

Schwefelverbindungen des Antimons anwendbar; so erhält man beim Erhitzen äquimolekularer Gemenge von Antimontri- oder -pentasulfid mit Natriumformiat oder dem oben beschriebenen Hydrierungsgemisch unter völliger Reduktion der Verbindung Schwefelwasserstoff und freies Antimon. Wenn man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsenverbindungen hier die Temperatur auf 400° hält, gelingt es, Arsen von Antimon zu trennen, da nur das erste in Form seiner Wasserstoffverbindung flüchtig ist, während das zweite in metallischer Form zurückbleibt. Wenn man dagegen mit der Temperatur höher, bis zu 800° , geht, so wird auch das Antimon zum Antimonwasserstoff reduziert, selbst wenn es in Form des unlöslichen Schwefelderivates vorlag, was bekanntlich nach Marsh nicht möglich ist; zur Darstellung von Antimonwasserstoff ist diese Methode jedoch nicht zu empfehlen, da sich der Antimonwasserstoff bei der angegebenen Temperatur zu schnell wieder rückwärts zersetzt.

360. A. C. Vournasos: Direkte Synthese flüchtiger Wasserstoffverbindungen.

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Die glatte Hydrierung, welche das in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Verfahren ermöglicht, veranlaßte mich zu untersuchen, ob es nicht einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig sei. In der Tat ergab sich, daß nicht nur der Phosphor, das Arsen, Antimon und der Schwefel hierdurch in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt werden können, sondern daß auch andere Substanzen der gleichen Reaktion unterzogen werden können. Als Regel ergab sich hierbei, daß diejenigen Substanzen vor allem zu dieser Reaktion fähig sind, die flüchtig sind. Je weniger flüchtig eine Substanz ist, um so schwerer ist sie auch nach dem beschriebenen Verfahren zu reduzieren.

Besteht eine Verbindung aus zwei flüchtigen Komponenten, so tritt die Reduktion bei beiden gleichzeitig ein, und man erhält zwei Hydrüre: Die Sulfide des Phosphors, Arsens und Antimons, sowie die Phosphide des Arsens und Antimons liefern neben Schwefelwasserstoff die entsprechenden Wasserstoffderivate. Wenn dagegen nur die eine Komponente leicht flüchtig ist, so wird auch nur diese reduziert. Beispiele: Phosphide, Sulfide, Arsen- und Antimonderivate der Metalle, bei denen die Metalle in freier Form zurückbleiben. Auch eine große Zahl von Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivaten, hauptsächlich von

Schwermetallen, liefert beim Erhitzen mit Natriumformiat den entsprechenden Halogenwasserstoff. Das gleiche gilt von den Metallseleniden und -telluriden, sowie von den Metallstickstoffverbindungen, letztere geben dabei Ammoniak. Dagegen sind die Silicide, Boride und Carbide nicht reduzierbar, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die zugrunde liegenden Metalloide kaum flüchtig sind.

Beim Selen und Tellur, wie beim Schwefel erhält man direkte Reduktion durch Erhitzen mit Natriumformiat auf 450–500°. Die Bildung des Selen- und Tellurwasserstoffs ist aber durch die umgekehrte Reaktion (Zerfall) beschränkt; diese ist übrigens durch die Eigenschaften der Gefäßwand beeinflusst, ähnlich wie Stock einen solchen Einfluß beim Antimonwasserstoff festgestellt hat.

Die direkte Bildung von Siliciumwasserstoff wurde beim Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von amorphem Silicium und wasserfreiem Natriumformiat auf 1300° beobachtet. Die Mischung wird in diesem Falle in ein langes Graphitrohr gebracht und der Teil des Rohres, in dem sich die Substanz befindet, möglichst rasch auf die angegebene Temperatur erhitzt. Das eine Ende des Rohres ist mit einem Porzellanrohr verbunden, das lang genug sein muß, um eine möglichst schnelle Abkühlung der Reaktionsgase zu ermöglichen. Diese bestehen zum überwiegenden Teil aus Wasserstoff. Daß in ihm jedoch auch direkt gebildeter Siliciumwasserstoff enthalten ist, geht daraus hervor, daß sich beim Verbrennen Silicium bildet und daß Kupfersulfat-, Silbernitrat- und Goldchloridlösungen beim Durchleiten der Gase reduziert werden, während auf Platinchlorid keine Einwirkung statthat.

Leichter erhielt ich den Siliciumwasserstoff, als ich von der Lösung von Silicium in irgend einem Metall, z. B. Aluminium, ausging. Zu diesem Zwecke löste ich 2 Teile amorphes Silicium in 60 Teilen Aluminium bei 750° auf. Diese Operation wurde in einem hessischen Tiegel vorgenommen, der mit einem glockenförmigen Deckel zu verschließen war, der so tief in den Tiegel hineinreichte, daß sich sein unterer Teil im Metallbade befand. Nach vollendeter Auflösung des Siliciums bringt man 20 Teile frisch geschmolzenes Natriumformiat, gut in ein Aluminiumblättchen eingewickelt, in den Tiegel und verschließt sofort mit dem Deckel, der oben ein Abflußrohr wie beim Rose-Tiegel trägt. Dies Rohr muß lang genug sein, um eine rasche Abkühlung der entweichenden Gase zu gestatten; zu diesem Zwecke kann man auch noch ein enges Glasrohr anschließen, das an dem Ende zu einer Spitze ausgezogen ist. Die Zersetzung des Natriumformiates erfolgt lebhaft, und der naszierende Wasserstoff verbindet sich mit dem gelösten Silicium.

Auch in diesem Falle bestehen die Gase zum größeren Teil aus Wasserstoff, sie enthalten jedoch außer Kohlenoxyd selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff in wechselnden Mengen; diese hängen von der Versuchstemperatur und der Schnelligkeit der Abkühlung der entweichenden Gase ab.

Endlich habe ich einen analogen Versuch mit dem Bor angestellt. Ich konnte hierbei zum ersten Male die Vereinigung dieses Elementes mit trocken naszierendem Wasserstoff erreichen. Der Versuch wurde ebenso, wie zuvor beschrieben, mit in geschmolzenem Aluminium aufgelöstem amorphem Bor (1 Bor : 25 Aluminium) angestellt. Der hierbei erhaltene gasförmige Borwasserstoff verbrennt mit der charakteristischen grünesäumten Flamme und reduziert Silber- und Kupfersalzlösungen. Die so erhaltenen Mengen von Borwasserstoff sind allerdings so gering, daß eine direkte Wägung nicht möglich war. Ich hoffe jedoch, daß es mir gelingen wird, die Ausbeuten an diesem so schwer erhältlichen Produkt zu verbessern.

Auch bei der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf ein gleichmolekulares, inniges, geschmolzenes Gemisch von Bor und Natriumformiat erhält man eine reiche Gasentwicklung, wobei sich Borwasserstoff mit seinen charakteristischen Reaktionen nachweisen läßt.

Die beschriebene Reaktion erstreckt sich schließlich auch auf einige leicht flüchtige Metalle, wie z. B. Quecksilber. Die hierbei entstehenden Metallhydrüre bilden ein interessantes Kapitel, das Gegenstand einer besonderen Mitteilung sein soll.

Athen. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.

361. G. Rohde und G. Schärtel:

Über einige Kondensationsprodukte aus Salicyliden- und Hydrocyan-salicyliden-anilin.

{Aus dem Organisch-chemisch. Laborat. der K. Techn. Hochschule zu München.}

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Wie zuerst W. v. Miller und Plöchl hervorgehoben haben¹⁾, besteht zwischen Aldehyden und Schiff'schen Basen der allgemeinen Form: $R.CH:N.R_1$ eine weitgehende Analogie. Von dieser Tatsache ausgehend, haben die genannten Autoren versucht, Schiff'sche Basen vom Typus des Benzyliden-anilins mittels Cyankalium im Sinne

¹⁾ Diese Berichte 27, 1298 [1894].