

Der Rest des Kondensationsproduktes, der nach der Entfernung des eben beschriebenen Lactons in der benzolischen Lösung hinterbleibt, bildet nach dem Abdestillieren des Benzols eine zähe, glasige, braune Masse. Nach monatelangem Stehen scheidet sich daraus noch eine gewisse Quantität des zuletzt genannten Cumarins ab, besonders wenn die Substanz mit etwas Äther gemischt stehen bleibt. Die Ausbeute an diesem Körper steigt so auf ca. 14%. Zieht man das Gemisch mit Sodalösung in der Hitze aus, so kann man daraus ein bisher auf keine Weise krystallinisch zu erhaltendes Säuregemisch gewinnen, das beim Erhitzen sehr leicht Kohlendioxyd abgibt und ein Cumaron-ähnlich riechendes Destillat liefert, das bisher noch nicht näher untersucht ist. Der vom Sodauszug hinterbleibende zähe Rückstand enthält ein Gemisch hochsiedender Phenole.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, im November 1911.

435. A. O. Vournasos: Über Bismutide und intermetallische Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Athen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1911.)

Es sind bereits zahlreiche Untersuchungen unternommen worden, um die Reihen derjenigen Verbindungen zu vervollständigen, die aus Metallen und Elementen mit vorwiegend elektronegativem Charakter, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Arsen und Antimon, bestehen. Diese Körper reagieren auf Metalle auf direktem Wege nur schwierig oder gar nicht. Die möglichen Verbindungen sind aber sowohl von theoretischen wie praktischen Gesichtspunkten aus sehr wichtig. Derartige Substanzen sind die bis heute bekannten Hydrure, Nitride, Carbide, Silicide und Boride der Metalle.

Das Studium der Metall-Arsenide und Antimonide ist neueren Datums und weist noch Lücken auf. Diese beiden Elemente mit wechselndem Charakter bilden mit Metallen teils wohldefinierte Verbindungen, die in reiner Form isoliert werden können, teils Legierungen komplexer Konstitution, die sich nicht in einheitliche Substanzen zerlegen lassen. Zur letzteren Klasse gehören z. B. die Reaktionsprodukte, die durch direkte Einwirkung von Arsen auf einige Metalle entstehen und auch die in der Natur vorkommenden Arsenide in der Mehrzahl. Die Arsenide der Alkalimetalle und des Berylliums, wie Aluminiums liefern bei der Zersetzung mit Wasser Arsenwasser-

stoff. Antimonide sind mehrfach in Zusammensetzungen erhalten worden, die einfachen atomistischen Verhältnissen entsprechen, teils durch direkte Einwirkung von Antimon auf Metalle, teils durch Fällung von Metallsalzen mit Antimonwasserstoff, teils durch Reduktion von Antimoniaten oder Antimoniten oder deren Schwefelderivaten. Auch durch Einwirkung von Arsen auf Natrium- resp. Kalium-Ammonium sind derartige binäre Verbindungen, z. B. Na_3As , K_3As , K_2As_4 , erhalten worden¹⁾, die jedoch meist durch Alkaliamide verunreinigt waren. Wenn man bei letzterer Reaktion anstatt des Arsens Arsenwasserstoff verwendet, erhält man keine guten Resultate²⁾. Dagegen hat Lebeau krystallisierte Verbindungen der Zusammensetzung Na_3As , Na_3Sb , Na_3Bi und Na_4Sn erhalten, als er die betreffenden Elemente auf überschüssiges, geschmolzenes Natrium einwirken ließ. Den Überschuß des als Lösungsmittel dienenden Natriums entfernte er durch flüssiges Ammoniak und letzteres durch trocknen Stickstoff. So erhielt er, allerdings unter großen experimentellen Schwierigkeiten, die eben erwähnten Verbindungen; leider gibt er keine näheren Beschreibungen von ihnen, auch fehlen die analytischen Daten.

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Hydride, über die ich bereits in zwei Mitteilungen berichtet habe³⁾, lag mir daran, auch die Wasserstoffverbindungen des Wismuts und Zinns zu erhalten. Zu diesem Zweck beabsichtigte ich zunächst, die Alkaliverbindungen dieser beiden Elemente zu synthetisieren, und dies ist mir in der Tat gelungen; ich konnte nach der gleich zu beschreibenden Methode zum ersten Male gut charakterisierte Bismutide in reiner Form und atomistischer Zusammensetzung erhalten.

Legierungen des Wismuts mit Alkalimetallen sind bereits bekannt; sie wurden teils durch Zusammenschmelzen von Wismut mit Weinstein, teils durch direkte Einwirkung der Elemente auf einander erhalten. Man erhält so Legierungen, deren Zusammensetzung je nach den angewandten Mengen wechselt. Ihre thermische Analyse wurde von Mathewson⁴⁾ ausgeführt; aus der Erstarrungskurve fand er Na_3Bi , Schmp. 775°, NaBi , Schmp. 445° und ein Eutektikum $\text{NaBi} + \text{Bi}$, Schmp. 218°. Ich habe diese Versuche wiederholt und in Übereinstimmung gefunden:

Bi 75 Tle., Na 25 Tle., Schmp. 776° (Le Chateliersches Thermoelement),
 » 90 » , » 10 » , » 445°⁵⁾,
 » 95 » , » 5 » , » 214°.

¹⁾ C. r. 127, 553 [1898]; 129, 603 [1899].

²⁾ C. r. 180, 502 [1900]; Bl. [3] 23, 250. ³⁾ B. 43, 2264, 2272 [1910].

⁴⁾ Z. a. Ch. 50, 171 [1906].

⁵⁾ C. r. 152, Sitzungsbericht vom 13. III. 1911.

Die Verbindung Na_3Bi stellt hier also das Dystektikum dar; diese Verbindung ist krystallinisch und im luftfreien Raum ziemlich beständig.

Die gleiche Verbindung konnte ich auch auf rein chemischem Wege darstellen, und zwar nicht als Schmelze, sondern als krystallinischen Niederschlag, auf einem Wege, der in der Reihe der Bismutide und Stannide allgemeiner Anwendung fähig zu sein scheint und auch bei anderen Metallverbindungen Erfolge verspricht, sobald diese einige Bedingungen erfüllen. Die von mir isolierte und als Beispiel gewählte Natrium-Wismut-Verbindung ist nämlich in überschüssigem Natrium nicht löslich, im Gegensatz zum Natriumarsenid Lebeaus, das nach diesem Forscher darin gelöst bleibt.

Wenn man oberhalb des Schmelzpunkts der Verbindung Na_3Bi , also über 776° , arbeitet und bei Gegenwart überschüssigen Natriums, so zersetzt sie sich in die Komponenten; beim Abkühlen der Schmelze scheiden sich Mischkrystalle ab, aber keine isolierbare Verbindung von einheitlicher Zusammensetzung, wie aus der Schmelzkurve deutlich hervorgeht. Aus der so hoch erhitzten Schmelze kann man auch weder durch flüssiges Ammoniak, noch durch irgend ein anderes Mittel eine reine definierte Verbindung herauslösen; Wismut scheidet sich aus den verdünnten Lösungen in den meisten Metallen rein aus ¹⁾.

Anders wird das Resultat jedoch, wenn man bei Gegenwart einer Flüssigkeit arbeitet, deren Siedepunkt das Überschreiten einer gewissen Temperatur verhindert. Als solche Flüssigkeit habe ich flüssiges Paraffin gewählt. Abgesehen von der Konstanz der Temperatur bietet dieses Medium noch den Vorteil, daß es die reagierenden Substanzen gegen Oxydation an der Luft schützt.

Wenn man z. B. ein Metall und Wismut getrennt unter Paraffin schmilzt, dann die beiden Elemente, immer unter Paraffin, zusammen gießt, so bildet sich oft ein krystallinischer Niederschlag, der unter richtigen Proportionen der Komponenten eine Verbindung von chemischer Reinheit darstellt. Bei Anwendung von Natrium scheidet sich dabei Na_3Bi ab, das bei der Temperatur des siedenden Paraffins in überschüssigem Natrium unlöslich ist und auch erst weit über dieser Temperatur schmilzt. Diese Verbindung ist die stabilste aller Natrium-Wismut-Verbindungen, wie ja auch aus der thermischen Analyse hervorgeht. Ist umgekehrt ein Überschuß von flüssigem Wismut vorhanden, so löst sich die neue Verbindung darin auf und ruft eine Schmelzpunktserniedrigung hervor, nach Art der sogenannten Kryohydrate; das Maximum wird bei der Zusammensetzung der Schmelze $\text{Na}_3\text{Bi} + 5\text{Bi}$ (Eutektikum 95 % Bi) erreicht. Gibt

¹⁾ Vergl. Heydock und Neville, C. 1891, I, 129.

man von da an weiter Natrium hinzu, so gelangt man zu einem Punkt, bei dem bei der Versuchstemperatur die metallische Flüssigkeit daran gesättigt sein wird; wir erhalten dann wieder das Dystektikum vom Schmp. 776° und der Zusammensetzung Na_3Bi .

Bei anderen Metallen erhielt ich folgende Resultate.

Wismut-Kalium: Die thermische Analyse zeigt die Verbindungen K_2Bi_2 , Schmp. 422° , K_2Bi , Schmp. 554° und K_3Bi , Schmp. 671° , an; mein Verfahren erzeugte die letzte, stabilste Verbindung.

Natrium-Blei. Aus der Erstarrungskurve berechnen sich Na_4Pb , Schmp. 386° , Na_2Pb , Schmp. 405° , NaPb , Schmp. 367° , und Na_2Pb_2 , Schmp. 319° . Ich erhielt die Verbindung Na_2Pb .

Natrium-Zinn. Die Kurve zeigt fünf Punkte an, die den Zusammensetzungen Na_4Sn , Na_2Sn , Na_4Sn_2 , NaSn und NaSn_2 entsprechen. Von diesen fünf Substanzen besitzt NaSn den höchsten Schmelzpunkt (576°), doch vollzieht sich bereits bei 483° eine Umwandlung¹⁾. Die stabilste Verbindung ist hier Na_2Sn ; Schmp. 477° . Na_4Sn schmilzt bei 405° , indem es in Na_2Sn zerfällt, NaSn_2 endlich schmilzt bei 305° unter Zersetzung, ebenso wie Na_4Sn_2 , das bei 478° unter teilweisem Schmelzen sich zersetzt. Ich erhielt das stabilste Na_2Sn .

Bei meinem Verfahren kann man selbstverständlich nur diejenigen Elemente benutzen, deren Schmelzpunkt niedriger als der Siedepunkt des Paraffins liegt, das sind von den Metallen die folgenden: Kalium, Natrium, Rubidium, Caesium, Lithium, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Thallium, Zinn, Blei, Wismut und die Metalloide Phosphor, Selen und Tellur, die untereinander und mit obigen Metallen Phosphide, Selenide und Telluride liefern.

Das neutrale Paraffin erscheint mir nach zahlreichen Versuchen als das geeignetste Liquidum, das man verwenden kann; es wird durch die zu untersuchenden Substanzen in keiner Weise angegriffen, auch bei längerem Erhitzen nicht, und wirkt auch nicht auf sie ein, im Gegenteil es schützt sie vor Oxydation durch den Luftsauerstoff. Ich benutze ein flüssiges Paraffin vom Sdp. 375° , den man leicht auf 400° erhöhen kann, indem man im Vakuum bei 10 mm Druck ein Drittel abdestilliert. Man läßt dann noch 3 Stunden mit 5 % Natrium unter öfterem Umrühren im Wasserbad und gießt nach dem Erkalten die klare Flüssigkeit ab.

Als Beispiel beschreibe ich nachstehend das Verfahren zur Gewinnung des Wismut-Natriums, nach dem sich mit geringen Ausnahmen wohl auch die Metallverbindungen des Phosphors, Selens, Bleis,

¹⁾ Mathewson, Z. a. Ch. 48, 94 [1905].

Zinns, Cadmiums und Quecksilbers erhalten lassen werden. Aus den oben erwähnten Gründen muß man einen Überschuß von Alkalimetall anwenden.

Man bringt in einen tiefen Porzellantiegel eine genügende Menge reinen Paraffins, fügt 100 g krustenfreies Natrium¹⁾ hinzu und erhitzt dann auf dem Sandbad langsam bis zum Schmelzen des Metalles und dann auf 300—310°. Wenn man dann in das siedende Paraffin eine Stange chemisch reinen Wismuts hineintaucht, schmilzt dieses, und die herabfallenden Tropfen gelangen mit dem Natrium in Berührung. Es bilden sich sofort metallische Krystalle, die sich wie ein Niederschlag vom flüssigen Natrium trennen, in dem sie unlöslich bleiben. Die Reaktionswärme ist hierbei so groß, daß ohne weitere Zuführung äußerer Wärme das Paraffin ins Sieden gerät. Man kann das Wismut auch in Stücken oder als Pulver hinzugeben, die Hauptsache ist, daß es ganz rein ist. Ich stellte es mir durch Reduktion von Wismutoxalat her und verwandte auf obige Menge Natrium etwa 30 g Wismut, die in kleinen Portionen unter jedesmaligem Umschütteln zugefügt wurden. Die entstandene Wismutverbindung wird mittels eines mit kleinen Löchern versehenen Glas- oder Porzellanlöffels (Schaumlöffels) herausgenommen und in einen mit wasserfreiem Benzol oder Benzin gefüllten Porzellanmörser (zur Entfernung des anhaftenden Paraffins) gebracht, in dem sie zerstoßen wird. Man wäscht dann noch mehrmals mit Benzol oder Benzin nach und, wenn etwa freies Alkalimetall den Krystallen anhaften sollte, mit Amylalkohol oder besser mit flüssigem Ammoniak, doch wird dies nur in seltenen Fällen nötig sein.

Das so erhaltene Natriumbismutid, Na_3Bi , bildet kleine, krystallinische Blättchen von schwarzgrauer Farbe, die 74.95 % Wismut und 24.80 % Natrium enthalten (ber. Bi 75.09 %, Na 24.91 %). Der Schmelzpunkt einer derartig zusammengesetzten Legierung liegt bei 776°, doch kann er nicht direkt gemessen werden, denn das Produkt zersetzt sich schnell bei dieser Temperatur, selbst in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff oder Stickstoff.

Kalium-Bismutid, K_3Bi . Die Bildung dieser Verbindung vollzieht sich, wie die der vorigen; sie ist mit einer starken Wärmeentwicklung und deutlichen Lichterscheinungen verbunden; bei Einwirkung größerer Mengen Wismut auf geschmolzenes Kalium tritt ein gefährliches Schleudern ein, man beschränke sich darum auf ein ganz allmähliches Zufügen. Die neue Substanz bildet kleine, glänzende Krystalle, die 63.17—63.22 % Bi und 36.05—36.15 % K enthalten, während für die obige Formel 63.94 resp. 36.06 % berechnet sind.

¹⁾ unter warmem Paraffin von den Verunreinigungen befreit.

Die Bismutide der Alkalimetalle sind an der Luft leicht oxydabel; sie verwandeln sich dabei schnell in ein schwarzes Pulver, das aus Alkali und Wismutsuboxyd besteht. Auch Feuchtigkeit wirkt auf sie in analoger Weise zersetzend ein. In reinem trockenem Zustande ganz trockner Luft ausgesetzt, entflammen sie; es bildet sich hierbei wismutsaures Alkali von dunkelgelber Farbe; kaltes Wasser wirkt langsam, warmes schneller unter Aufkochen ein. Säuren wirken lebhafter ein; es bilden sich dabei Alkalisalze und freier Wasserstoff, während ein Wismuthydrür hierbei nicht zu entstehen scheint.

Auch Metallsalzlösungen werden durch die Alkalibismutide zersetzt; so reduzieren sie Kupfersalzlösungen unter Abscheidung eines charakteristischen, roten Kupferbismutürs.

Wismuthydrür. Wenn man die Kaliumverbindung des Wismuts in einem Strom ganz reinen und trocknen Wasserstoffes auf 380—400° erhitzt, so wird Wasserstoff aufgenommen und die Substanz pyrophor. Steigert man die Temperatur aber bis auf 700°, so tritt eine Umsetzung ein; das Kalium verdampft und wird bei dieser Temperatur durch den Wasserstoffstrom mitgerissen, während Wismut mit Wasserstoff verbunden zurückbleibt. Da Glas durch die Kaliumdämpfe angegriffen wird, wurde die Substanz in ein Graphitschiffchen gebracht und dieses in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gestellt; die entweichenden Kaliumdämpfe wurden unter Paraffin geleitet. Das zurückbleibende Hydrür ist in der Wärme pyrophor. Nach dem Erkalten bildet es ein graues, amorphes Pulver, das in einem trocknen Sauerstoffstrom zu Wasser und Wismutoxyd verbrennt. So wurden 1.50—2.10 % Wasserstoff und 97.65—97.84 % Wismut darin gefunden, während ein Wismutwasserstoff der Formel BiH_3 1.42 und 98.57 % verlangt. Eine eingehende Untersuchung dieser Substanz ist im Gange.

Aus diesem Versuch ist zu schließen, daß das Wismutkalium und andere Metall-Kalium-Verbindungen bei der Einwirkung von Wasserstoff Metallhydrüre liefern können, sofern deren Bildungstemperatur in der Nähe des Punktes liegt, bei dem sich Kalium verflüchtigt. Ich hoffe, daß es mir gelingen wird, die für die anorganische Chemie und besonders die Klassifikation der Elemente so wichtige Reihe der Hydrüre zu vervollständigen. Hierüber wird später berichtet werden.