

Die *Lovibond*-Werte der gereinigten Scombresox-Vitamin-A-Präparate gehen nicht über die an Hippoglossus-Präparaten beobachteten¹⁾ hinaus. Vergleichende Messungen der C. L. O.-Einheiten der wichtigsten Carotinoide unter genau definierten Bedingungen sind z. Z. im Laboratorium *H. v. Euler's* im Gang.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche, über deren Resultate wir vorstehend berichtet haben, soll später erfolgen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Reduktionen mit Bleinatrium II

von **Aron Goldach**.

(1. XI. 31.)

1. Einleitung.

Fr. Fichter und *I. Stein*²⁾ haben vor kurzem gezeigt, dass beim Zusammenbringen von Aceton mit Bleinatrium und Schwefelsäure neben dem normalen Reduktionsprodukt Pinakon flüchtige Bleiisopropyl-Verbindungen entstehen, genau wie bei der elektrochemischen Reduktion nach *J. Tafel* an Kathoden aus reinem Blei mit hoher Stromdichte.

Diese erste Bearbeitung der Aufgabe, einen bisher ohne Elektrolyse nicht erreichbaren Reduktionseffekt mit rein chemischen Mitteln nachzuahmen, hat zwar den Weg zur Lösung des Problems gewiesen, doch waren die Ausbeuten an Bleiisopropyl-Verbindungen einstellweilen so gering, dass an eine Isolierung und Charakterisierung der Stoffe nicht zu denken war. Ich stellte mir darum das Ziel, das Verfahren so auszubauen, dass die Produkte gereinigt und analysiert werden könnten. Die Neuerungen betreffen sowohl die Darstellung des Bleinatriums als das Reduktionsverfahren.

2. Darstellung von Bleinatrium.

Um grössere Mengen der Legierung auf einmal darzustellen, kommen nur Porzellanschiffchen in Betracht³⁾, wegen der Kostspieligkeit und Zerbrechlichkeit von Magnesiumschiffchen von grössern Abmessungen. Doch lässt sich leicht das Porzellangefäss durch einen Überzug von Magnesiumoxyd schützen.

Ein Porzellanschiffchen von 205 mm Länge, 20 mm Breite und 13 mm Tiefe wird mit trockener gebrannter Magnesia zur Hälfte gefüllt und das Pulver dann mit einem Glasstab tüchtig zusammengepresst, so dass der Boden mit einer etwa 2 mm hohen,

¹⁾ Helv. **14**, 1036, 1040 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 1205 (1931).

³⁾ Metalle dürfen mit dem reinen Blei nicht in Berührung kommen.

an den Wänden sich gegen oben verjüngenden Schicht von Magnesia ausgekleidet ist, wodurch die Berührung der Metallschmelze mit der Porzellanwand und die dadurch ermöglichte Verunreinigung mit Silicium oder anderen Reduktionsprodukten sicher verhütet wird.

19 g Blei (raffin. Harzblei der *Lautenthaler Hütte*) werden im Porzellantiegel geschmolzen und auf die Magnesiumschicht im völlig horizontal liegenden Schiffchen gegossen. Auf die erkaltete Bleistange gibt man das unter Petroleum in Streifen geschnittene und abgetrocknete Natrium (8 g) und schiebt das Schiffchen in ein Glasrohr aus „Felsenglas“ von 27 mm Durchmesser und 400 mm Länge, das sofort mit trockenem Wasserstoff gefüllt wird. Bei allmählichem Anwärmen schmilzt zuerst das Natrium, hierauf das Blei, und dann vereinigen sich die beiden, wobei eine kurz dauernde Gasentwicklung einsetzt (Wasserstoff aus dem zunächst entstandenen Natriumhydrid). In diesem Augenblick wird das Rohr etwas hin und her gewiegt, um den Inhalt des Schiffchens durchzumischen. Man lässt im Wasserstoffstrom völlig erkalten; durch einfaches Umdrehen des Schiffchens fällt die Bleinatriumstange heraus. Nach Entfernung des anhaftenden Magnesiumoxyds wird das harte und spröde Bleinatrium in der Reibschale zerkleinert; wäre es dabei noch warm, so würde es sofort Feuer fangen.

Zur Darstellung von 27 g Bleinatrium mit 29,6% Natrium, beinahe der Formel PbNa_4^1) (ber. 30,74% Na; Smp. 386°) entsprechend, braucht man mit der Anwärme- und Abkühlungszeit 1½ Stunden.

3. Reduktionsapparat.

Ein weithalsiger Rundkolben von 1 Liter Inhalt trägt in einem vierfach durchbohrten Kork ein Thermometer, einen gläsernen Rührer, ein Gaszuführungsrohr und die Eintragsvorrichtung für das Bleinatrium. Diese wurde indes etwas anders gebaut als bei der früheren Untersuchung; sie bestand aus einem 15 mm weiten Glasrohr mit zwei Hähnen von je 10 mm Bohrungsweite im Abstand von 120 mm von einander. Oberhalb des oberen Hahnes, in einem durch Calciumchloridrohr verschlossenen, etwa 260 mm langen Rohrteil befindet sich der Vorrat des Bleinatriums. Durch Öffnen des oberen Hahns bringt man Anteile davon in den Raum zwischen den beiden Hähnen, und kann dann aus dem unteren Hahn beliebig kleine Portionen in den Kolben fallen lassen, ohne dass die Luftfeuchtigkeit das Bleinatrium verdirbt.

Mit Hilfe des Gaseinleitungsrohres wird eine sauerstofffreie Atmosphäre in dem Kolben aufrecht erhalten (Wasserstoff oder Stickstoff); der Gasüberschuss entweicht durch das gläserne Führungsrohr des Rührers.

4. Der Reduktionsversuch.

Gegenüber der früheren Anordnung wurden folgende Abänderungen (abgesehen von der bequemeren Eintragsvorrichtung) getroffen: die Konzentration der Schwefelsäure wurde höher gewählt²⁾, indem z. B. eine Mischung von 60 g Aceton und 75 cm³ 30-proz. Schwefelsäure in den Kolben gebracht wurde; die Temperatur wurde aber bedeutend niedriger gehalten; der Kolbeninhalt wurde im Kältegemisch auf -10^0 abgekühlt, und beim Eintragen des Bleinatriums liess man die Temperatur nie über 0^0 steigen. Die wich-

¹⁾ G. D. Roos, Z. anorg. Ch. **94**, 337/8 (1916), betont, dass es schwer ist, eine homogene Legierung zu erzielen. — Man kann in einem Schiffchen der erwähnten Grösse bis zu 42 g Bleinatrium auf einmal herstellen.

²⁾ Versuche in alkalischer Lösung ergaben in Übereinstimmung mit dem früheren Befund nie Blei-isopropyle.

tigste Neuerung besteht in der Extraktion des schliesslich zurückbleibenden Bleischlammes mit einem organischen Lösungsmittel, wodurch erst die Hauptmenge der in Wasser unlöslichen Blei-isopropyle herausgeholt wird.

Nach dem Einwerfen der ersten Anteile von Bleinatrium sieht man in der durch den Rührer an den Kolbenwänden hochgetriebenen Flüssigkeit rotbraune Tröpfchen; später wird deren Wahrnehmung mehr und mehr erschwert durch dunkle Bleipartikelchen.

Am Schluss der $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden dauernden Reduktion ist die Lösung noch stark sauer; unter ihr liegt das Blei als schwarzgrauer feiner Schlamm, aus welchem einzelne metallische Partikel herausblitzen. Die wässrig-acetonische Mischung enthält nur wenig Blei-isopropyle, sie wird mit Hilfe eines Überdrucks von Stickstoff durch ein bis unten reichendes Glasrohr aus dem Kolben herausgedrückt, und dann der Bleischlamm wiederholt mit Aceton, mit Äther oder am besten mit Essigester ausgezogen.

In den ersten Versuchen wurde die erhaltene rote ätherische Lösung ebenfalls durch Stickstoffdruck vom Bleischlamm abgehoben und mit Pottasche getrocknet¹⁾. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Wasserstoffvakuum versuchte ich, das zurückbleibende Öl zu destillieren. Doch trat dabei jedesmal Zersetzung und Bildung eines starken glänzenden Bleispiegels an den Kolbenwänden ein; was überging (bei 57—59° unter 12—13 mm Druck), schied nach einiger Zeit Bleioxyd ab und reagierte alkalisch. Das noch klare Destillat gab nach dem Oxydieren mit Salpetersäure starke Bleiionreaktion. Ausserdem reduzierte es eine alkoholische Silbernitratlösung augenblicklich²⁾. Diese Fraktion ist aber kein einheitlicher Körper und besteht nicht nur aus Bleialkylen.

Alle diese Beobachtungen lassen erkennen, dass bei der Behandlung von Aceton in schwefelsaurer Lösung mit Bleinatrium regelmässig Blei-isopropyle entstehen, und zwar deutet die dunkelrote, an der Luft verblassende Farbe und die grosse Zersetzlichkeit auf das Vorliegen des ungesättigten Blei-diisopropyls, während die destillierbaren Anteile offenbar Blei-tetraisopropyl enthalten.

Um greifbare Mengen der Blei-isopropyle zu fassen, wurden neue Versuche in noch grösserem Massstab angesetzt. Die zu reduzierende Lösung bestand jeweils aus 100 cm³ Aceton, 300 cm³

¹⁾ um anhaftende Säure völlig zu entfernen. *Tafel* schreibt B. 44, 329 (1911): „Gegen Laugen ist das Öl indifferent. Mit konz. Salzsäure an der Luft verrieben, wird es rasch in eine gelbe Salzmasse verwandelt“.

²⁾ Vgl. *J. Tafel*, B. 44, 326, Fussnote: „Wir haben uns überzeugt, dass AgNO₃ auch auf reines Tetraäthylblei unter Abscheidung von Silber einwirkt“. — *G. Gruettner und E. Krause*, B. 49, 1128 (1916): „Sämtliche Verbindungen (Bleitetraalkyle vom Typus R₃PbR'') reduzieren augenblicklich alkoholische Silbernitratlösung“.

Wasser und 100 cm³ konz. Schwefelsäure, die Menge des Bleinatriums betrug 81 g (mit 24 g Natrium). Ist das Bleinatrium zu fein gepulvert oder setzt man es zu rasch zu, so verläuft die Reaktion viel zu stürmisch, und der Wasserstoffstrom reisst die flüchtigen¹⁾ Blei-isopropyle mit, so dass sich im Kolbenhals ein Bleispiegel absetzt. Darum wurde das Bleinatrium höchstens bis auf die Grösse von Streichholzköpfchen zerkleinert und langsam zugegeben.

Für die Trennung der ungesättigten von den gesättigten Blei-isopropylen kommt die fraktionierte Destillation nicht in Betracht, da sich die ungesättigten dabei jedesmal zersetzen, wobei das gesättigte auch mit verloren geht²⁾. Deshalb bearbeitete ich das Gemisch ähnlich wie *Tafel*³⁾, indem die ungesättigten Verbindungen durch Oxydation mit Sauerstoff in Blei-isopropyl-oxyde übergeführt und dann als in Wasser lösliche Acetate extrahiert und schliesslich in schwer lösliche Halogenide verwandelt wurden. Das Blei-tetra-isopropyl ist gegen Oxydation, wenigstens im Dunkeln, viel beständiger.

Die rotbraune Lösung der Blei-isopropyle in Essigester (durch wiederholtes Schütteln des Bleischlammes in Stickstoffatmosphäre erhalten) wurde mit Natriumsulfat getrocknet, und in einer grossen, mit Sauerstoffgas gefüllten Stöpselflasche 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dabei blasst die Farbe rasch ab, dafür tritt eine Trübung auf, die sich nach einigen Stunden zu einem bräunlichen Niederschlag⁴⁾ verdichtet, während der Essigester farblos wird. Schliesslich wird filtriert und das Filtrat, welches die Oxydationsprodukte der ungesättigten Blei-isopropyle und unangegriffenes Blei-tetra-isopropyl enthält, mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und dann noch mehrfach mit Wasser gewaschen.

Die wässrig-essigsäure Schicht soll nun die blei-organischen Oxyde, z. B. $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$, als Acetate enthalten, die ausgewaschene Essigesterlösung das Blei-tetra-isopropyl.

5. Blei-triisopropyl-bromid.

Beim Versetzen der wässrigen Acetatlösung mit Kaliumbromid bildet sich eine weisse Trübung, aber der im Wasser gelöste Essigester, der seinerseits das entstandene Bromid löst, verhindert eine reichliche Abscheidung. Darum wird nun zuerst evakuiert, um den Essigester zu verflüchtigen; dabei scheiden sich gelbweisse Flocken ab, die abfiltriert, in Essigester oder in Äther gelöst und im Vakuum-exsikkator eingedunstet werden. Es hinterbleiben gelblich verfilzte

¹⁾ G. Gruettner und E. Krause, B. **49**, 1128 (1916).

²⁾ G. Gruettner und E. Krause, B. **49**, 1548, Z. 12–15 von oben (1916).

³⁾ B. **44**, 329 (1911).

⁴⁾ nach *Tafel* Bleioxyd, Bleidioxyd und wenig organische Substanz.

Nadeln von unangenehem, schwach metallischem Geruch, die beim Erhitzen unter Ausstossen einer Bleiwolke verpuffen, und am Licht allmählich unter Grauweissfärbung zerfallen.

0,1624 g Subst. gaben	0,1565 g CO ₂ und	0,0819 g H ₂ O
0,2045 g Subst. gaben	0,1933 g CO ₂ und	0,0941 g H ₂ O
0,1967 g Subst. gaben	0,1891 g CO ₂ und	0,0869 g H ₂ O
0,1746 g Subst. gaben	0,1243 g PbSO ₄ ¹⁾	
0,2595 g Subst. gaben	0,1864 g PbSO ₄	
0,1062 g Subst. gaben	0,0485 g AgBr ²⁾	
0,1721 g Subst. gaben	0,0781 g AgBr	

(C₃H₇)₃PbBr

Ber. C 25,94	H 5,08	Pb 49,77	Br 19,20%
Gef. „ 26,27; 25,66; 26,72	„ 5,64; 5,13; 4,94	„ 48,64; 49,08	„ 19,43; 19,30%

Zu meiner Überraschung lag demnach nicht das erwartete Blei-diisopropyl-bromid Pb(C₃H₇)₂Br₂ (Ber. C 15,90, H 3,09, Pb 45,70, Br 35,32%) vor, sondern das (soviel ich aus der Literatur entnehmen konnte) noch nicht beschriebene Blei-triisopropyl-monobromid.

Zwei Annahmen könnten diesen unerwarteten Befund verständlich machen:

I. Das Blei-triisopropyl-monobromid ist bei meinem Versuch aus Blei-tetraisopropyl entstanden. Blei-tetraisopropyl gibt nach *Tafel* bei der Einwirkung von konz. Salzsäure unter Abspaltung von Propan Blei-triisopropyl-monochlorid; analog wäre hier durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure Blei-triisopropyl-monobromid entstanden. Aber nach allen Literaturangaben wird diese Reaktion an Blei-tetraalkylen nur durch konzentrierte Salzsäure bewirkt, während bei meiner Aufarbeitung eine essigsäure Lösung von Kaliumbromid, also verdünnte Bromwasserstoffsäure zur Einwirkung kam. Ausserdem führt diese Annahme zur Schlussfolgerung, dass bei meiner Aufarbeitung das gesättigte Blei-tetraisopropyl entgegen der Erwartung in die wässrig-essigsäure Phase gelangte, und dass die gefärbten ungesättigten Blei-isopropyl-Verbindungen völlig verloren gingen.

II. Die Arbeit von *Tafel* enthält keinen Beweis dafür, dass das nicht direkt analysierte, unbeständige, ungesättigte Blei-alkyl wirklich und ausschliesslich Blei-diisopropyl ist; bloss die Analyse des auf die angegebene Weise erhaltenen Blei-diisopropyl-dibromids hat zu diesem Schluss geführt, den *Tafel* selbst vorsichtigerweise als die „einfachste Erklärung für die geschilderten Befunde“ hinstellt. Er lässt ausdrücklich die Möglichkeit offen, dass die roten Produkte der Elektrolyse komplizierter zusammengesetzt, vielleicht

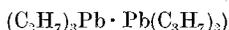
¹⁾ durch vorsichtiges Abrauchen mit konz. Salpetersäure oxydiert; rote rauchende Salpetersäure oxydiert viel zu stürmisch.

²⁾ durch längeres Kochen mit Natriumcarbonatlösung, Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat.

auch durch kolloides Blei verunreinigt sind. Tri-alkyl-blei-Verbindungen hält er für ausgeschlossen, weil die ersten Bearbeiter dieses Gebiets, *Loewy*¹⁾ und *Klippel*²⁾, das Blei-triäthyl als farblos beschrieben haben. Ihre Angaben wurden allerdings später von *Ghira*³⁾ in Zweifel gezogen.

Erich Krause und *G. G. Reissaus*⁴⁾ haben vor wenigen Jahren neben dem dunkelroten Blei-diphenyl ein gelbes Blei-triphenyl dargestellt und gefunden, dass es in Lösung der Formel $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ entspricht, während es in krystallisiertem Zustand farblos ist und das doppelte Molekulargewicht aufweist. In Lösung ist Blei-triphenyl an der Luft oxydierbar. *Th. Midgley jr.*, *C. A. Hochwalt* und *G. Calingaert*⁵⁾ haben das von *Loewy* und *Klippel* vermutete Blei-triäthyl gefasst; es ist ein gelbes Öl, dem die Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Di-plumbi-hexaäthyl, zukommt, das aber in verdünnter Benzollösung in die einfachen Blei-triäthyl-molekeln dissoziiert.

Auf Grund dieser neueren Forschungen erscheint es als denkbar, dass sowohl bei der elektrochemischen als bei der rein chemischen Reduktion neben Blei-tetraisopropyl und Blei-diisopropyl auch Blei-triisopropyl $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (bzw. Di-plumbi-hexaisopropyl,



entsteht, und dass auch ihm wie dem Blei-diisopropyl Oxydierbarkeit und Zersetzlichkeit am Licht und in der Wärme eigen sind. Die braunrote Farbe wäre dem Blei-diisopropyl zuzuschreiben, während die gelbe Farbe des vermuteten Blei-triisopropyls daneben nicht wahrnehmbar ist. Bei der Oxydation mit Sauerstoff entsteht aus dem Blei-diisopropyl ein Blei-diisopropyl-di-hydroxyd, und aus dem Blei-triisopropyl ganz analog ein Blei-triisopropyl-monohydroxyd, die durch die verdünnte Essigsäure als Acetate in die wässrige Lösung gelangen und durch den Zusatz von Kaliumbromid als Bromide gefällt werden. Der Unterschied zwischen der *Tafel*'schen elektrochemischen Reduktion und der Reduktion mit Bleinatrium liegt in dem verschiedenen Mischungsverhältnis der beiden ungesättigten Blei-alkyle, indem beim elektrochemischen Versuch das Blei-diisopropyl, beim rein chemischen das Blei-triisopropyl vorwiegt.

Es ist auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass in der Blei-triisopropylreihe (vielleicht noch leichter als beim Blei-tetraisopropyl) bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure ein Alkylrest verdrängt wird, wodurch *Tafel* aus Blei-triisopropyl-hydroxyd Blei-diisopropyl-bromid erhielt, während bei meinen Versuchen in-

¹⁾ A. **88**, 318 (1853).

²⁾ J. **1860**, 380; J. pr. **81**, 287 (1860).

³⁾ B. **27**, R. 78 (1894).

⁴⁾ B. **55**, 888 (1922).

⁵⁾ Am. Soc. **45**, 1821 (1923).

folge der grösseren Verdünnung der Lösung sich Blei-triisopropylbromid, als normales Salz des Blei-triisopropylhydroxyds, bildete.

In der Abhandlung von *Erich Krause* und *G. G. Reissaus* findet sich¹⁾ die treffende Bemerkung:

„Man sieht, dass sich bei diesen metallorganischen Verbindungen nichts schematisieren lässt und die Mannigfaltigkeit der anorganischen Chemie bei den scheinbar völlig analogen Körpern zum Teil erhalten bleibt“.

Eine restlose Aufklärung der Verschiedenheit der elektrochemisch oder mit Bleinatrium erhaltenen Blei-isopropyle erfordert neue Versuche. Aber schon bevor solche in Angriff genommen sind, lässt sich unter Hervorhebung des Gemeinsamen der wichtige Schluss ziehen, dass die chemische Reduktion des Acetons mit Bleinatrium gleich verläuft wie die elektrochemische, indem als Produkte unter anderm Blei-isopropyle entstehen, die von *Fr. Fichter* und *I. Stein* nur erst indirekt und qualitativ nachgewiesen wurden, und zwar ungesättigte gefärbte, an der Luft oxydierbare Blei-isopropyle mit sehr typischen Eigenschaften, und gesättigtes Bleitetraisopropyl (siehe Abschnitt 7).

6. *Blei-triisopropylchlorid.*

Versetzt man die wässrig-essigsäure Lösung der Oxydationsprodukte der gefärbten Blei-isopropyle mit verdünnter Salzsäure, so bilden sich gelbliche Nadeln, die durch Krystallisation aus Äther gereinigt werden können. Da das Chlorid in Wasser viel löslicher ist als das Bromid, so ist die Ausbeute nur gering.

0,0598 g Subst. gaben	0,0480 g PbSO ₄
0,0587 g Subst. gaben	0,0221 g AgCl
(C ₃ H ₇) ₃ PbCl	Ber. Pb 55,73 Cl 9,54%
	Gef. „ 54,71 „ 9,31%

7. *Blei-tetraisopropyl.*

In der Essigesterlösung muss nach dem Ausschütteln mit Essigsäure das indifferente, in Wasser unlösliche Blei-tetraisopropyl stecken, wenn es bei der Reduktion mit Bleinatrium entstanden ist. Durch Verjagen des Essigesters im Vakuum bei höchstens 40° gewann ich ein gelbes Öl, das aber seinerseits wieder bei einem Destillationsversuch nicht richtig siedete, sondern bei 80—90° braun und fest wurde; es enthielt offenbar noch ungesättigte Blei-isopropyle. Nun wurde die Konzentration der wässrigen Essigsäure, die zur Extraktion der oxydierten Essigesterlösung dient, bis auf 50% erhöht, in der Meinung, das Oxyd aus dem ungesättigten Blei-isopropyl sei eine zu schwache Base, um mit verdünnter Essigsäure ein nicht hydrolysiertes Salz zu bilden und darum stecken immer noch un-

¹⁾ B. 55, 890 (1922).

gesättigte Blei-isopropyle in der Essigesterschicht; aber auch bei dieser Modifikation der Aufarbeitung wurde kein destillierbares Blei-tetraisopropyl erhalten.

Wenn man das Öl, statt es zu destillieren, ähnlich wie *Tafel*¹⁾ mit konz. Salzsäure verreibt, so erhält man einen hellgelben Krystallbrei, der abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

0,0930 g Subst. gaben	0,0730 PbSO ₄
0,0780 g Subst. gaben	0,0324 AgCl
(C ₃ H ₇) ₃ PbCl	Ber. Pb 55,73 Cl 9,54%
	Gef. „ 53,63 „ 10,27%

Da die Reinheit dieses Salzes zu wünschen übrig lässt, habe ich schliesslich das Öl, das nach dem Abdestillieren des Essigesters zurückblieb, mit Wasserdampf destilliert. Dabei wird ein kleiner Teil zersetzt; ein anderer verflüchtigt sich in Form farbloser Öltröpfchen. Sie wurden mit Hilfe von Äther vom Wasser getrennt, getrocknet und analysiert; die Menge der Substanz war leider gering, und sie war vermutlich nicht völlig wasserfrei.

0,1973 g Subst. gaben	0,1540 g PbSO ₄
(C ₃ H ₇) ₄ Pb	Ber. Pb 54,61%
	Gef. „ 53,33%

Doch ist damit zweifellos nachgewiesen, dass das gesättigte, mit Wasserdampf flüchtige Blei-tetraisopropyl, allerdings offenbar nur in untergeordneter Ausbeute, entstanden ist.

8. Ausbeute an Blei-isopropylen.

Zur Bestimmung der Gesamtausbeute wurde nach beendeter Reduktion und nach Abtrennung der wässrig-schwefelsauren Acetonschicht der Bleischlamm mit Aceton gründlich, zuletzt in der Wärme extrahiert, und das Produkt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Salpetersäure oxydiert; nachher wurde der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt. So erhielt ich aus einem Reduktionsversuch mit 24 g Natrium 1,25 g Bleisulfat, entsprechend 1,56 g Blei-tetraisopropyl, was 4,7% Ausbeute entspricht. Da in Wirklichkeit nicht nur Blei-tetraisopropyl, sondern auch Blei-diisopropyl und Blei-triisopropyl entstehen, so ist die wahre Ausbeute niedriger; andererseits treten infolge der Zersetzlichkeit der Bleialkyle und infolge der Flüchtigkeit aller dieser Verbindungen grosse Verluste beim Abdestillieren der Lösungsmittel ein, was die wahre Ausbeute wieder höher ansetzen lässt.

Eine Vergiftung des Bleinatriums mit etwas Kupfervitriollösung veranlasste ein Sinken der Ausbeute auf 1,27 g Blei-tetraisopropyl. Auch bei der technischen elektrochemischen Reduktion verhindert

¹⁾ B. 44, 331 (1911).

die Legierung der Bleikathoden mit Kupfer die Bildung der Bleiöle nicht gänzlich.

9. Die bleifreien Reduktionsprodukte.

Reduziert man Aceton in wässriger Lösung mit Bleinatrium ohne Schwefelsäure, also in alkalischer Lösung, so entstehen keine Blei-isopropyle, wohl aber Pinakon. Sdp. $_{13\text{ mm}} = 77\text{—}78^{\circ}$.

4,130 mg Subst. gaben	9,255 mg CO ₂ und	4,445 mg H ₂ O
4,915 mg Subst. gaben	11,030 mg CO ₂ und	5,265 mg H ₂ O
C ₆ H ₁₄ O ₂	Ber. C 60,96	H 11,95%
	Gef. „ 61,11; 61,19	„ 12,04; 11,98%

Die Reaktion nach *Denigès*¹⁾ gelingt glatt. Das durch Addition von Wasser enthaltene Pinakon-hydrat schmolz bei 45—46°.

Die Ausbeuten sind unter Verwendung des hochprozentigen Bleinatriums nur niedrig, z. B. 1,5 g Pinakon bei Aufwendung von 48 g Natrium, oder 1,2%.

Ich habe endlich untersucht, ob in den bei Reduktion in schwefelsaurer Lösung entweichenden Gasen Propan steckt. In der Tat wurde aus den Gasen, die zuerst durch gründliches Waschen mit konz. Schwefelsäure von dem letzten Rest von Aceton befreit waren, bei der Explosionsanalyse stets etwas Kohlendioxyd gebildet, doch waren die Ausbeuten zu unbedeutend und zu unregelmässig, um sichere Schlüsse auf das Vorliegen von Propan zu erlauben.

10. Zusammenfassung.

Durch Verbesserung der Apparatur und der Aufarbeitungsmethode gelingt es, die bei der Reduktion von Aceton mit Bleinatrium in schwefelsaurer Lösung entstehenden, von *Fr. Fichter* und *I. Stein* qualitativ nachgewiesenen Blei-isopropyle teilweise als solche, teilweise in Form von Salzen zu fassen, zur Analyse zu bringen, und die Ausbeute zu bestimmen. Demnach verläuft die Reduktion mit Bleinatrium grundsätzlich gleich wie die elektrochemische, indem unter stofflicher Beteiligung des Bleis Blei-isopropyl-Verbindungen entstehen. Während aber die *Tafel'sche* Methode neben Blei-tetraisopropyl hauptsächlich Blei-diisopropyl liefert, gibt die rein chemische Reduktion in überwiegender Menge Blei-triisopropyl.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für die Überlassung des Themas und für die vielen Ratschläge während der Durchführung der Versuche auch hier meinen besten Dank auszusprechen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ Ann. chim. [8] **18**, 177 (1909).