

wickelte Sauerstoff keine merklich schädigende Wirkung ausübt und daß der Wasserstoff, der in das Hydrid eingeht, erst durch den Funken, nicht durch die Elektrolyse frei gemacht wird — eine Vorstellung, die gut damit vereinbar ist, daß wir die besten Ausbeuten ja bei möglichst kontinuierlichem Funken erzielt haben, also wenn der elektrolytische Stromanteil ganz zurücktritt und durch die zersetzende Wirkung des Funkens ohnedies neben Wasserstoff stets Sauerstoff vorhanden ist.

Selbstverständlich ist damit der genauere Reaktionsverlauf noch nicht aufgeklärt; es bleibt namentlich unsicher, ob man etwa eine direkte Vereinigung der durch den Funken frei gemachten positiven Wasserstoff-Atome und negativen Blei-Atome in einer von ihrer Zahl und Verteilung abhängigen Menge oder aber die Bildung eines Zwischenproduktes annehmen muß. Als letzteres könnte der aktive Wasserstoff in Betracht kommen, der bei Einwirkung auf Phosphor, Schwefel und Arsenik direkt Hydride ergeben soll¹⁾.

Das geschilderte elektrochemische Verfahren der Hydrid-Darstellung scheint uns noch weiter entwicklungsfähig zu sein und wird vielleicht nach entsprechender Durcharbeitung auch beim Wismutwasserstoff gegenüber dem Weg über die Magnesium-Legierung Vorteile bieten.

201. Fritz Paneth: Welche Elemente bilden gasförmige Hydride?

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 26. Juli 1920.)

Nach Entdeckung eines gasförmigen Bleiwasserstoffes (vergl. die voranstehende Abhandlung) dürfte es an der Zeit sein, die Frage neu aufzuwerfen, welche chemischen Elemente zur Bildung leicht-flüchtiger Hydride befähigt sind. Man findet in den meisten Lehrbüchern den Satz, daß dies ein Charakteristikum der Nicht-Metalle sei, während die — nicht sehr zahlreichen — Wasserstoff-Verbindungen der Me-

verschwinden kann, hat in einem andern Fall — Entstehung von Persäuren — auch F. Haber beobachtet (Z. El. Ch. **20**, 485 [1914]).

¹⁾ G. L. Wendt, Proc. Nat. Acad. Sc. Washington **5**, 518 [1919]; C. **1920**, 1 872. Für recht wahrscheinlich halten wir es, daß solcher aktiver Wasserstoff bei der spontanen Bildung von Poloniumwasserstoff beteiligt ist (vgl. R. W. Lawson, M. **36**, 845 [1913]; loc. cit. S. 1723 und 1727 Anm. 3).

talle durchwegs fest und nicht unzersetzt vergasbar seien¹⁾. Als Vertreter des letzteren Typus sei an LiH oder CaH₂ erinnert. Diese gehören offensichtlich zu einer ganz anderen Klasse chemischer Verbindungen; schon Moissan gab an, daß sich der Wasserstoff darin »geradezu den Metalloiden« nähere²⁾. Abegg fand, daß er darin »seine negative Valenz deutlich dokumentiere«³⁾, und kürzlich ist es Nernst gelungen, direkte Beweise theoretischer und experimenteller Natur dafür zu erbringen, daß LiH ein Analogon des LiCl⁴⁾ ist. In allen gasförmigen Hydriden dagegen, soweit ihre heteropolare Natur als feststehend angesehen werden kann, tritt der Wasserstoff als positives Element auf.

Die Ansicht, daß Metalle zur Bildung solcher Hydride nicht die Fähigkeit besitzen, konnte auch noch verteidigt werden, als die Existenz des gasförmigen Wismut- und Polonium-Wasserstoffs festgestellt war, da beide Elemente nicht ausgeprägt den Charakter von Metallen tragen und als Übergangsformen bezeichnet werden können⁵⁾. Auch der Zinnwasserstoff bildet vielleicht noch keinen genügenden Grund, den erwähnten Satz für ungültig zu erklären; zwar gehört Zinn zu den sieben seit altersher bekannten typischen Metallen, doch wurde unseres Wissens wenigstens einmal der Versuch gemacht, es unter die Nichtmetalle einzureihen⁶⁾. Beim Blei aber ist wohl noch niemand auf den Gedanken gekommen, es aus der Reihe der Metalle zu streichen; mit dem Nachweis eines gasförmigen Bleiwasserstoffs entfällt also die Möglichkeit, Metallen die Fähigkeit zur Bildung gasförmiger Hydride abzusprechen, und wir müssen uns nunmehr die Frage vorlegen, welche Eigenschaften ein chemisches Element dazu befähigen. Eine solche Betrachtung dürfte um so mehr

¹⁾ Noch kürzlich wurde von O. Ruff, B. **52**, 1223 [1919] in einer Untersuchung über die Flüchtigkeit ausgesprochen, daß »die Grenzlinie für die leicht flüchtigen Hydride mit der für die Metalle-Metalloide üblichen zusammenfällt«.

²⁾ H. Moissan, C. r. **136**, 591 [1903].

³⁾ R. Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie II, 1, S. 2.

⁴⁾ W. Nernst, Z. El. Ch. **26** [1920]; Moers, Z. a. Ch. **1920**.

⁵⁾ Metallisches Wismut ist bekanntlich so spröde, daß es sich leicht im Mörser pulvern läßt, und sein Chlorid wird durch Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten. Beim Polonium dürfen wir aus seinem elektrochemischen Verhalten (W. Marckwald, B. **36**, 2662 [1903]; G. v. Hevesy und F. Paneth, M. **34**, 1605 [1913]; **36**, 45 [1915]) und aus seiner noch stärkeren Neigung zu hydrolytischer Spaltung, die sich aus kolloidchemischen Beobachtungen erkennen läßt (F. Paneth, Kolloid-Ztschr. **13**, 1 u. 297 [1913]), auf eine noch größere Ähnlichkeit mit den Nichtmetallen schließen.

⁶⁾ H. Moissan, Traité de Chimie minérale (Paris, 1904) I, 31, 34.

angebracht sein, als ja auch das, was bisher als gemeinsam angesehen wurde, das Fehlen metallischer Eigenschaften, nur eine negative Bestimmung ist.

Eine kurze Überlegung zeigt nun, daß die 20 Elemente, von denen heute gasförmige Hydride bekannt sind¹⁾, unter einander so große Unterschiede aufweisen — sowohl im elementaren Zustand, wie in ihren Verbindungen —, daß wir die erwähnte Fähigkeit mit keiner anderen chemischen oder physikalischen Eigenschaft in Beziehung bringen können. Eine sehr übersichtliche Zusammenfassung ist aber sofort möglich, wenn wir ihre Stellung im periodischen System betrachten. Besonders deutlich tritt dies in Erscheinung, wenn wir das System nicht in der von Mendelejeff bevorzugten Form, sondern in Anlehnung an Staigmüller²⁾ und mit geringfügigen aus der Tabelle (S. 1713) unmittelbar ersichtlichen Änderungen gegenüber seiner Anordnung in folgender Weise schreiben.

Die stark ausgezogene Linie trennt die Elemente, bei denen gasförmige Hydride nachgewiesen worden sind, von den übrigen; man sieht, daß sie einen bemerkenswert einfachen Verlauf zeigt und nicht mehr mit der punktiert gezeichneten Linie zusammenfällt, die zwischen Metallen und Nichtmetallen — bei weiter Fassung des letzteren Begriffes — gelegt wurde³⁾. Man erkennt ferner, daß erst die vier neu aufgefundenen Hydride des Polonium, Wismut, Zinn und Blei diese Ausgleichung ermöglicht haben, und gerade der Umstand, daß das letzte offensichtlich hineingehörige Feld bisher von der Trennungslinie umgangen werden mußte, trug dazu bei, daß wir trotz lange

¹⁾ Kürzlich wurde von R. Schwarz und H. Deisler (B. 52, 1896, 1900 [1919]) wie früher übrigens auch schon von Cl. Winkler (B. 23, 2642, 2665 [1890]; vergl. dazu E. Wedekind, A. 395, 149, 175 [1913]) die Beobachtung eines gasförmigen Zirkonwasserstoffs beschrieben; die bisher mitgeteilten Versuche können aber noch nicht als Beweis für seine Existenz angesehen werden, und wir wollen ihn darum bis zum Erscheinen der in Aussicht gestellten ausführlichen Mitteilung übergehen. Bei dem vor längerer Zeit angekündigten gasförmigen Magnesiumhydrid (W. French, Chem. N. 80, 261 [1899]) liegt bis heute nur die widerspruchsvolle vorläufige Notiz vor.

Bemerkt sei, daß wir der Kürze des Ausdrucks wegen das Wort »gasförmig« nicht streng auf jene Hydride beschränken, die bei 20° bereits Atmosphärendruck zeigen (vergl. W. A. Noyes und Ph. A. Guye, Stählers Handb. der anorgan.-chem. Arbeitsmethoden IV, 1, S. 1 [1916]), sondern das etwas schwerer flüchtige Wasser dazu zählen, da wir sonst dieser einen nur auf der abnormen Assoziation beruhenden Ausnahme wegen immer von »gasförmig oder leicht vergasbar« sprechen müßten.

²⁾ H. Staigmüller, Ph. Ch. 39, 245 [1902].

³⁾ s. z. B. G. Tammann, Z. El. Ch. 14, 789, 800 [1908]; Lehrbuch der Metallographie (Leipzig 1914) S. 235.

Wasserstoff die Wertigkeit zeigen, die ihrer Gruppe im periodischen System entspricht, werden wir einen experimentellen Grund haben, den Borwasserstoff abzusondern und jene Elemente, die 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen, zu einer geschlossenen Familie zusammenzufassen. Heute müssen wir die Regel noch so aussprechen, daß sämtliche Elemente, die 1 bis 4. Stellen vor einem Edelgas stehen, und das Element Bor, welches 5 Stellen davon entfernt ist, gasförmige Hydride besitzen¹⁾.

Schon Mendelejeff hat übrigens darauf hingewiesen, daß »Wasserstoff-Verbindungen, die flüchtige oder gasförmige Körper geben und analogen Reaktionen wie HCl , H_2O , H_3N , H_4C unterliegen, nur von Elementen der unpaaren Reihen und der höheren Gruppen gebildet werden, deren Oxyde die Zusammensetzung R_2O_7 , RO_3 , R_2O_5 und RO_2 besitzen«²⁾. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß er also auch schon die Stellung im periodischen System als maßgebend ansah und nicht, wie die meisten anderen Chemiker, die Zugehörigkeit zu den Nichtmetallen, obwohl damals ja das Fehlen von flüchtigen Wasserstoff-Verbindungen des Wismut, Zinn und Blei gegen seine Betrachtungsweise und für die Beachtung des chemischen Charakters zu sprechen schien. Wichtig ist in diesem Zusammenhang auch jene Stelle, wo er als Vorzug des periodischen Systems rühmt, die Elemente Silicium, Zinn und Blei in eine allgemeine Gruppe zusammengestellt zu haben, unter Aufhebung der Metall-Metalloid-Einteilung, ein Gedanke auf den, wie er betont, ohne das periodische System niemand gekommen wäre³⁾. Ob solche den Chemiker überraschende Gruppierungen indes als Vorzug des Systems zu buchen sind, bleibt zunächst fraglich, und Lothar Meyer hat sie wohl mit größerem Recht als Mängel bezeichnet⁴⁾. Auch er zweifelte aber nicht daran, daß nur das mit solchen Mängeln behaftete periodische System und nicht die der Willkür zu großen Spielraum lassende Bewertung chemischer Eigenschaften »die Grundlage einer künftigen vergleichenden Affinitätslehre« sein werde⁵⁾. Wenn nun gerade im Fall der Gruppe des Silicium, Zinn und Blei sich nachträglich in den Hydriden sehr einfach gebaute und charak-

¹⁾ Wir wählen die Edelgase zur Bezeichnung der Stellen, um uns an die Gedankengänge von W. Kossel (A. d. Phys. [4] 49, 229 [1916]) anzuschließen; ebenso gut könnte man natürlich von den 4 letzten Elementen der kleinen und großen Perioden reden.

²⁾ D. Mendelejeff, Grundlagen der Chemie (Petersburg, 1891) S. 689.

³⁾ l. c. S. 796, Anm. 28.

⁴⁾ siehe besonders »Die modernen Theorien der Chemie«, 5. Aufl. (Brosnan, 1884) S. 192.

⁵⁾ loc. cit.

teristische Verbindungen haben finden lassen, die im Gegensatz zum übrigen chemischen Charakter mit der durch das periodische System geforderten Zusammenstellung der betreffenden Elemente auf das beste harmonieren, so können wir wohl vermuten, daß die Valenz-Verhältnisse gerade dieser Verbindungen in einer besonders nahen Beziehung zum periodischen System stehen müssen.

Eine theoretische Erklärung, warum die eben genannten und die zahlreichen anderen heterogenen Elemente, die in den 4 letzten Gruppen des Systems einander benachbart sind, gerade die eine Eigenschaft gemeinsam haben, gasförmige Hydride zu geben, wird nächst der Stellung der Elemente im System besonders auch die Eigenart des Wasserstoffs berücksichtigen müssen. Kossel hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß diese den Edelgasen vorausgehenden Elemente in stände sind, durch Aufnahme von 1—4 Elektronen die entsprechende negative Ladung zu erwerben und dann 1—4 positive H-Atome zu binden; die Hydride wären demnach typisch heteropolar¹⁾. Solche Verbindungen sind aber nur dann leicht-flüchtig, wenn der Zusammenhalt der einzelnen Moleküle im Krystallgitter nicht wieder durch heteropolare, sondern durch homöopolare Bindungsart erfolgt, oder, mit anderen Worten, wenn im festen Zustand kein Ionengitter, sondern ein Molekülgitter vorliegt²⁾. Daß die festen Halogenwasserstoffe nicht dieselbe Konstitution haben können wie ihre Salze, sondern jedes Molekül auch im Gitter in sich fest geschlossen bleibt, wurde von Born und Bormann bewiesen³⁾, ohne daß indessen schon genauere Vorstellungen darüber entwickelt wären, wie die Verteilung der Halogen- und H-Ionen im Gitter zu denken ist. Das eine dürfte aber bereits als feststehend angesehen werden können, daß in die Ionengitter des Wasserstoffs dadurch »molekülähnliche Gruppierungen« hineinkommen, daß das H-Ion als einfacher Kern sich abnorm verhält⁴⁾, und es sei hier darauf hingewiesen, daß diese Ansicht eine besonders gute Stütze durch den Vergleich mit den nicht-flüchtigen Metallhydriden findet. Dort muß Wasserstoff, wie schon erwähnt, als negativer Bestandteil, demzufolge nicht als Kern, sondern

¹⁾ Der »bimolekulare« Borwasserstoff ist in obige Erörterungen nicht eingeschlossen; auch wird nicht darauf eingegangen, daß bei den Hydriden von Kohlenstoff und Silicium der heteropolare Charakter noch nicht feststeht. Vgl. die Diskussion in der Bunsen-Gesellschaft, Halle 1920, im Anschluß an den Vortrag von W. Nernst (Z. El. Ch. 26 [1920]).

²⁾ W. Kossel, Z. f. Phys. 1, 395 [1920].

³⁾ M. Born und E. Bormann, ebenda 250; auch A. Reis, ebenda 299, kommt zum Resultat, daß sie typische Molekülgitter sind.

⁴⁾ W. Kossel, Z. f. Phys. 1, 415.

in normalen Atom-Dimensionen angenommen werden; also wären nach dieser Auffassung z. B. KH und HCl in ihrer Flüchtigkeit deshalb so verschieden, weil zwar beide heteropolar — das positive Glied wurde als erstes genannt — aufgebaut sind, aber beim HCl ein Bestandteil punktförmig ist, und infolgedessen an Stelle des sonst bei diesem Typus binärer Verbindungen entstehenden, Ionengitters ein Molekülgitter tritt.

Es darf nicht übersehen werden, daß erst bei den Halogenwasserstoffen Berechnungen über die Konstitution des Krystallgitters vorliegen, und daß eine Übertragung der gewonnenen Vorstellungen auf die andern drei Gruppen leicht-flüchtiger Hydride noch recht unsicher ist. Ein Vergleich der Siedepunkte, soweit sie heute bekannt sind, läßt aber erkennen, daß von jenen Gliedern (HF, H₂O) abgesehen, die stark assoziiert sind, bestimmte Regelmäßigkeiten allen vier Gruppen gemeinsam sind: Anstieg des Siedepunkts innerhalb derselben Gruppe mit steigender Periodennummer — nach Kossel ein Charakteristikum der homöopolaren Kohäsion — und eine Neigung der Anstiegskurven, welche der der Edelgase nahe liegt¹⁾. Bei den neuen Hydriden sprechen alle bisherigen chemischen Beobachtungen dafür, daß sie sich in ihrem Verhalten den bekannten durchaus anschließen und nur schwerer darzustellen sind; man wird also geneigt sein, sämtliche leicht-flüchtige Hydride als valenz-theoretisch zusammengehörig zu betrachten.

Mit größerer Bestimmtheit wird sich diese Frage erst beantworten lassen, wenn die thermischen — und womöglich auch die optischen²⁾ — Konstanten der neuen Hydride bekannt sind; namentlich in der Kohlenstoffgruppe sind die der Endglieder Zinnwasserstoff und

¹⁾ Als bemerkenswert kann man auch hervorheben, daß innerhalb der selben Periode die Siedepunkte der Hydride nicht etwa regelmäßig mit steigender Gruppennummer (= mit steigendem Atomgewicht und abnehmender Zahl der H-Atome) ansteigen, sondern daß das Hydrid mit 2 H immer den höchsten Siedepunkt besitzt. Man kann vermuten, daß der Grund hierfür in der Stäbchenform liegt, in der sich diese Hydride wahrscheinlich im Krystallgitter anordnen, da schon vor längerer Zeit E. und M. Bose (Ph. Ch. 69, 52 [1910]) gezeigt haben, daß von chemischen Verbindungen ähnlicher Masse immer diejenige den höchsten Siedepunkt hat, die am wenigsten gedungen gebaut ist. Da dieselbe Gesetzmäßigkeit auch der bekannten Siedepunktregelmäßigkeit organischer Isomere — das langgestreckte normale hat den höchsten Siedepunkt (vergl. z. B. die zitierte Arbeit S. 65) — zugrunde liegt, kann man vielleicht hierin ein weiteres Argument für die Gleichartigkeit der Bindung der Hydride im Krystall mit der homöopolaren Kohäsion der organischen Verbindungen sehen.

²⁾ Vergl. W. Kossel, Sitzber. Bayr. Akad., 1917, 127.

Bleiwasserstoff wichtig, weil hier schon vom dritten Glied, dem Germaniumwasserstoff, nicht einmal die Formel als experimentell gut gesichert gelten kann¹⁾. Beim Blei-, Wismut- und Poloniumwasserstoff werden außerdem ihre Beziehungen zur Emanation von besonderem Interesse sein, da bekanntlich die Halogengruppe in der fünften Periode keinen Vertreter mehr hat und alle zwischen Hydriden und Edelgasen gefundenen Gesetzmäßigkeiten bisher nur in vier Perioden geprüft werden konnten. Einige Konstanten der neuen Hydride hoffen wir bald mitteilen zu können.

202. Erich Tiede und Arthur Schleede: Das Schmelzen der Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1920.)

Die Sulfide von Barium, Strontium und Calcium ebenso wie das Sulfid des Magnesiums sind von Moissans Schüler Mourlot²⁾ im elektrischen Ofen erstmalig geschmolzen und in, krystallisierter Form erhalten worden. Von den übrigen Sulfiden der zweiten Gruppe wurde Berylliumsulfid noch nicht in reinem Zustand isoliert³⁾, und die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber sind bisher nicht im geschmolzenen Zustande dargestellt worden, da bei ihnen der Schmelzpunkt oberhalb des Verdampfungspunktes liegt, und sie daher bei Atmosphärendruck und hohen Temperaturen sublimieren.

Zinksulfid, das bekanntlich in zwei enantiotropen Krystallformen vorkommt, die auch künstlich dargestellt werden können, sublimiert zwischen 1200° und 1300°⁴⁾ und wird, da sein Umwandlungspunkt bei 1020° liegt⁵⁾, nach der Sublimation als Wurtzit (hexagonal) erhalten, während unterhalb 1020° Blende oder Sphalerit beständig ist.

Cadmiumsulfid ist sicher nur in einer hexagonalen Krystallform, als Greenockit mineralisch vorkommend, bekannt, und wurde auch in dieser Form künstlich von Mourlot durch Sublimation des amorphen Sulfides erhalten.

Über die verschiedenen Formen von Quecksilbersulfid liegt eine ausgedehnte Literatur vor. Allen und Crenshaw⁵⁾, die sich in neuerer Zeit mit dieser Frage befaßt haben, unterscheiden drei

¹⁾ E. Voegelen, Z. a. Ch. 30, 325 [1902].

²⁾ A. ch. [7] 17, 519 [1899]. ³⁾ Vergl. W. Biltz, Z. a. Ch. 82, 438 [1913].

⁴⁾ W. Biltz, Z. a. Ch. 59, 273 [1908].

⁵⁾ Americ. Journ. Science 31, 341 [1912].