

zur *a*-Zinnsäure durch die bekannten Untersuchungen von W. Mecklenburg¹⁾ eingehend studiert wurden.

Die von Mecklenburg durch Umsetzen von Stannisulfat mit Wasser von 100° erhaltene Zinnsäure besitzt die Eigenschaften der *b*-Zinnsäure, welche sich nach der Ansicht dieses Forschers von der *a*-Säure durch wesentlich größere Primärteilchen unterscheidet. Aus diesem Grunde zeigt sie ein geringeres Absorptionsvermögen gegenüber Phosphorsäure und wird von konz. Salzsäure nicht gelöst.

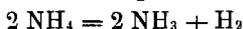
Analoge Unterschiede zeigen sich im Verhalten der von uns dargestellten *b*-Kieselsäure gegenüber der gewöhnlichen *a*-Säure. Auch hier ist das Absorptionsvermögen sehr schwach und die Reaktionsfähigkeit gegenüber Alkalilauge recht gering. Wir werden daher im Sinne der Theorie Mecklenburgs auch für die *b*-Kieselsäure größere Primärteilchen annehmen können. Aus dem Unterschied der mittels der Ammoniumsilicat-Lösungen bestimmten molekularen Leitfähigkeit kann man weiter schließen, daß die *b*-Kieselsäure in gelöstem Zustande ein höher polymerisiertes Polysilicat liefert.

199. Hans Heinrich Schlubach: Über das Tetraäthylammonium.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chem. Laborat. der Bayr. Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 4. August 1920.)

Nachdem es durch die Untersuchungen von O. Ruff²⁾ und H. Moissan³⁾ sichergestellt ist, daß das freie Ammonium nicht existenzfähig ist, sondern schon bei Temperaturen bis — 95° und bei Drucken bis zu 60 Atm. nach der Gleichung:



in Ammoniak und Wasserstoff zerfällt, lag der Gedanke nahe, die gleichen Versuche auf die organischen Abkömmlinge des Ammoniums auszudehnen, um so vielleicht zu stabilen Ammonium-Radikalen zu gelangen.

Nach der Einteilung, die A. Hantzsch⁴⁾ den Ammoniumhydraten nach dem Grade ihrer Beständigkeit und der Art ihres Zerfalls gibt, kamen zu diesem Zwecke nur die Tetraalkylammoniumhydrate resp. -salze als völlige Analoga des Kaliumhydrats in Betracht, da Basen mit einem oder mehreren Wasserstoff-Atomen am

¹⁾ Z. a. Ch. 74, 207 [1912]. ²⁾ B. 34, 2604 [1901].

³⁾ C. r. 133, 713, 715 [1901]. ⁴⁾ B. 32, 3109 [1899].

Ammonium-Stickstoff dem gleichen leichten Zerfall wie das Ammonium selbst unterliegen müssen und solche mit ringförmig oder doppelt an das benachbarte Kohlenstoffatom gebundenem Ammonium-Stickstoff sich leicht in die Pseudoform umlagern.

Aus diesem Grunde vermochten auch weder die Versuche von Crotofino¹⁾ mit Mono- und Dimethylamin-Salzen noch diejenigen von L. H. Cone²⁾ mit Acridylchloriden, endlich die von B. Emmert³⁾ mit *N*-Dialkyl-tetrahydrodipyridylen die Frage nach der Existenz eines dem Kaliummetall analogen freien organischen Ammoniums zu entscheiden.

Dagegen bedeutet die Arbeit von H. N. Mc. Coy und F. L. West⁴⁾, die durch Elektrolyse von Tetramethyl-ammoniumsalzen in Alkohol bei -34° zu verhältnismäßig stabilen Amalgamen gelangten, in dieser Richtung einen Fortschritt, und von ganz besonderem Interesse ist die Mitteilung von W. Palmaer⁵⁾, daß bei der Elektrolyse von Tetramethyl-ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak blaue Schlieren an der Kathode auftreten, zumal es doch gerade die freien Alkalimetalle kennzeichnet, sich mit blauer Farbe in flüssigem Ammoniak zu lösen.

Palmaer führte die Elektrolyse im offenen Dewar-Gefäß aus und gibt an, daß die blauen Schlieren nach $\frac{1}{2}$ Stde. vollständig verschwanden, ohne daß er über ihre Natur einen bestimmten Anhaltspunkt gewinnen konnte.

Da es bekannt ist, daß Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak an der Luft leicht zersetzt werden, schien es nötig, die Elektrolyse unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff durchzuführen, und es wurde zu diesem Zweck ein geeigneter Apparat konstruiert, der später genau beschrieben wird. Eine Tonzelle wurde als Diaphragma verwandt und das Ammoniak jedesmal durch Destillation über etwas metallischem Natrium vollkommen gereinigt und getrocknet.

Als Ausgangsmaterial wurde zunächst das Tetraäthyl-ammoniumchlorid dem Tetramethyl-ammoniumchlorid vorgezogen, weil nach den Arbeiten J. v. Brauns⁶⁾ eine größere Haftfestigkeit der Äthylgruppe gegenüber der Methylgruppe am Ammonium-Stickstoff zu erwarten war.

Elektrolysiert man nun etwa 0.5 g scharf getrocknetes und auf Abwesenheit von Alkali geprüftes Tetraäthyl-ammoniumchlorid in dem

¹⁾ Z. El. Ch. 7, 648 [1900/01].

²⁾ Am. 34, 1695 [1913]; 36, 2101 [1915].

³⁾ B. 53, 370 [1920].

⁴⁾ Journ. Phys. Chem. 16, 261; C. 1912, II 20.

⁵⁾ Z. El. Ch. 8, 729 [1902].

⁶⁾ A. 382, 1 [1911]; 386, 273 [1912].

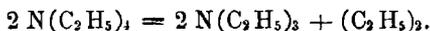
erwähnten Apparat bei Kühlung auf -78° und mit einer Stromstärke von 0.1 Amp., so treten im Augenblick des Stromschlusses an der Platinkathode sofort dunkelblaue Schlieren auf, die sich in wenigen Minuten über den ganzen Kathodenraum ausbreiten und eine tiefblaue Lösung geben, deren Intensität mit dem Fortschreiten der Elektrolyse zunimmt. Läßt man nun, nachdem etwa die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge der berechneten Strommenge angewandt wurde, die tief blauschwarze Lösung durch einen am Boden des Elektrolysiergefäßes angebrachten Hahn in ein angeschlossenes Auffanggefäß abfließen, so bleibt auch in diesem bei guter Kühlung auf -78° die Farbe einige Stunden bestehen, um dann allmählich zu verblassen. Im Spektroskop weist die Lösung nicht nur im Violett, sondern auch im Rot starke Absorption auf.

Um über die Natur der blauen Lösung Aufschluß zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt:

Die frisch bereitete Lösung wurde in dem Auffanggefäß bei 15 mm Druck eingedampft. Obgleich die Temperatur hierbei auf etwa -100° sinkt, findet doch langsame Entfärbung statt, und es hinterbleibt schließlich nach vollständiger Verdampfung des Ammoniaks nur wenig unverändertes Chlorid.

Wurde die Lösung bei gewöhnlichem Druck, also einer Temperatur von etwa -33° , der Verdampfung überlassen, so trat die Entfärbung merklich schneller ein, und es hinterblieb neben unverändertem Chlorid, schon am Geruch kenntlich, Triäthylamin, das durch sein Jodoplatinat gekennzeichnet wurde.

Die Spaltung verläuft also wie beim Ammonium selbst nach der Gleichung:



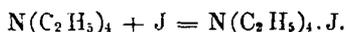
Das zweite Spaltstück, in diesem Falle Butan, konnte wegen der gleichzeitig auftretenden großen Mengen Ammoniak und Wasserstoff¹⁾ bisher noch nicht gefaßt werden.

Läßt man die Lösung zu etwas weniger als der berechneten Menge Jod fließen, so findet augenblickliche Entfärbung statt, und man erhält nach Verdampfen des Ammoniaks und Umkrystallisation aus Wasser mit 80% Ausbeute reines Tetraäthylammoniumjodid, das durch Analyse identifiziert wurde.

0.1411 g Sbst.: 0.1271 g AgJ.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N.J.}$ Ber. J 49.38. Gef. J 48.69.

Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:



¹⁾ Vergl. weiter unten.

Leitet man während der Elektrolyse trocknen Sauerstoff an der Kathode ein, so werden die auftretenden Schlieren sogleich entfärbt. Nach Ablassen der Lösung und Eindampfen hinterbleibt ein schwach gelblicher Rückstand.

Nach Analogie mit dem Kalium wäre hier ein Tetraäthylammonium-peroxyd zu erwarten gewesen, das, mit Wasser übergossen, Sauerstoff entwickeln sollte. Diese Entwicklung findet jedoch nur in ganz geringem Maße statt: 0.2747 g Rückstand lieferten 1.9 ccm Gas, und die Titration der Lösung mit Schwefelsäure und Silbernitrat ergab neben 8% unverändertem Chlorid 70% Tetraäthylammoniumhydroxyd, das über das Sulfat und Hydroxyd in das Jodid übergeführt wurde. Die Krystalle konnten nicht ganz frei von dem schon von A. W. Hofmann erwähnten roten Polyjodid erhalten werden und ergaben daher etwas zu hohe Werte:

0.0802 g Sbst.: 0.0775 g AgJ.

(C₂H₅)₄N.J. Ber. J 49.38. Gef. J 52.23.

Die Entstehung des Hydroxyds erklärt sich durch folgende Nebenreaktion, auf die schon Palmaer hinweist: Das an der Anode entwickelte Chlor wirkt nach der Gleichung:



unter Bildung von Salmiak auf das Ammoniak ein, das nun an der Elektrolyse unter Bildung des Ammoniums an der Kathode teilnimmt. Letzteres zerfällt aber, wie oben erwähnt, sogleich in Ammoniak und Wasserstoff, der das Peroxyd zu Hydroxyd reduziert.

Elektrolysiert man Jodkalium in dem gleichen Apparat und leitet während der Elektrolyse trocknes Acetylen an der Kathode ein, so erhält man das schon von H. Moissan¹⁾ beschriebene Monokalium-acetylen, das durch Zersetzung mit Wasser leicht analysiert werden kann. Leitet man ebenso bei der Elektrolyse des Tetraäthylammoniumchlorids Acetylen ein, so findet zwar Entfärbung statt, aber es bildet sich, wie die Zersetzung mit Wasser zeigt, keine analoge Acetylen-Verbindung. Es ist möglich, daß das Tetraäthylammonium aus dem Acetylen den Wasserstoff nicht mehr zu verdrängen vermag.

Sieht man von dem Ausbleiben dieser Reaktion ab, so gilt also für das Verhalten des freien Radikals selbst genau die Charakteristik, die A. W. Hofmann im Jahre 1851 in seiner klassischen Arbeit über die flüchtigen organischen Basen²⁾ dem Tetraäthylammoniumjodid gibt: »In der Tat verhält sich die in dem fraglichen Körper

¹⁾ C. r. 127, 911 [1898].

²⁾ A. 78, 261 [1851].

mit Jod verbundene Molekülgruppe genau wie Kalium und Natrium; sie ist in jeder Beziehung ein organisches Metall.

Der wesentliche Unterschied gegenüber den Alkalimetallen liegt nur darin, daß die Spaltung des Tetraäthyl-ammoniums schon bei tiefen Temperaturen einsetzt, während die Spaltung der Alkalimetalle selbst durch die stärksten elektrischen Kräfte bisher nicht gelungen ist.

In orientierenden Versuchen wurde festgestellt, daß Tetramethyl- und Tetra-*n*-propyl-ammoniumjodid bei der Elektrolyse die gleichen Erscheinungen geben, nicht aber das Triäthylphenyl-ammoniumjodid, bei dem sich an der Kathode sofort ein braunes Öl ausscheidet, das als *N*-Diäthyl-anilin erkannt wurde. In diesem Verhalten gleicht der Komplex also dem Ammonium selbst; es bleibt aber noch zu entscheiden, ob es diesen leichten Zerfall der stärkeren Belastung des Ammonium-Stickstoffs durch die Phenylgruppe oder der Asymmetrie des Moleküls verdankt.

Versuche, nach der Methode von H. Moissan durch Umsetzung von Kalium, Natrium und Calcium mit Tetraalkyl-ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak zu den freien Radikalen zu gelangen, konnten mangels einer charakteristischen Reaktion, die es gestattet, freies Ammonium neben Alkalimetall in Lösung nachzuweisen, noch nicht zu einem entscheidenden Resultat gelangen; ebenso waren alle Bemühungen vergeblich, andere Lösungsmittel, wie Pyridin und Chloroform, an Stelle des Ammoniaks zu verwenden.

200. Fritz Paneth und Otto Nörring: Über Bleiwasserstoff.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 26. Juli 1920.)

1. Radiochemischer Nachweis eines gasförmigen Bleiwasserstoffs.

Vor einiger Zeit wurde über zwei neue gasförmige Hydride, den Wismutwasserstoff¹⁾ und Zinnwasserstoff²⁾, berichtet und hervorgehoben, daß zwar beim Wismutwasserstoff die Auffindung durch Verwendung einer radiologischen Methode erleichtert wurde, daß aber die Entdeckung beider schon vor längerer Zeit auch mit den üblichen Laboratoriumsmitteln hätte erfolgen können, da sie nach einem einfachen und häufig für Hydride angewendeten Verfahren — Zersetzung einer Magnesium-Legierung — in wägbaren Mengen zu gewinnen

¹⁾ B. 51, 1704 und 1728 [1918]; im Folgenden als loc. cit. bezeichnet.

²⁾ B. 52, 2020 [1919].