Durch Umsetzung mit Wasser bilden sich Vinyl- bzw. substituierte Vinyläther, also in diesem Fall z. B. 2 {1-Propylaminopropen(1)-yl}-2(propylaminopropyl)äther.

Die Reaktion läßt sich zu einem einfachen qualitativen Nachweis sek. oder tert. Amine (mit Ausnahme von Dimethyl- und Trimethylamin) neben prim. Aminen verwenden. Hierzu kann man entweder die typische Färbung oder das Entstehen von 2wertigem Eisen als Kriterium heranziehen.

Auch in der Indol-Reihe gelingen analoge Reaktionen und man kann die gebildeten tieffarbenen Dehydrierungsprodukte mit Wasser in entspr. gebaute Äther überführen. Diese schön kristallisierten Äther<sup>2)</sup> spalten sich in saurem Medium unter Bildung von Oxindol-Derivaten. Es ist zu vermuten, daß diesem neuen Hydrat-oxylierungsweg Stickstoff-haltiger Verbindungen allgemeinere Bedeutung zukommt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir herzlich für eine Sachbeihilfe.

Eingegangen am 27. Juni 1956 [Z 355]

## Bildungswärme des Aluminium(I)-selenids\*)

Von Dr. G. GATTOW und Prof. Dr. A. SCHNEIDER

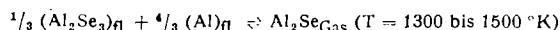
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Göttingen

Eine thermochemische Untersuchung von Aluminium(I)-chalcogen-Verbindungen wurde bisher lediglich für Al<sub>2</sub>O bzw. AlO von L. Brewer und A. W. Searcy<sup>1)</sup> ausgeführt:  $-\Delta H_{298}^0 = 248 \pm 7$  kcal/Mol Al<sub>2</sub>O (Gas) bzw.  $138 \pm 3$  kcal/Mol AlO (Gas) für die Bildung aus den gasförmigen Atomen. Diese Werte erscheinen jedoch für AlO nicht völlig gesichert: die Autoren arbeiteten zwischen 1100° und 1800°C (Effusionsmethode) mit Wolfram-Tiegeln. Nach H. v. Wartenberg und H. Moehl<sup>2)</sup> muß mit einer Reaktion zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Wolfram gerechnet werden, so daß die Messungen unter Umständen durch diese Nebenreaktionen beeinflusst worden sind.

Die Existenz und Bildungsweise von Al<sub>2</sub>Se wurde erstmals von W. Klemm, K. Geiersberger, B. Schaefer und H. Mindt<sup>3)</sup> beschrieben. Nach eigenen Beobachtungen<sup>4)</sup> läßt sich Al<sub>2</sub>Se bequem durch Verflüchtigung aus einem Bodenkörper-Gemisch (Cu<sub>2</sub>Se + Al) im Vakuum bei Temperaturen über 1200°C entfernen. (Sublimatzusammensetzung: AlSe<sub>0,4</sub> bis AlSe<sub>0,6</sub>).

(Cu<sub>2</sub>Se + Al)-Gemische reagieren, wie thermochemisch zu erwarten und röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, oberhalb 600°C rasch und quantitativ nach  $3 \text{ Cu}_2\text{Se} + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{Se}_3 + 6 \text{ Cu}$ . Entsprechendes gilt für (Ag<sub>2</sub>Se + Al)-Mischungen.

Arbeitet man mit genügend großem Al-Überschuß, so ist damit für die Bestimmung der Bildungswärme des gasförmigen Al<sub>2</sub>Se die Grundlage gegeben: Bestimmung von p<sub>Al<sub>2</sub>Se</sub> und seiner Temperaturabhängigkeit für die Reaktion



<sup>2)</sup> Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>3)</sup> Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird.

<sup>1)</sup> L. Brewer u. A. W. Searcy, J. Amer. chem. Soc. 73, 5308 [1950]; vgl. auch die Auswertung spektroskopischer Daten von G. Herzberg: „Molecular Spectra and Molecular Structure I“, New York 1950. R. F. Porter, P. Schissel u. M. G. Inghram (J. chem. Physics 23, 339 [1955]) fanden für die Reaktion  $2 \text{ Al}_{\text{Gas}} + \text{O}_{\text{Gas}} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{\text{Gas}}$ :  $-\Delta H_{298}^0 = 256 \pm 7$  kcal/Mol.

<sup>2)</sup> H. v. Wartenberg u. H. Moehl, Z. physik. Chem. 128, 439 [1927]; H. v. Wartenberg, Z. anorgan. allg. Chem. 269, 76 [1952], 270, 328 [1952]; vgl. auch C. N. Cochran, J. Amer. chem. Soc. 77, 2190 [1955].

<sup>3)</sup> W. Klemm, K. Geiersberger, B. Schaefer u. H. Mindt, Z. anorg. allg. Chem. 255, 287 [1948].

<sup>4)</sup> A. Schneider u. G. Gattow, Z. anorgan. allg. Chem. 277, 49 [1954].

über (Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + Al) als Bodenkörper<sup>5)</sup>. Wir haben folgende Reaktionsmischungen verwendet: a) (Cu<sub>2</sub>Se + 6 Al): 8 Meßwerte; b) (Ag<sub>2</sub>Se + 4 Al): 4 Meßwerte; c) Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + 8 Al): 8 Meßwerte und die in Bild 1 wiedergegebenen Resultate für die Al<sub>2</sub>Se-Drucke gewonnen. Innerhalb der Fehlergrenzen aller Meßpunkte ergeben sich Drucke, die vom Bodenkörper unabhängig sind. Die Dampfdruckkurve des Al<sub>2</sub>Se läßt sich im Temperaturbereich von 1300 bis 1500°C durch folgende Gleichung beschreiben:

$$10 \log p_{\text{Al}_2\text{Se}} = - \frac{11,984 \cdot 10^{-3}}{T} + 9,788 \quad (\text{in mm Hg})$$

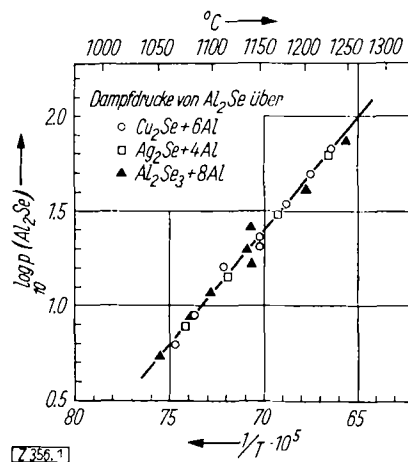
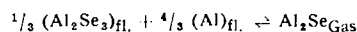


Bild 1

Dampfdruckkurve von Al<sub>2</sub>Se über verschiedenen Bodenkörpern

Für die Messungen benutzten wir die statische Methode nach E. Baur und R. Brunner<sup>6)</sup>. Ihre Brauchbarkeit ist zwar gelegentlich in Frage gestellt worden<sup>7)</sup>, hat sich aber bei anderer Gelegenheit durchaus bewährt<sup>8)</sup>. Eigene ausführliche kritische Nachprüfungen<sup>9)</sup>, über die wir in Kürze an anderer Stelle berichten, haben ergeben, daß die Methode rasch zu verlässige Resultate liefert, wenn bestimmte Versuchsbedingungen beachtet werden, so insbesondere: geeignetes Puffervolumen, Vakuum-Entgasung des Tiegels und der Substanz, Erhitzungsgeschwindigkeit; Druckbereich zwischen 4 und 100 mm Hg.

Die Auswertung der Messungen ergibt:



Reaktionswärme:  $-\Delta H_R^{1400^\circ \text{K}} = 54,8 \pm 0,5$  kcal/Mol Al<sub>2</sub>Se;

Reaktionsentropie:  $\Delta S_R^{1400^\circ \text{K}} = 44,8$  cl/Mol Al<sub>2</sub>Se; freie Energie der Reaktion:  $\Delta G = 54,8 \cdot 10^3 - 44,8 \cdot T$  (cal/Mol Al<sub>2</sub>Se); der Beginn der Al<sub>2</sub>Se-Bildung berechnet sich zu 950°C, was auch experimentell bewiesen werden konnte<sup>9)</sup>.

Umrechnung in die Bildungswärme des Al<sub>2</sub>Se (Gas) aus den Elementen ergibt<sup>10)</sup>:

$$-\Delta H_{\text{Al}_2\text{Se}(\text{Gas})} = -0,6 \pm 2 \text{ kcal/Mol } (1400^\circ \text{K})$$

$$-\Delta H_{\text{Al}_2\text{Se}(\text{Gas})} = -25,3 \pm 3 \text{ kcal/Mol } (293^\circ \text{K})$$

und für die Reaktion  $2 \text{ Al}_{\text{Gas}} + \text{Se}_{\text{Gas}} \rightarrow \text{Al}_2\text{Se}_{\text{Gas}}$  folgt bei 293°C:

$$-\Delta H_{293}^0 = 177,3 \pm 3 \text{ kcal/Mol Al}_2\text{Se}.$$

Eingegangen am 20. Juni 1956

[Z 356]

<sup>5)</sup> Bei unseren Versuchen befindet sich neben Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> zum Teil zwar nicht reines Aluminium, sondern eine Al-Cu- bzw. Al-Ag-Legierung im Bodenkörper. Da wir jedoch mit genügend hohem Al-Überschuß arbeiteten, konnte die an sich zu berücksichtigende Mischungsaffinität für die Legierung innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden.

<sup>6)</sup> E. Baur u. R. Brunner, Helv. chim. Acta 17, 958 [1934].

<sup>7)</sup> J. Fischer, Helv. chim. Acta 18, 1028 [1935]; A. Eucken, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltech. 15, 27, 63 [1936].

<sup>8)</sup> W. Bues u. H. v. Wartenberg, Z. anorgan. allg. Chem. 266, 281 [1951].

<sup>9)</sup> G. Gattow, Dissertation Göttingen 1956.

<sup>10)</sup> Für die Berechnungen haben wir im wesentlichen die in O. Kubaschewski und E. L. Evans („Metallurgical Thermochemistry“, London 1956) tabellierten thermochemischen Kenngrößen benutzt; vgl. die ausführliche Diskussion bei<sup>9)</sup>.