

**99. Fritz Paneth, Adolf Johannsen und Max Matthies:
Über die Darstellung gasförmiger Metallhydride
aus Legierungen und Lösungen.**

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 23. Januar 1922.)

Wie in früheren Arbeiten gezeigt worden ist, lassen sich die Elemente Wismut und Zinn dadurch in ihre gasförmigen Wasserstoff-Verbindungen überführen, daß sie mit Magnesium zusammenschmolzen und die entstandenen Reaktionsprodukte durch verd. Säuren zersetzt werden¹⁾. Die Ausbeuten an Hydrid waren dabei aber anfangs sehr schlecht — es gelang nur einige Zehntel Promille des angewendeten Metalls mit Wasserstoff zu vereinigen, — und die nächste Aufgabe mußte daher sein, die Darstellungsmethode zu verbessern.

Wir haben dabei zunächst die Grundlage des Verfahrens, das Zusammenschmelzen mit Magnesium, beibehalten und nur die günstigsten Bedingungen für die Legierungsbildung ausfindig zu machen gesucht. Wir mußten aber nach vielen vergeblichen Versuchen erkennen, daß auf diesem Wege keine wesentliche Verbesserung und vor allem keine Gleichmäßigkeit der Resultate zu erzielen sei. Es ist uns zwar gelegentlich gelungen, die Ausbeute auf etwa den zehnfachen Betrag zu steigern, aber es erwies sich als unmöglich, die Versuchsbedingungen so konstant zu halten, daß dieses Ergebnis mit Regelmäßigkeit hätte erzielt werden können. Da die von uns bei diesen Versuchen angewendete verfeinerte Apparatur zur Herstellung und Zersetzung der Legierungen zwar ein exakteres Arbeiten gestattete, aber, was die erzielten Ausbeuten betrifft, nicht viel mehr leistete als die ganz einfache, die in unseren ersten Mitteilungen angegeben ist, wollen wir auf ihre Beschreibung nicht eingehen. Auch von dem Inhalt der Versuche sei nur soviel erwähnt, daß wir statt des gepulverten Wismuts elektrolytisch oder durch verschiedene Reduktionsmittel gefälltes Wismut verwendeten, Magnesium in wechselndem Feinheitsgrad benutzten und die Temperatur beim Zusammenschmelzen der beiden Stoffe innerhalb weiter Grenzen variierten, aber stets auch ohne bewußte Änderung der Herstellungsart der Legierungen so auffallend starke Schwankungen in den Ausbeuten fanden, daß wir zur Überzeugung kamen, daß der Reaktionsmechanismus nicht in der einfachen Zersetzung des Magnesiumbismutides bezw. Magnesium-

¹⁾ B. 51, 1704 u. 1728 [1918]; 52, 2020 [1919].

stannides durch Säuren und dabei erfolgende Substitution des Magnesiums durch Wasserstoff bestehen kann¹⁾).

Zu dieser Erfahrung trat noch eine Reihe von weiteren, welche uns das erstrebte Ziel einer gleichmäßig guten Ausbeute — wenigstens beim Zinnwasserstoff — schließlich auf einem ganz anderen Weg finden ließen. Wir hatten schon in den ersten Arbeiten bemerkt, daß jener Teil des Reaktionsproduktes, in dem Magnesium und Wismut resp. Magnesium und Zinn noch nicht zu einer festen Schmelze vereinigt waren, die relativ besten Ausbeuten gab. Bei der Verfolgung dieser Richtung fanden wir, daß es genügt, wenn auf dem unter dem Mikroskop ganz unverändert aussehenden Magnesiumpulver sich kleine Kügelchen von geschmolzenem Wismut gebildet haben; ja wir konnten Spuren von Wismutwasserstoff sogar beim bloßen gemeinsamen Eintragen von feingemischtem Wismut- und Magnesiumpulver in Salzsäure nachweisen. Eine Verbesserung der Ausbeuten durch Einwirkenlassen starker Drucke (bis 350 Atm.) auf die gemischten, äußerst feinen Pulver war nicht zu bemerken²⁾. Das Hervorrufen einer negativen Valenztätigkeit des Metalls durch Aufzwingen einer Verbindung mit dem elektropositiveren Bestandteil der Legierung ist also mindestens keine wesentliche Bedingung für die Entstehung der Wasserstoff-Verbindungen. Diese Ansicht wurde noch weiter dadurch gestützt, daß sich Thorium C-Wasserstoff auch bei Verwendung von Zink anstelle von Magnesium gewinnen ließ, obwohl Zink und Wismut keine stöchiometrische Verbindung geben, und daß andererseits

¹⁾ Dieser Gedanke lag zunächst wegen der Existenz der in den Schmelzdiagrammen so deutlich hervortretenden Verbindungen Mg_3Bi_2 und Mg_2Sn am nächsten; vergl. B. 51, 1708 [1918]; 52, 2022 [1919]. Einen komplizierteren Reaktionsverlauf nimmt aber z. B. auch A. Stock bei der Bildung der Borhydride an (aus Magnesiumhypoboraten; siehe B. 51 (A), 142, 153 [1921]), und schon früher ließ die Notwendigkeit oder befördernde Wirkung kleiner Beimengungen zu den Legierungen von Antimon und Zink und Antimon und Calcium bei der Entwicklung von Antimonwasserstoff (s. H. Moissan, C. r. 127, 531 [1898]; A. Stock u. W. Döhl, B. 34, 2339, 2342 [1901]; 35, 2270, 2272 [1902]) den Mechanismus der Hydridbildung dunkel erscheinen. Dasselbe gilt von dem Nutzen eines Alkaligehalts der Magnesium-Silicide (A. Stock u. C. Somieski, B. 49, 111, 114 [1916]).

²⁾ Die Anwendung des Druckes hatte den Zweck, die Pulver in möglichst innige Berührung zu bringen; eine chemische Vereinigung kann erst durch viel stärkere Drucke erzielt werden (s. G. Masing, Z. a. Ch. 62, 265 [1909]).

aus den wohldefinierten Verbindungen Na_3Bi und Na_4Sn auch nicht Spuren der gasförmigen Hydride zu erhalten¹⁾.

Der klarste Beweis, daß es nicht auf die Zersetzung einer Legierung ankäme, und daß es möglich sein müßte, bloß aus Lösungen die Hydride zu gewinnen, ließ sich durch Heranziehung radioaktiver Methoden erbringen. Thorium C wurde auf einem Magnesiumblech in der früher beschriebenen Weise zersetzt, diesmal aber auch die Geschwindigkeit der Hydridbildung untersucht, indem nach Verlauf einer Minute der Gasstrom durch eine neue Marshsche Röhre geleitet und geprüft wurde, ob sich auch hier noch ein aktiver Beschlag bildet. Wenn, wie wir ursprünglich annahmen, nur die Zersetzung des in innigster Vereinigung mit dem festen Magnesium vorhandenen Thorium C zum Hydrid führen kann, muß mit der fast augenblicklich erfolgenden Lösung der Oberflächenschicht des Magnesiums die Hydridbildung aufhören, und bei den kleinen Dimensionen des gewählten Zersetzungsgefäßes hätte schon nach 10 Sekunden die Ausspülung beendet sein und kein Hydrid mehr in die Marshsche Röhre eintreten können. Der Nachweis einer Neubildung von Thorium C-Wasserstoff auch nach Ablauf von einer Minute zeigte, daß sich das Hydrid durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf die in Lösung befindliche Wismutart bildet. Die sodann angestellten Versuche, Magnesiumpulver in Lösungen von Thorium C plus Thorium B und von Polonium einzutragen, hatten auch den erwarteten Erfolg, wobei besonders bemerkenswert war, daß sich der Thorium B-Wasserstoff in viel günstigerer Ausbeute als sonst bildete²⁾.

In ganz entsprechender Weise mußte es möglich sein, aus den nicht radioaktiven Elementen die Hydride zu gewinnen, und da uns dies bisher am besten bei Zinn gelungen ist, wollen wir hierfür genauere Angaben machen.

Als Entwicklungsgefäß dient eine dreifach tubulierte Woulfesche Flasche von ungefähr 1 l Inhalt. In den ersten Tubus wird mittels eines Gummistopfens ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Gasleitungsrohr eingesetzt, das oberhalb des Stopfens zu einer größeren Kugel erweitert ist, um bei Überdruck in der Flasche die zurücksteigende Säure aufnehmen zu können. Der mittlere Tubus trägt ein Gasableitungsrohr mit

¹⁾ Die Herstellung der Natrium-Verbindungen erfolgte teils nach Vournasos, C. r. 152, 714 [1911], teils durch Zusammenschmelzen der Komponenten ohne Paraffinöl und Abdestillieren des im Überschuß angewandten Natriums. Näheres siehe in der Dissertation von M. Matthies (Hamburg, 1921).

²⁾ Näheres s. in der Dissertation von A. Johannsen (Hamburg, 1922).

einer angeschmolzenen kugelförmigen Falle, wie sie im Laboratorium bei Ammoniakbestimmungen zur Verhinderung des Überspritzens von Flüssigkeit verwendet wird. Der dritte Tubus dient zur Aufnahme der einfachen Einwurfsvorrichtung für das Magnesiumpulver. Sie besteht aus einem unter einem Winkel von 50–60° gebogenen Glasrohr von einer lichten Weite von ungefähr 9 mm, an das mit einem kurzen Stückchen Gummischlauch ein gebogener Kühlervorsstoß angesetzt ist. Der Kühlervorsstoß wird mittels eines Gummistopfens verschlossen, durch dessen Bohrung ein kurzes, mit Schlauchansatz und Glasstab verschließbares Glasrohr geführt ist.

Der zum Ausspülen der Apparatur und als Transportgas verwendete Wasserstoff wird einem Kippischen Apparat entnommen, der mit arsenfreiem Zink und reiner, ausgekochter, verd. Schwefelsäure (ca. 5-n) beschickt ist. Durch mehrfache heftige Wasserstoff-Entwicklung müssen die letzten Spuren Luft nach dem Füllen des Apparates restlos vertrieben werden. Zwischen dem Kippischen Apparat und dem beschriebenen Entwicklungsgefäß werden zweckmäßigerweise zur Kontrolle und zum Einregulieren des Gasstromes eine Waschflasche mit ausgekochtem Wasser und ein Schraubenquetschhahn eingeschaltet. Es ist eine Waschflasche zu wählen, die im Einleitungsrohr eine kugelförmige Erweiterung trägt, damit ein Zurücksteigen des Wassers bei Druckschwankungen in der Apparatur, wie sie beim Eintragen von Magnesiumpulver in die stark saure Zinnsalz-Lösung nicht zu vermeiden sind, unschädlich wird.

An das Gasableitungsrohr des Entwicklungsapparates werden mit kurzen Schlauchverbindungen hintereinander zwei U-Röhre angesetzt, von denen das erste mit grob gekörntem Chlorcalcium, das zweite mit einer Mischung von Phosphorpentoxyd und Asbest zu füllen ist. Da feuchte Watte eine stark zersetzende Wirkung auf den Zinnwasserstoff ausübt¹⁾, dürfen Wattebäusche in das Chlorcalcium-Rohr nicht eingeführt werden. An das Phosphorpentoxyd-Rohr schließt sich ein dichtes in ein kurzes Stückchen Glasrohr eingepreßtes Wattefilter und hieran ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von ungefähr 25 cm Länge. Zum Erlützen des Rohres dient ein mit Schmetterlingsaufsatz versehener Bunsen-Brenner. An das Marshsche Rohr wird noch ein kleines aufwärts gebogenes Winkelrohr aus Hartglas angesetzt, das ein längeres mäßig dichtes Wattefilter enthält, um den Einfluß der Druckschwankungen in der Apparatur auf die an der Austrittsstelle brennende Wasserstoff-Flamme zu schwächen und so ein Verlöschen und Zurückschlagen der Flamme zu vermeiden.

Die zu dem Versuche erforderliche schwefelsaure Zinn-Lösung ist am einfachsten in der folgenden Weise herzustellen: 5 g geraspeltes reinstes Zinn (Zinn in Stangen, Marke »Kahlbaum«) werden in einer größeren Porzellanschale mit 50 ccm konz. Schwefelsäure bis zur eintretenden Reaktion erwärmt²⁾. Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, muß die Säure nach dem Nachlassen der Gasentwicklung noch dreimal bis zum Entweichen dichter weißer Dämpfe erhitzt werden. Nach dem Erkalten werden vorsichtig 150 ccm Wasser zugesetzt. Hierbei geht der in der

¹⁾ Auch Arsenwasserstoff wird bereits merklich zersetzt; s. G. Ločekmann, Z. Ang. 18, 491 [1905].

²⁾ Das Raspeln kann man sich ersparen, wenn man im Besitz von reinstem gekörntem Zinn (Marke »Kahlbaum«) ist.

konz. Säure vorhandene, grauweiße Bodensatz — schneller bei schwachem Erwärmen — in Lösung.

Zum Schluß wird die Lösung mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt und durch ein Fallenfilter vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Für einen Versuch sind 100 ccm der nur mehr schwach gelb gefärbten Lösung und 100 ccm einer verd. Schwefelsäure (1:10) in den Entwicklungsapparat einzufüllen. Der Kühlvorstoß wird zur Hälfte mit Magnesiumpulver beschickt. Am geeignetsten sind die im Handel unter der Bezeichnung »staubfein« oder »feinstgepulvert« geführten Sorten (von de Haen, Kahlbaum usw.).

Nach dem gründlichen Ausspülen der Apparatur mit Wasserstoff, wobei durch vorübergehendes Öffnen des Schlauchverschlusses am Vorstoß auch die Einwurfvorrichtung mit berücksichtigt werden muß, wird der Wasserstoff an der Austrittsstelle entzündet und das Marshsche Rohr mit einer schwachen, eheft entleuchteten Flamme erhitzt. Der Gasstrom ist so einzuregulieren, daß die Wasserstoff-Flamme ungefähr 2 cm hoch brennt. Dann wird Magnesiumpulver in kleinen Portionen in die Lösung eingetragen. In kurzer Zeit setzt sich zunächst ein weißgrauer Beschlag dicht vor der Flamme ab; diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei der heftigen Entwicklung des Wasserstoffs in der Zinnsalzlösung die in dieser gelöste Luft mitgerissen wird und Zinnoxid entstehen läßt¹⁾. Gewöhnlich wird die Spiegelabscheidung erst normal, nachdem 10—15 Min. hindurch Magnesiumpulver langsam eingetragen ist. Die Bunsen-Flamme unter dem Hartglasrohre ist von Zeit zu Zeit zu verschieben, bis sich ein gut ausgebildeter, brauner Spiegel hinter der Flamme absetzt. Nunmehr kann ein neues Marshsches Rohr eingesetzt und die Apparatur bei langsamem Durchleiten von Wasserstoff stundenlang in gebrauchsfertigem Zustand gehalten werden; jedes Eintragen von Magnesium läßt jetzt gleich den Metallspiegel entstehen.

Es ist nicht unbedingt nötig, sich zu dem Versuch die oben angegebene Lösung von Zinnsulfat herzustellen; auch aus Zinnchlorür-Lösungen entweicht beim Einwerfen von Magnesiumpulver Zinnwasserstoff-Gas, nur wird seine Erkennung dadurch erschwert, daß infolge der gleichzeitig aus der Lösung aufsteigenden HCl-Dämpfe in der Marshschen Röhre sich nicht das braune Metall, sondern das fast unsichtbare Zinnchlorür absetzt²⁾, welches erst durch nachträgliche Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder dergl. nachgewiesen werden kann. Nur dadurch ist es wohl auch zu erklären, warum der Zinnwasserstoff, obwohl er sich auf diese verblüffend einfache Weise bildet, nicht schon viel früher entdeckt worden ist. Wenn nicht meist salzsaure Lösungen von Zinn verwendet worden wären, hätte sich bei den vielfachen Versuchen zum Marshschen Arsen-Nachweis sonst schon gelegentlich ein

¹⁾ Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn das Phosphorpentoxyd-Rohr fehlt, da auch Spuren von Wasserdampf das sich abscheidende Metall in Oxyd verwandeln.

²⁾ vergl. B. 51, 1728, 1731 [1919].

Zinnspiegel in der Röhre störend bemerkbar machen müssen; haben doch Chapman und Law¹⁾ geradezu die Zugabe von Zinnchlorür beim Nachweis von Arsen mittels Magnesium empfohlen, und auch Roussin²⁾ und Classen³⁾ warnen bei der Anwendung von Magnesium statt Zink zur Marshschen Probe bloß vor einem möglicherweise entstehenden, aber nicht an seiner Unlöslichkeit in Säuren erkennbaren Siliciumspiegel.

Wir haben das Verfahren der Zinnwasserstoff-Darstellung aus Zinnlösungen so ausführlich geschildert, daß es keine Mühe machen dürfte, es nach diesen Angaben als Vorlesungsversuch zu zeigen, wofür es sich bei seiner großen Einfachheit gut eignet⁴⁾. (Gleichzeitig ist es aber auch die zuverlässigste Methode zur Gewinnung größerer Mengen von Zinnwasserstoff, da es — zum Unterschied von den oben beschriebenen Versuchen mit Legierungen — mit vollkommener Regelmäßigkeit immer gleich gute Ausbeuten gibt. Wenn es sich um die Darstellung größerer Mengen handelt und das gebildete Gas durch flüssige Luft kondensiert wird, ist es nicht einmal nötig, den Sauerstoff so sorgfältig auszuschließen, wie beim Nachweis in der Marshschen Röhre.

Vielleicht erklärt sich nun die Launenhaftigkeit der Magnesium-Legierungen und die relativ guten Ergebnisse, die unverändertes Magnesium, besetzt mit kleinen Wismutkugeln liefert, so, daß in diesen Fällen zuerst etwas Wismut in Lösung geht und dann durch die am Magnesium stattfindende Wasserstoff-Entwicklung zu Wismutwasserstoff reduziert wird. Allerdings wird auch hier als Zwischenstufe zwischen der positiven und negativen Valenzfunktion metalesches Wismut angenommen werden müssen, aber in atomistisch feiner Verteilung, und damit hängt es wohl auch zusammen, daß wir die guten Ausbeuten an Hydrid, die Thorium-C- und Thorium-B-Lösungen beim Einwerfen von Magnesiumpulver ergeben, mit gewöhnlichem Wismut und Blei bisher nicht haben erhalten können. Während das Zinn sich nämlich bei Einhaltung der oben angegebenen Konzentrationen nicht in sichtbaren Mengen metallisch niederschlägt, sondern in der Schwefelsäure gelöst

¹⁾ Alfred C. Chapman und H. D. Law. *The Analyst* 31, 3 [1906]; C. 1906, I 784.

²⁾ Roussin. *Journ. pharm. chim.*, Juni 1863; J. 1866, 170 u. 801; Fr. 6, 100 [1867].

³⁾ A. Classen. *Ausgewählte Methoden der analyt. Chem.* (Braunschweig, 1901), I, S. 118.

⁴⁾ Sehr leicht läßt sich auch das sofortige Verblässen der Spiegel beim Eintreten von Salzsäure-Gas in die Röhre und das Wiedererscheinen der Spiegel beim H₂S-Einleiten in einem größeren Auditorium sichtbar machen.

bleibt, fallen Wismut und Blei als Metallpulver aus. Bei Wismut konnten wir trotzdem aus den Lösungen des Chlorids und Sulfats geringe Spiegelbildung feststellen, wenn nur leichte Filter und keine Trockenmittel verwendet wurden, bei Blei ist bisher kein Versuch positiv ausgefallen. Das Verfahren kommt demnach vorläufig hauptsächlich für die Darstellung von Zinnwasserstoff in Betracht, doch wird wahrscheinlich auch bei leichter zugänglichen Hydriden das Eintragen von Magnesium in die Lösung oft zweckmäßiger sein als der übliche Weg über die Magnesiumlegierung; namentlich bei Antimon scheinen unsere vorläufigen Versuche dafür zu sprechen.

100. Fritz Paneth, Max Matthies und Edgar Schmidt-Hebbel: Über die Darstellung gasförmiger Metallhydride durch Glimentladung.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 23. Januar 1922.)

Es ist bekannt, daß sich aus Gasen, die durch irgend ein Agens stark ionisiert sind, manche Verbindungen bilden, die auf anderem Wege nur schwer oder überhaupt nicht dargestellt werden können; neben den auch praktisch wichtigen Fällen der Gewinnung von Ozon durch dunkle elektrische Entladung und von Stickoxyden durch den elektrischen Flammenbogen sei hier besonders auf den aktiven Stickstoff¹⁾, den aktiven Wasserstoff²⁾ und die 2-atomigen Moleküle von Quecksilber³⁾ und Helium⁴⁾ verwiesen. Es lag der Gedanke nahe zu versuchen, ob man nicht auch die durch chemische Umsetzungen nur in sehr schlechter Ausbeute zu gewinnenden gasförmigen Metallhydride ebenfalls auf dem Umweg über die ionisierten Gase herstellen könnte; über verschiedene, im Jahre

1) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A. 85, 219 [1911] u. später; zusammenfassender Vortrag, Soc. 113, 200 [1918]. — E. Tiede u. E. Domcke, B. 46, 4095 [1913]; hier die ältere Literatur.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 24, 210, 241 [1912]; A. J. Dempster, Phys. Rev. N. S. 8, 651 [1916]; William Duane u. Gerald L. Wendt, Phys. Rev. N. S. 10, 116 [1917]; Gerald L. Wendt u. Robert S. Landauer, Am. Soc. 42, 930 [1920].

3) W. Lenz, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 21, 632, 637 [1919].

4) F. S. Phillips, Proc. Roy. Soc. A. 89, 39 [1913]; J. Franck u. W. Grotrian, Ztschr. f. Phys. 4, 89; 6, 35 [1921].