

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 Stickstoff<sup>1)</sup>, den aktiven Wasserstoff<sup>2)</sup> und die 2-atomigen Moleküle von Quecksilber<sup>3)</sup> und Helium<sup>4)</sup> 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].

1919 im Wiener Radium-Institut in dieser Richtung ausgeführte Versuche ist bereits früher kurz berichtet worden<sup>1)</sup>).

Da die damaligen Experimente sämtlich bei Atmosphärendruck angestellt und trotz vielfacher Variation der übrigen Bedingungen ausnahmslos negativ verlaufen waren, gingen wir jetzt dazu über, den Druck im Entladungsgefäß zu verringern, und zwar hielten wir es mit Rücksicht auf die Verwandtschaft der beiden Aufgaben für zweckmäßig, den Bedingungen für die Bildung von aktivem Wasserstoff ziemlich genau zu folgen. Zunächst versuchten wir sogar, den aktiven Wasserstoff selber zur Synthese zu verwenden; dieser ist nach den Angaben seiner Entdecker imstande, sich beim Überleiten über Arsen oder Schwefel zu Arsenwasserstoff, resp. Schwefelwasserstoff zu verbinden; wir konnten dieses Resultat bestätigen, erhielten aber niemals ein positives Ergebnis beim Überleiten von aktivem Wasserstoff über Wismut-Pulver.

Wir haben die Versuche in der Weise ausgeführt, daß zwischen dem Entladungsgefäß und der Pumpe ein Röhrchen mit gepulvertem Wismut, ein Wattefilter und ein Rohr aus durchsichtigem Quarzglas sich befand, das an einer Stelle zur Rotglut erhitzt war; die übrige Apparatur war der von Wendt und Landauer angegebenen nachgebildet<sup>2)</sup>. Hierbei schied sich hinter der heißen Stelle der Quarzröhre kein Wismutspiegel ab. Erst nach Abschluß dieser Versuche wurde uns durch die Freundlichkeit von Hrn. Wendt auch die Arbeit von Duane und Wendt zugänglich, aus der zu ersehen ist, daß diese beiden Forscher bereits auf demselben Weg Wismutwasserstoff darzustellen versucht haben, mit dem einzigen Unterschied, daß sie statt des glühenden Quarzrohres ein mit leuchtender Flamme nur auf etwa 250° erhitztes Glasrohr verwendeten<sup>3)</sup>; sie gingen dabei von der Voraussetzung aus, daß der — damals noch nicht bekannte — Wismutwasserstoff außerordentlich zersetzlich sein müßte. Bei seiner in Wirklichkeit relativ großen Beständigkeit ist es aber sehr zweifelhaft, ob er sich beim Durchstreichen durch eine so schwach erhitzte Röhre durch Spiegelbildung zu erkennen gegeben hätte, so daß die Mitteilung unserer gleichfalls negativen Versuche nicht überflüssig sein dürfte.

Nachdem sich die reduzierende Wirkung des aktiven Wasserstoffs als zu schwach erwiesen hatte, um mit festem Wismut nachweisbare Mengen von Wismutwasserstoff zu geben, brachten wir Wismutstäbe als Elektroden direkt in der Entladungsröhre die die Form der bekannten Plückerschen hatte — unter, in der Annahme, daß dann ein Teil des Wismuts verdampfen und in diesem Zustand mit dem elektrisch angeregten Wasserstoff der innerhalb der Röhre ja nicht nur aus H<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>-Molekülen,

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 26, 452, 453 [1920].

<sup>2)</sup> Wendt u. Landauer, l. c. S. 934, Fig. 2.

<sup>3)</sup> Duane u. Wendt, l. c. S. 123.

sondern auch aus H-Atomen besteht — leichter reagieren würde. Tatsächlich gelang es uns bei dieser Anordnung, in dem aus der Entladungsröhre in langsamem Strom austretenden Wasserstoff Spuren von Wismutwasserstoff durch die Bildung von schwachen Wismutspiegeln, die auch durch Zwischenschaltung dichter Wattefilter nicht unterdrückt wurden, mit Bestimmtheit nachzuweisen. Noch etwas besser gingen die Versuche öfters bei Anwendung von Blei-Elektroden, und da bei diesem am schwersten darzustellenden Metallhydrid die Auffindung eines neuen Weges besonders erwünscht war, haben wir die weiteren Versuche meist mit Blei angestellt. Doch gelang es uns weder bei Wismut noch bei Blei, wägbare Spiegel zu erhalten, und viele scheinbar ganz gleich hergestellte Elektroden-Röhrchen versagten völlig.

Wir unternahmen nun eine systematische Untersuchung der Einflüsse, die für das Gelingen in Betracht kommen konnten. Anstelle des kompakten Metalles verwendeten wir geraspelttes oder durch verschiedene Reduktionsmittel pulverförmig gefälltes Blei, das, auf kurzen von unten in ein Plücker-Rohr eingeführten Platindrähten aufliegend, die Elektroden für die Entladung bildete. Das fein verteilte Blei schien, namentlich wenn durch Schütteln des Rohres beständig für Erneuerung seiner Oberfläche gesorgt wurde, etwas bessere Ausbeuten zu geben, als die Bleistäbe; als noch günstiger erwies sich aber — vielleicht nur, weil leichter durcheinander zu schütteln — das gröbere »gekörnte Blei«, wie es durch Eingießen von geschmolzenem Blei in Wasser erhalten wird. Immerhin blieben die Ausbeuten so gering, daß an eine Darstellung in größeren Mengen noch nicht gedacht werden konnte.

Wir versuchten nunmehr, durch Verbesserung der Form des Entladungsröhres die Bildung von Bleiwasserstoff zu begünstigen. Da wir schon bei anderer Gelegenheit die außerordentlich stark zersetzende Wirkung von Entladungen auf bereits gebildeten Bleiwasserstoff festgestellt hatten<sup>1)</sup>, mußte eine Anordnung getroffen werden, die das Hydrid nach seiner Entstehung so rasch wie möglich aus dem Bereich der Entladung entfernt. Wir wählten darum nach verschiedenen sich nicht bewährenden Formen die in Fig. 1 wiedergegebene.

Die eine Elektrode wird gebildet durch ein Messingrohr, das gleichzeitig zum Absaugen der Gase dient, und am oberen Ende durch einen Stopfen aus Kupferdrahtnetz lose verschlossen ist, um das Hindurchfallen

<sup>1</sup> B. 53, 1693, 1704 [1920].

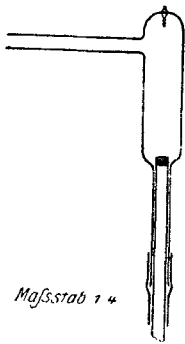


Fig. 1.

der Bleikörner, die darüber geschichtet werden, zu verhindern. Die andere Elektrode ist aus zwei getrennt eingeschmolzenen und dann miteinander verbundenen dünnen Platindrähten hergestellt, bei denen ein Springen der Röhre infolge Überhitzung viel seltener eintritt, als bei einem dicken Platindraht. Der Gasstrom tritt durch das seitliche Ansatzrohr ein und durch das Messingrohr aus, so daß der beim Auftreffen der Entladung auf die Bleikörner gebildete Bleiwasserstoff sofort vom Gasstrom in das Innere des Rohres geführt und so der elektrischen Feldwirkung entzogen wird. Die Verbindung des Messingrohres mit dem Glasrohr erfolgt durch einen Kautschukschlauch<sup>1)</sup>, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, die Röhren immer rasch zu entleeren und mit frischer Füllung zu versehen.

Auch nach dieser Verbesserung der Röhrenform glückte es uns nicht, gleichmäßig gute Resultate zu erhalten, obwohl die durchschnittliche Ausbeute deutlich stieg; die Schwankungen waren so beträchtlich, daß wir nicht umhin konnten, die Mitwirkung irgend eines unbekanntens Faktors als wesentlich anzusehen. Wir dachten vor allem an eine störende Beimengung im Wasserstoff oder Blei, aber je sorgfältiger wir die Reinigung der beiden Stoffe vornahmen, desto schlechter wurden die Ausbeuten, und als wir ganz reinen Wasserstoff, unter möglichst großen Vorsichtsmaßregeln gewonnenes Blei und eine von Hahnfett und Kautschuk-Verbindungen vollständig befreite, nur aus zusammengeschmolzenen Glasteilen bestehende Apparatur verwendeten, gelang es uns auch bei langem Funken, trotz mannigfacher Veränderung von Druck, Gasgeschwindigkeit und Stromstärke nicht mehr, auch nur die geringsten Spuren von Bleiwasserstoff im Quarzrohr nachzuweisen.

Die einzige Deutung, die übrig blieb, war daher, daß gerade eine Verunreinigung im Gas oder Blei als Katalysator die Vereinigung der beiden Stoffe befördert hatte. Es kann an dieser Stelle wohl auf den Fall des aktiven Stickstoffs hingewiesen werden, wo nach längerer Diskussion eine ähnliche Erkenntnis sich Bahn brach: die Bildung von aktivem Stickstoff findet nur bei Gegenwart geringer Beimengungen zum reinen Stickstoff statt, und zwar erwiesen sich als günstig Kohlenwasserstoffe Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Sauerstoff, Quecksilber, Schwefelwasserstoff usw.<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Am meisten hat sich uns das unter dem Namen »Transparentschlauch« käufliche Fabrikat bewährt, welches auch ein Arbeiten im Hochvakuum gestattet und viel leichter über die Glasröhren hinüberzuziehen ist, als der dicke »Vakuumschlauch«.

<sup>2)</sup> R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A. 91, 303 [1915].

Da Methan bei der Bildung von aktivem Stickstoff schon in sehr geringer Konzentration wirkt<sup>1)</sup>, wollten wir auch in unserem Fall zunächst seinen Einfluß untersuchen und mengten darum dem Wasserstoffstrom Spuren von Leuchtgas bei, dem alle anderen Bestandteile außer Wasserstoff, Methan und Stickstoff durch Reinigungsmittel möglichst entzogen waren. Gleich beim ersten Versuch erhielten wir so starke Spiegel im Quarzrohr, wie wir sie bei keiner Entladung vorher beobachtet hatten. Dasselbe Ergebnis konnten wir aber nicht nur durch Methan, sondern, soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, durch jede gasförmige Verbindung, die Kohlenwasserstoffreste enthält, erzielen. Es genügte z. B. in das Entladungsrohr kleine Stückchen von Kautschuk zu bringen; sowie diese warm genug geworden waren, um Gase abzugeben, änderte sich die Farbe der Entladung, und gleichzeitig traten starke Spiegel im Quarzrohr auf. Auch die Dämpfe von Äthylalkohol, Äthyläther, Glycerin, Petroläther, Paraffinöl und Papier wirkten, so daß wir nicht daran zweifeln, daß die schwachen positiven Ergebnisse, die wir mit Wasserstoff und Blei ohne willkürlichen Zusatz erzielt hatten, nur darauf zurückzuführen sind, daß die Kautschuk-Verbindungen unserer Apparate oder die Spuren von Fett oder dergl., die an dem Blei vorhanden waren, genügend Dämpfe für eine katalysierende Wirkung abgegeben hatten<sup>2)</sup>.

Wir versuchten auch eine Reihe von nichtorganischen Katalysatoren, darunter auch solche, die Strutt als ausreichend für die Bildung von aktivem Stickstoff erkannt hat, aber weder Quecksilber, noch Sauerstoff, Eisen, Jod, Schwefel, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Siliciumwasserstoff, Ammoniak, Arsenwasserstoff oder Antimonwasserstoff hatte eine merkliche Wirkung. Wir entschlossen uns darum, zunächst einmal die Bildung von Bleiwasserstoff und den verwandten Hydriden durch Glimmentladung bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen als Katalysatoren zu untersuchen. Die von uns verwendete Apparatur ist in Fig. 2 dargestellt.

Die Apparatur schließt rechts an eine Quarz-Stufenstrahlpumpe nach Volmer an, welche gestattet, innerhalb weniger Minuten das ganze Röhrensystem bis zum Hahn A auf Hochvakuum zu entleeren und genü-

<sup>1)</sup>  $\frac{1}{30000}$  der Stickstoffmenge hat bereits einen wahrnehmbaren Einfluß; s. R. J. Strutt, ebenda S. 309.

<sup>2)</sup> Auf Grund dieser Anschauung scheint es uns möglich, daß auch dem Glycerin im Bleikitt bei der Funkenelektrolyse (B. 53, 1693, 1706 [1920]) eine katalytische Bedeutung zukommt; wir haben bisher mit anderen bleihaltigen Kitten keine so guten Resultate erzielen können.

gend rasch arbeitet, um auch bei Einleiten eines mäßigen Wasserstoffstromes durch A — dessen Geschwindigkeit durch die Hahnstellung reguliert wird — ein Vakuum von rund 8 mm aufrecht zu erhalten<sup>1)</sup>. Der Druck wird im Manometer C abgelesen. Zum Fetten der Hähne benutzen wir eine Mischung von Bienenwachs, Lanolin und Vaseline, welche in beliebigem Härtegrad hergestellt werden kann und so wenig Gase abgibt, daß bei gut arbeitender Pumpe trotz der vielen Hähne immer leicht ein Druck von weniger als  $\frac{1}{1000}$  mm Hg erreicht werden konnte<sup>2)</sup>. Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und in üblicher Weise vollständig gereinigt und getrocknet. Durch B kann ein schwacher Strom von Methan-haltigem Wasserstoff dazu eingeleitet werden, wobei die Druckvermehrung 3 mm nicht übertreffen soll<sup>3)</sup>. Das Rohr D taucht in flüssige Luft und dient zur Entfernung letzter Spuren von Feuchtigkeit und schwer flüchtigen Gasen. E ist das bereits früher beschriebene Entladungrohr (s. Figur 1). Während des Funkens werden die Gase aus E mittels passender Hahnstellung durch  $U_1$  geleitet, welches in flüssige Luft taucht; die weiteren U-Rohre ( $U_2-U_4$ ) dienen der nachträglichen Fraktionierung. F ist eine nach oben kalibrierte enge Glasröhre, in der die Zersetzung der Gase durch einen elektrischen Ofen erfolgt. G ist ein in eine Palladium-Capillare<sup>4)</sup> auslaufendes seitliches Ansatzrohr, dessen Gebrauch später beschrieben wird. Bei H ist ein mit Hg gefüllter, an seinem anderen Ende ein Niveaugefäß tragender Kautschukschlauch angeschlossen. J stellt eine mittels Transparenzschläuchen mit der übrigen Apparatur verbundene Quarzröhre vor, die als Marshsche Röhre dient.

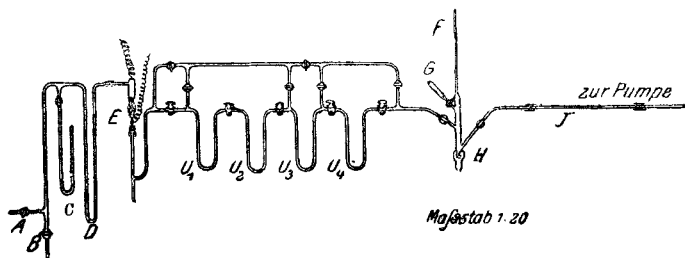


Fig. 2.

Als Katalysator verwendeten wir meist Leuchtgas, das folgende Absorptionsmittel — manche auf mehrere Gefäße verteilt — passiert hatte: konz. Schwefelsäure, alkalische Natriumhydrosulfit-Lösung, ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung, konz. Schwefelsäure, 50-proz. Kalilauge, Calciumchlorid, Phosphorpentoxyd; es war dadurch von den schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser praktisch völlig befreit und ganz geruchlos; beim Durchleiten durch das in flüssige Luft tauchende U-Rohr D schied sich niemals ein sichtbares Kondensat

<sup>1)</sup> Diese Pumpe, mit der wir monatelang ohne jede Störung arbeiteten, ist bezogen von der Firma Hanff & Buest, Berlin.

<sup>2)</sup> Die Empfehlung der Mischung Bienenwachs-Lanolin verdanken wir Hrn. Dr. Brendler, Hamburg.

<sup>3)</sup> Bei Drucken unter 6 mm und über 15 mm sinkt die Ausbeute stark.

<sup>4)</sup> Bezogen von Emil Gundelach, Gehlberg i. Thür.

ab<sup>1)</sup>. Bei einzelnen Versuchen verwendeten wir statt Leuchtgas kleine Stückchen Plantagen-Kautschuk aus Ceylon (Handelsbezeichnung: First Latex Crepe), die zusammen mit dem gekörnten Blei in das Entladungsrohr gebracht wurden<sup>2)</sup>.

Als Stromquelle für die Entladungen in E diente ein Funken-Induktor von 25 cm Schlagweite; wir betrieben ihn mit einem Primärstrom von 110 Volt und 5—5.5 Ampere bei 90 Unterbrechungen pro Sekunde (Rotierender Quecksilber-Unterbrecher). Kleinere Funken-Induktoren geben entsprechend schwächere Effekte.

Schon die ersten Versuche ließen uns erkennen, daß auch bei sparsamer Anwendung von Methan oder Isopren (aus dem Kautschuk, die durch die Entladung entstandenen Umwandlungs- und Kondensationsprodukte der Kohlenwasserstoffe ein sehr schwer zu trennendes Gemisch gaben, das gewichtsmäßig das gleichzeitig gebildete Bleiwasserstoffgas um ein Vielfaches übertraf; in dem in die flüssige Luft tauchenden Rohr U<sub>1</sub> befand sich ein weißes, am oberen Rand meist gelbliches Kondensat, aus dem sich durch Anwendung fraktionierter Destillation und Kondensation gasförmige, flüssige und feste Partien gewinnen ließen, aber ohne daß irgend eine scharfe Trennung möglich gewesen wäre; auch traten oft noch nachträgliche Umwandlungen, vermutlich Polymerisationen auf, welche zur Folge hatten, daß auch die gasförmigen Bestandteile bei neuerlichem Kondensieren zum Teil in feste, schwer flüchtige Stoffe übergingen<sup>3)</sup>. Dadurch, daß wir die in verschiedenen U-Rohren gesammelten Fraktionen mit Hilfe der in der Apparatur vorhandenen Zweigleitungen (s. Fig. 2) einzeln durch das erhitzte Quarzrohr leiteten, konnten wir feststellen, wo sich der Bleiwasserstoff angereichert hatte. Wir fanden, wie bei den allmählichen Übergängen von Fraktion zu Fraktion nicht anders zu erwarten, keine Konzentrierung in einer bestimmten Partie, sondern Verteilung über ein weites Temperaturgebiet.

---

<sup>1)</sup> Der Dampfdruck von Methan ist zu groß, als daß es im Wasserstoff-Strom bei rund 11 mm Druck durch flüssige Luft festgehalten werden könnte.

<sup>2)</sup> Für die freundliche Überlassung des Kautschuks sind wir Hrn. Direktor Dr. R. Koetschau, Hamburg-Kl. Grasbrook, zu bestem Dank verpflichtet.

<sup>3)</sup> Eine nähere Untersuchung der gebildeten Produkte ist bei den nur nach Milligrammen zählenden Mengen und der Unmöglichkeit einer Reindarstellung der Fraktionen schwierig und lag jedenfalls außerhalb des Rahmens unserer Arbeit. Über die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Acetylen durch elektrische Entladung, die mit dem bei uns vorliegenden Fall gewiß viel Gemeinsames hat, s. H. P. Kaufmann, Habilitationsschrift, Jena, 1916; dort auch ältere Literatur; vergl. ferner G. Poma (G. 51, II 58 [1921]; C. 1922, I 233).

Während also ohne willkürliche Beimengungen von Kohlenwasserstoffen die Ausbeuten zu gering waren, um eine chemische Analyse des Bleiwasserstoffs zu ermöglichen, sind zwar bei Anwesenheit von Methan oder Isopren die gebildeten Mengen von Bleiwasserstoff sehr viel größer, aber die Reindarstellung wird durch die gleichzeitig entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe außerordentlich erschwert. Sie wird wohl durch fortgesetzte Anwendung von Fraktionierungsverfahren zu erreichen sein, erfordert aber jedenfalls viel größere apparative Hilfsmittel, als uns zur Verfügung standen<sup>1)</sup>. Doch schien es uns möglich, die zunächst wichtigste Frage nach der formelmäßigen Zusammensetzung der neuen Hydride zu entscheiden, ohne vorher eine Trennung von den organischen Beimengungen zu bewerkstelligen, und wir versuchten darum eine Methode zur Analyse kleinster Mengen von Metallhydriden in Gegenwart eines undefinierten Gemisches von Kohlenwasserstoffen auszuarbeiten.

Vorversuche zeigten, daß beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe auf eine Temperatur, wie sie zur Zersetzung der Hydride nötig ist, je nach der mit den Entladungsverhältnissen in der Röhre schwankenden Zusammensetzung des Gemisches eine größere oder geringere Volumänderung — und zwar sowohl Ausdehnung wie Kontraktion — eintreten kann, so daß eine Beobachtung der Volumänderung bei der Zersetzung, wie sie in der Regel zur Analyse der Hydride verwendet wird, hier kein verwertbares Ergebnis liefern kann. Ebenso wenig konnte die Bestimmung des frei gewordenen Wasserstoffs in der üblichen Weise durch Beimengung von Sauerstoff und Explosion erfolgen, da auch hier ganz unregelmäßige Volumänderungen infolge chemischer Reaktion des Sauerstoffs mit den Kohlenwasserstoffen auftraten. Schließlich fanden wir einen Weg durch Verwendung einer Palladium-Capillare zum Aussaugen des Wasserstoffs unter gleichzeitiger Kondensation der Kohlenwasserstoffe durch flüssige Luft. Beim Kondensieren und Wiederauftauen ändert sich nämlich das Volumen der in Betracht kommenden flüchtigen Fraktionen nicht merklich, wie wir durch eigene Versuche feststellten, und der unkondensiert bleibende Wasserstoff läßt sich quantitativ durch die Palladium-Capillare entfernen, so daß also die nach Beseitigung der Kühlung gemessene Volumab-

---

<sup>1)</sup> vergl. z. B. die Apparatur, mit der A. Stock und seine Mitarbeiter ein anderes, sehr schwieriges Fraktionierungsproblem, die Reindarstellung der Borwasserstoffe, bewältigt haben; abgebildet B. 54 (A), 142 [1921].



nahme direkt die vorhanden gewesene Wasserstoffmenge angibt. Da ferner die Zersetzung des Metallhydrids so geleitet werden kann, daß das ausgeschiedene Metall nachträglich gewogen wird, gibt dieses Verfahren uns alle zur Berechnung der chemischen Formel notwendigen Daten.

Um uns von der Anwendbarkeit und Genauigkeit der Methode zu überzeugen, arbeiteten wir zunächst mit Antimonwasserstoff. Auch dieser bildet sich durch Glimmentladung nur dann in größeren Mengen, wenn Katalysatoren anwesend sind; es handelt sich hier also zweifellos um denselben Vorgang wie bei Blei oder Wismut, und wenn im Fall des Antimons die Bestätigung der Formel  $\text{SbH}_3$  gelang, konnte man nicht nur zum Analysierverfahren Zutrauen haben, sondern es war gleichzeitig auch bewiesen, daß die Kohlenwasserstoffe tatsächlich nur als Katalysatoren bei der Hydridbildung wirken, nicht aber zur Entstehung von flüchtigen Alkylverbindungen führen, — ein Einwand, der trotz der Unwahrscheinlichkeit, daß so kompliziert gebaute Verbindungen in der Entladungsbahn entstehen, nur durch das Experiment völlig widerlegt werden konnte. Wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, fanden wir die Formel  $\text{SbH}_3$  mit einer jeden Zweifel ausschließenden Genauigkeit bestätigt.

Kleine Stückchen Antimonmetall (5 g) wurden unter Zugabe von 0.14 g Plantagen-Kautschuk in schmalen Streifen während  $1\frac{1}{2}$  Stdn. der Entladung im Röhrchen E ausgesetzt; nach je  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde unterbrochen und der Kautschuk durch neue, frisch Gas abgebende Streifen ersetzt. Nach beendetem Funken wurden die Hähne links von  $U_1$  geschlossen und die ganze Apparatur evakuiert. Hierauf wurde durch eine Reihe von Operationen mit Bädern von verschiedenen stark gekühltem Pentan und flüssiger Luft, für die uns die bekannten Stockschen Arbeiten über Vakuum-Destillation vielfach Vorbild waren, der Antimonwasserstoff von der Hauptmenge der schwerer und leichter flüchtigen Bestandteile getrennt<sup>1)</sup>; auch dann machte aber das Volumen des Antimonwasserstoffs, wie die nachfolgende Analyse zeigte, erst 10% der Gase seiner Fraktion aus.

Diese Fraktion wurde im Hochvakuum in die Glasröhre F überführt, was am einfachsten in der folgenden Weise geschehen kann: Ein Papierfilter in Trichterform wird an der Spitze aufgeschnitten, über F geschoben und mit einem umgewickelten Zwirnsfaden befestigt; nach Befeuchten mit Wasser läßt sich dieser kleine Papierbecher mit flüssiger Luft füllen, deren Verbrauch trotz der relativ schnellen Verdunstung wegen der sehr kleinen Quantität, die zur Kühlung des Glasrohrs ausreicht, nur gering ist<sup>2)</sup>.

Durch Heben des an H angeschlossenen Niveaugefäßes mit Quecksilber wurden nunmehr die in die Röhre F überdestillierten Gase abge-

<sup>1</sup> Die näheren Angaben über Temperatur und Reihenfolge der Bäder sind in der Dissertation von M. Matthies (Hamburg, 1921) zu finden.

<sup>2</sup>) Dieses einfache und sehr empfehlenswerte Verfahren hat der eine von uns 1913 bei Frederick Soddy in Glasgow kennen gelernt.

schlossen und dann auftauen gelassen, worauf die Zersetzung des Antimonwasserstoffes mit Hilfe eines nur 4 cm langen über F geschobenen elektrischen Ofens vor sich ging. An dessen Stelle trat sodann ein langer Kühlmantel mit Eiswasser und bei dieser Temperatur wurde jetzt der Druck des Gasgemisches bei einem Volumen von 2 ccm bestimmt. Es folgte wieder Kondensation mit flüssiger Luft in F, wobei nur der bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffes entstandene Wasserstoff gasförmig blieb: dieser wurde durch Öffnen des Ansatzrohres G und Erhitzen der mit einem Quarzrohr vor den Flammgasen geschützten Palladium-Capillare auf dunkle Rotglut vollständig entfernt<sup>1)</sup> Die nächste Operation war die abermalige Druckmessung der noch vorhandenen Gase unter denselben Bedingungen wie früher; als Differenz zwischen beiden Messungen fanden wir 68,5 mm Hg. Jener Teil der Glasröhre F, auf dem sich der Antimonspiegel bei der Zersetzung niedergeschlagen hatte, wurde nun herausgeschnitten und vor und nach dem Lösen des Antimons gewogen; die Gewichts-differenz betrug 0,65 mg. Aus dem hiernach festgestellten Gewichtsverhältnis von  $1,62 \cdot 10^{-5}$  g Wasserstoff zu  $6,5 \cdot 10^{-4}$  g Antimon folgt, daß mit einem Atom Antimon 2,98 Atome H verbunden waren, also eine vorzügliche Bestätigung der Formel  $\text{SbH}_3$ . — Andere Analysen, die mit geringeren Antimonwasserstoff-Mengen ausgeführt wurden, gaben innerhalb der naturgemäß etwas größeren Versuchsfehler ebenfalls mit der Formel  $\text{SbH}_3$  gut stimmende Resultate.

Wir gingen nun daran, dasselbe Analysierverfahren auf den Bleiwasserstoff zu übertragen. Hier lagen die Verhältnisse aber insofern anders, als sich dieses Hydrid, entsprechend seiner geringeren Flüchtigkeit, in den später verdampfenden Fraktionen ansammelt, die offenbar zum Teil aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen; denn nach der Zersetzung des Bleiwasserstoffes, die unter guter Spiegelabscheidung vor sich ging, und Anbringen eines Kühlbades aus flüssiger Luft blieb zwar ein Teil des Gases unkondensiert, konnte aber durch die Palladium-Capillare nicht entfernt werden. Wahrscheinlich handelte es sich um Methan, das bei der Temperatur der flüssigen Luft noch einen merklichen Dampfdruck besitzt und dessen Entstehung bei der Einwirkung des primär aus dem Hydrid freiwerdenden Wasserstoffes nicht unver-

---

<sup>1)</sup> W. Ramsay (Phil. Mag. [5] 38, 206, 212 [1894] hat auf die theoretische Verwendbarkeit von Palladiumblechen zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts im Leuchtgas hingewiesen, aber keine brauchbaren Resultate erhalten. In der Röntgen-Technik sind Palladium-Capillaren meist nur zum »Regenerieren« der Röhren im Gebrauch, obwohl Villard bereits im Jahre 1898 auf die Möglichkeit hingewiesen hat, den Wasserstoff mit ihrer Hilfe auch zu entfernen (s. A. Rzewuski, Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgen-Strahlen 28, 253 [1921]), und gerade diese letztere Anwendungsmöglichkeit scheint uns für die Gasanalyse äußerst wertvoll.

ständig wäre<sup>1</sup>). Trotz vielfacher Versuche — Auffangen nur der leichtest flüchtigen von den Bleiwasserstoff enthaltenden Fraktionen, Anwendung einer möglichst niedrigen Zersetzungstemperatur usw. — ist es uns nicht gelungen, diese Schwierigkeit zu überwinden; es konnte nicht einmal qualitativ das Freiwerden von Wasserstoff mit Sicherheit konstatiert werden. Beim Wismut, dessen Hydrid jedenfalls einen ähnlich hohen Siedepunkt besitzt, mußte mit dem Auftreten desselben Hindernisses bei der Analyse gerechnet werden; dagegen konnte man erwarten, daß Zinnwasserstoff sich infolge seiner tieferen Stellung im periodischen System in denselben Fraktionen anreichern würde wie der Antimonwasserstoff, und hier ist uns, wie die nachstehend beschriebenen Analysen zeigen, nicht nur der qualitative Nachweis des Wasserstoffs, sondern auch eine Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung gelungen. Die Formel des Zinnwasserstoffgases ist danach  $\text{SnH}_4$ <sup>2</sup>).

Die Hauptschwierigkeit bei Zinn liegt in der, verglichen mit Blei oder Wismut, sehr geringen Ausbeute, an der wahrscheinlich der hohe Siedepunkt des Zinns die Schuld trägt<sup>3</sup>). Das in der Röhre F zur Analyse kommende Gasgemisch enthielt bei Analyse 1 nur 1%, bei Analyse 2 sogar nur wenig über  $\frac{1}{10}\%$  Zinnwasserstoff-Gas, und nur dank der Empfindlichkeit des hier entwickelten Verfahrens der Analyse mittels Palladium-Capillare und flüssiger Luft und bei Verwendung einer Mikrowage<sup>4</sup>) zur Spiegelwägung konnte die Untersuchung doch noch durchgeführt werden. Die erhaltenen Zahlen sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich<sup>5</sup>).

<sup>1</sup> vergl. z. B. die Angabe von A. Stock (loc. cit., S. 154) über  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , das beim Selbstzerfall so stark reduzierend wirkt, daß aus  $\text{Si}_2\text{H}_6$   $\text{SiH}_4$  sich bildet; ferner die Beobachtung von W. A. Bone u. H. F. Coward (Soc. 93, 1197 [1908]), daß Äthan, Äthylen usw. beim Zerfall, der rein thermisch allerdings erst bei  $800^\circ$  eintritt, unter Wasserstoff-Aufnahme Methan ergeben können.

<sup>2</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Nicht zu entscheiden ist auf Grund obiger Ergebnisse, ob dem  $\text{SnH}_4$  in sehr geringem Betrag noch andere flüchtige Zinnwasserstoff-Verbindungen beigemischt sind (vergl. die verschiedenen Silane). Da wir aber inzwischen fanden, daß schon beim Germaniumwasserstoff das Gas aus reinem  $\text{GeH}_4$  besteht, ist im Zinnwasserstoff die Anwesenheit anderer H-Verbindungen als  $\text{SnH}_4$  auch nur in minimalster Menge so gut wie ausgeschlossen. Über Germaniumwasserstoff wird demnächst näher berichtet werden.

<sup>3</sup> Auch bei der Funken-Elektrolyse zeigte sich diese Sonderstellung des Zinns; vergl. Z. El. Ch. 26, 452, 454 [1920].

<sup>4</sup> Bezogen von Paul Bunge, Hamburg. Diese Wage ist identisch mit der sog. mikrochemischen Wage von Kuhlmann (vergl. F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1917, S. 5 ff.).

<sup>5</sup> Über die Einzelheiten der Druckmessung und Wägung siehe die schon erwähnte Dissertation.

Nr. der Analyse	Volum des Gasgemisches in cem	Druckdifferenz in mm Hg	Gewicht des Zinnspiegels in g	Atomverhältnis Wasserstoff zu Zinn
1	1.98	14.5	$1.0 \cdot 10^{-4}$	4.04
2	3.00	3.0	$3.3 \cdot 10^{-5}$	3.82

Wir haben nur jene beiden Analysen als einwandfrei angesehen, bei denen praktisch die Gesamtmenge des unkondensiert bleibenden Gases durch die Palladium-Capillare entfernt wurde, also ebenso reiner Wasserstoff vorlag, wie bei den Antimon-Versuchen. Infolge nicht ganz gelungener Fraktionierung kann es nämlich auch beim Zinnwasserstoff vorkommen, daß — wie regelmäßig beim höher siedenden Bleiwasserstoff — Kohlenwasserstoffe beigemengt bleiben, die Wasserstoff verschlucken und an seiner Stelle Methan entstehen lassen, was sich durch Erscheinen eines größeren oder geringeren, nicht durch die Palladium-Capillare zu entfernenden Gasrestes kundgibt. Daß wir trotz der nicht geringen experimentellen Schwierigkeiten gerade bei den beiden reinen Wasserstoff liefernden Versuchen gute Übereinstimmung im Verhältnis Wasserstoff zu Zinn — bei verschiedenen absoluten Mengen — fanden, spricht für die Richtigkeit der ja auch beim Antimon bewährten Analysenmethode. Die Genauigkeit der Werte ist wegen der sehr geringen Ausbeuten an Zinnwasserstoff-Gas, mit denen wir zu arbeiten gezwungen waren, weniger gut, doch genügen sie zum experimentellen Beweis der Formel  $\text{SnH}_4$ .

Zinnwasserstoff ist demnach das erste der neu aufgefundenen gasförmigen Metallhydride, bei dem sein Charakter als Wasserstoff-Verbindung nicht nur auf indirektem Wege erschlossen, sondern durch eine mikrochemische Analyse qualitativ und quantitativ bewiesen worden ist. Nach dem Vorliegen der beiden bei Antimon und Zinn durchgeführten Untersuchungen dürfte aber wohl kein Zweifel möglich sein, daß auch in den übrigen Fällen, wo durch Glimmenladung im Wasserstoffstrom unter Zufügung von Kohlenwasserstoffen metallhaltige Gase entstehen, sich auf diesem neuen und auch theoretisch nicht uninteressanten Weg die Hydride gebildet haben.

Bei Tellur, das sehr gute Ausbeuten gibt, haben wir übrigens auch eine qualitative Analyse durchgeführt und dabei die Beobachtung gemacht, daß jener Teil des Hydrids, der sich beim Auftauen zersetzt, ganz reinen Wasserstoff liefert, während der erst durch Anwendung des elektrischen Ofens zersetzte Bruchteil neben Wasserstoff auch ein anderes durch flüssige Luft ebenfalls unkondensierbares, aber durch Palladium nicht diffundierendes Gas entstehen läßt; da es sehr unwahrscheinlich ist, daß in derselben Fraktion neben dem Hydrid auch noch die wesentlich schwerer flüchtige Alkylverbindung vorhanden war, spricht auch diese Beobachtung zu Gunsten unserer Auffassung, daß die Entstehung des

zweiten unkondensierbaren Gases (vermutlich Methan) auf eine sekundäre, durch die hohe Temperatur begünstigte Umsetzung zwischen dem in Freiheit gesetzten Wasserstoff und den Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist<sup>1)</sup>. Dies läßt auch die Hoffnung nicht unbegründet erscheinen, daß es gelingen wird, das Eintreten dieser sekundären Reaktion, etwa durch vorbeugende Hydrierung des ganzen Gasgemisches, zu verhindern und dann auch bei Blei und Wismut eine Analyse durchzuführen. Vielleicht läßt sich die Schwierigkeit aber auch durch Auffindung eines geeigneteren Katalysators umgehen.

Es war von praktischem und theoretischem Interesse zu sehen, ob alle Metalle und metallähnlichen Elemente, die gasförmige Hydride besitzen, sich bei dem geschilderten Verfahren mit Wasserstoff vereinigen. Tatsächlich konnten wir die Entstehung gasförmiger Verbindungen außer bei den schon erwähnten Elementen Blei, Wismut, Zinn, Antimon und Tellur auch bei Germanium, Arsen und Selen beobachten, während Aluminium, Zink und Quecksilber bei genau gleicher Behandlung — Glimmentladung in methan-haltigem Wasserstoff — nicht die geringsten Spiegel im Quarzrohr entstehen ließen. Da die zuletzt genannten drei Metalle, ebenso wie die anderen, gasförmige Alkylverbindungen geben, aber, soweit bekannt, keine gasförmigen Hydride, sehen wir in diesen Versuchen einen neuen, wenn auch indirekten, Beweis dafür, daß bei unserem Verfahren die Hydride und nicht etwa metallorganische Verbindungen entstehen<sup>2)</sup>. Da das Verfahren bisher bei keinem Metall oder metallähnlichen Element, welches gasförmige Hydride zu geben vermag, versagt hat, kann es wohl als allgemeine Prüfungsmethode auf diese Fähigkeit gelten, wozu es sich besonders deswegen gut eignet, weil bei ihm die zu untersuchenden Elemente identischen Bedingungen ausgesetzt werden, während bei Experimenten mit Legierungen oder Lösungen

1) Durch Zersetzung von Tellurdimethyl oder Bleitetramethyl müßte sich übrigens auch das leicht kondensierbare Athan und nicht Methan bilden, dessen Entstehung aus den Kohlenwasserstoffen bei 300—400° ohne die Annahme der Mitwirkung eines zersetzten Hydrids kaum vorzustellen ist.

2) Da speziell Quecksilberdimethyl nicht zersetzlicher ist als Bleitetramethyl, zu seiner Bildung aber weniger Alkylgruppen fordert, müßte es leichter entstehen als dieses; wir haben uns aber überzeugt, daß nach längerem, ergebnislosem Funken von Quecksilber der Zusatz einer nur kleinen Menge Blei zum Quecksilber sofort das Auftreten eines Bleispiegels im Quarzrohr zur Folge hat. — Daß, wie zu erwarten, metallorganische Verbindungen genau so wie die Hydride in der Marsh'schen Röhre Spiegel geben, haben wir bei Bleitetramethyl und Zinkdiäthyl eigens festgestellt.

die Vergleichbarkeit der Fälle infolge des verschiedenartigen chemischen Verhaltens der zu prüfenden Stoffe viel weniger gut ist. Wir beabsichtigen, bei allen jenen Elementen, bei welchen eventuell noch die Existenz gasförmiger Hydride in Betracht kommen kann, die Prüfung vorzunehmen; schon hier kann erwähnt werden, daß sie bei Titan negativ ausgefallen ist<sup>1)</sup>.

Da die in der Quarzröhre entstehenden Metallspiegel durch chemische Reaktionen rasch und leicht zu identifizieren sind, konnten wir daran denken, das geschilderte Verfahren in entsprechender weitgehender Vereinfachung zum analytischen Nachweis jener Elemente zu verwenden, die gasförmige Hydride bilden; ein Vorzug ist der nur Bruchteile von Milligrammen betragende Materialverbrauch. Es ist uns z. B. möglich gewesen, aus kleinen Stückchen Argyrodit im Lauf weniger Minuten charakteristisch gefärbte Spiegel von Germanium zu erhalten, dessen chemischer Nachweis bekanntlich bei so geringen Mengen nicht leicht ist<sup>2)</sup>.

Auf andere Verwendungsmöglichkeiten des Verfahrens soll erst später eingegangen werden. Eine Diskussion der katalytischen Wirkung der Kohlenwasserstoffe von einem mehr theoretischen Standpunkt aus findet sich in der Zeitschr. phys. Chem. **100** [1922].

---

<sup>1)</sup> Albert Klauber (Z. a. Ch. **117**, 243 [1921]) und Maurice Billy (A. ch. [9] **16**, 5, 18 [1921]) glauben an die Existenz eines gasförmigen Titanwasserstoffs. Da das negative Ergebnis unserer Versuche mit Glimmentladung möglicherweise durch den außerordentlich hohen Siedepunkt des Titans bedingt sein konnte, haben wir auch die Angaben von Klauber über die Darstellung von Titanwasserstoff durch Funken-  
elektrolyse nachgeprüft, ohne sie bestätigen zu können. Auch die bisherigen Beobachtungen von Billy können nicht als Beweis für ein gasförmiges Hydrid angesehen werden, und vor Erscheinen seiner ausführlicheren Mitteilung braucht diese Verbindung bei theoretischen Überlegungen wohl noch keine Berücksichtigung zu finden.

<sup>2)</sup> Das Absetzen des Spiegels in den Marshschen Röhren ist ein recht komplizierter Vorgang, für den nicht nur thermische Daten der Spiegelsubstanz, sondern auch die Beschaffenheit der Röhre von Einfluß ist; speziell in Quarzröhren fanden wir öfter Stellen, an denen sich ohne Vorbehandlung überhaupt kein Spiegel absetzte, was zu Irrtümern Anlaß geben kann. Eine nähere Besprechung der Erscheinung, die uns auch für das Verständnis der normalen Ausbildungsform der Spiegel schwerflüchtiger Stoffe wichtig scheint — an der heißen Rohrstelle kann kein Absetzen erfolgen, auch wenn der Stoff bereits unterhalb seines Siedepunkts ist — würde hier zu weit führen.

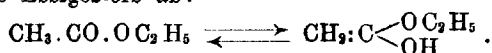
Die Anschaffung der für die vorliegende Untersuchung notwendigen Spezialapparate, namentlich der Quecksilber-Stufenstrahlpumpe und der Mikrowage, wurde durch die beiden mir von der van't Hoff-Stiftung und von der Jagor-Stiftung gewährten Unterstützungen ermöglicht, für die ich meinen aufrichtigsten Dank aussprechen möchte. Dem Direktor des Chemischen Staats-Laboratoriums, Prof. P. Rabe, und dem Direktor des Physikalischen Staats-Laboratoriums, Prof. P. P. Koch, die uns die Hilfsmittel ihrer Institute bereitwilligst zur Verfügung stellten, sei gleichfalls an dieser Stelle herzlich gedankt. Fritz Paneth.

**101. Helmut Scheibler und Heinrich Ziegner: Über die Synthese von Vinylidenglykol-diäthyläther (Keten-acetal), ein Beitrag zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes der Acetessigester-Synthese. II. Mitteilung: Über die Metallverbindungen der Enolformen von Carbonylverbindungen und ihre Verwendung zu Synthesen.**

[Aus d. Organ. Laborator. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Vorgetr. in der Sitzung am 16. Januar 1922; eingeg. am 21. Januar 1922.)

Vor zwei Jahren habe ich gemeinsam mit J. Voß<sup>1)</sup> über die Darstellung der Metallverbindungen von Fettsäure-estern berichtet. Wie damals gezeigt wurde, gelingt es besonders leicht bei Verwendung von metallischem Kalium den in absol. Äther gelösten Essigester in seine Metallverbindung überzuführen. Durch verschiedene Umsetzungen mit Halogenacylverbindungen konnte für diesen die Konstitutionsformel  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{O C}_2\text{H}_5)\cdot\text{OK}$  sichergestellt werden, er leitet sich also von einer tautomeren Enolform des Essigesters ab:



Es wurde damals auch bereits darauf hingewiesen, daß der Kalium-Essigester außer mit Halogenacylen auch leicht mit Halogenalkylen unter Abspaltung von Halogenkalium reagiert, ferner daß Carbonylverbindungen, insbesondere Carbonsäure-ester, mit Kalium-Essigester unter Bildung von Kondensationsprodukten reagieren. So war auch bereits kurz erwähnt worden, daß die ätherische Lösung von Kalium-Essigester beim Versetzen mit Essigester Acetessigester liefert.

Seit der Entdeckung der Acetessigester-Synthese durch Geuther im Jahre 1863 haben sich eine Reihe von Forschern damit befaßt, die experimentellen Bedingungen bei der Kondensation des Essigesters in der verschiedensten Weise abzuändern, um so den Reaktionsverlauf zu beeinflussen und um insbesondere die Ausbeute an Acetessigester möglichst zu steigern. Doch immer ist man wieder zu der ur-

<sup>1)</sup> H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 388 [1920].