

**369. Fritz Paneth, Wilhelm Haken und Eugen Rabinowitsch:  
Über die Reindarstellung und Eigenschaften des Zinnwasserstoffs.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. August 1924.)

**1. Apparatur zur Darstellung größerer Mengen von Zinnwasserstoff.**

Nach der Ausarbeitung der oben beschriebenen vorteilhaftesten Methode zur Gewinnung des Zinnwasserstoffs wurde die Reindarstellung dieses Hydrids in Angriff genommen.

Zu diesem Zweck wurden 8 Elektrolysierzellen zu einer Apparatur vereinigt. Sie wurden in 2 Reihen zu je 4 Zellen in Wannen aus Zinkblech angeordnet; Fig. 1 zeigt die eine Hälfte dieser „Entwicklungsapparatur“. Als Zellen dienen Krystallisierschalen D (5 cm hoch, 13 cm Durchmesser); die kleinen porösen Tonzellen E (7 cm hoch, 4,5 cm Durchmesser) umgeben die Anoden und verhindern das Eindringen der anodischen Flüssigkeit in den Kathodenraum sowie die Verunreinigung des Elektrolyts durch den anodischen Superoxydschlamm. Anoden und Kathoden bestehen aus Blei; als Anoden werden runde Bleistäbe von 40—50 cm Länge benutzt; die Form der Kathoden ist dieselbe wie in der voranstehenden Abhandlung beschrieben<sup>1)</sup>. Das Glockensystem F dient zur

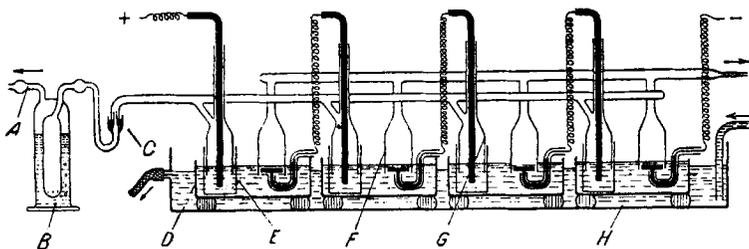


Fig. 1.

Ableitung des kathodisch entwickelten, zinnwasserstoff-haltigen Wasserstoffs, das System G zur Ableitung der anodischen ozon-haltigen Gase, was sich wegen ihrer unangenehmen schleimhaut-reizenden Wirkung als notwendig erwies. Da die Anoden bei hohen Stromdichten ziemlich schnell zerfallen, müssen sie von Zeit zu Zeit tiefer in den Elektrolyt hineingeschoben werden; von A wird mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt, wodurch ein luftdichtes Einpassen der Anoden überflüssig wird. Die anodischen Gase werden durch das Absorptionsgefäß B, das mit  $\text{FeSO}_4$ -Lösung gefüllt ist, in die Pumpe abgesaugt; C ist eine Quecksilberdichtung (Gummiverbindungen dürfen wegen der zerstörenden Ozonwirkung nicht gebraucht werden). Die Zinkblechwanne H wird von kaltem Wasser durchflossen.

Alle Teile der Apparatur sind einzeln auswechselbar; insbesondere können die Kathoden leicht ersetzt werden, ohne daß Luft unter die Glocken kommt, was eine erneute Ausspülung der Apparatur mit Wasserstoff notwendig machen würde. Die Anoden, Kathoden und Glocken werden mit Holzklammern befestigt; Metalle, besonders Kupfer, müssen in der Nähe der Elektrolysierzellen nach Möglichkeit vermieden werden. Alle 8 Elektrolysierzellen sind — wie für 4 Zellen bereits aus der Fig. 1 ersichtlich — hintereinander geschaltet und über einen regulierbaren Widerstand mit einem 220-Volt-Anschluß verbunden.

<sup>1)</sup> Dort ist auch Näheres über die Art der Herstellung der Elektroden angegeben.

Die kathodischen Gase passieren zuerst eine Wasserfalle, dann 2 mit Glasperlen gefüllte und mit alkalischer Bleiacetat-Lösung<sup>2)</sup> besetzte Absorptionstürme. Von der Benutzung irgendwelcher Trockenmittel ( $\text{CaCl}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) wurde bei den letzten Versuchen Abstand genommen (s. S. 1901); die Trocknung geschah durch Ausfrieren des Wassers in zwei mit Kohlensäure-Aceton auf  $-80^\circ$  oder mit Pentan auf  $-100^\circ$  gekühlten U-Röhren. In drei weiteren U-Röhren wurde der Zinnwasserstoff durch flüssige Luft kondensiert. Besondere Rücksicht mußte auf Luftausschluß genommen werden, denn bei der geringen Ausbeute an Hydrid können Spuren der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Laboratoriumsluft den Prozentgehalt des Kondensats an Zinnwasserstoff stark beeinträchtigen; die mit flüssiger Luft gekühlten Kondensationsgefäße müssen daher immer vor der Abstellung des Wasserstoff-Stroms oder der Unterbrechung der Elektrolyse abgesperrt werden. Die Kondensationsapparatur ist von den Absorptionstürmen ab verschmolzen, um auch einer Gefahr des Hineindiffundierens von Kohlensäure durch Schlauchverbindungen während der Wochen dauernden Kondensation vorzubeugen.

Die beschriebene 8-Zellen-Apparatur lieferte bei 15 Amp. Stromstärke pro Stunde 50 l Wasserstoff, enthaltend 12 ccm in flüssiger Luft kondensierbarer Gase ( $\text{H}_2\text{O}$  nicht mitgerechnet). Meist wurde aber mit rd. 10 Amp. gearbeitet, wobei pro Stunde 30–35 l Wasserstoff und 6 ccm kondensierbare Gase entstanden; letztere enthielten vor Anwendung alkalischer Absorptionsmittel ca. 30% Zinnwasserstoff<sup>3)</sup>. Nach Waschen mit alkalischer Bleiacetat-Lösung stieg der Prozentgehalt auf 75%; bei besonders sorgfältigem Luftausschluß und einer kurzen Fraktionierung, die zweckmäßig schon bei der Überführung des Kondensats in ein Sammelgefäß ausgeführt wurde, konnte der Gehalt an Zinnwasserstoff bis 88%, manchmal sogar bis 92% gesteigert werden. In 8 Stdn. vermochte die Apparatur durchschnittlich 13 ccm eines solchen ca. 90-proz. Gases zu liefern; durch 7–10-tägige Elektrolyse können daher ausreichende Mengen zur Untersuchung und Reindarstellung hergestellt werden.

## 2. Reinigung des Zinnwasserstoffs.

Tab. I zeigt den Gang von 3 Ausführungen der Reindarstellung des Zinnwasserstoffs; wie ersichtlich wurde die erste Fraktionierung mit einem Ausgangsmaterial von wesentlich geringerem Gehalt begonnen als die zweite und dritte.

Tabelle I.

Nr. der Fraktionierung	Bedingungen	Dauer d. Elektr. in Stdn.	Gesamtausbeute		Ausbeute $\text{SnH}_4$ pro Zelle und Stunde	Reinste Fraktion	
			ccm	% $\text{SnH}_4$	ccm	Menge ccm	Gehalt %
I	12 Amp., keine Wasserkühlung, 2 Türme mit $\text{CaCl}_2$ . . . .	52	50	60	0.07	12	98 <sup>4)</sup>
II	10 Amp., Wasserkühlung, Luftausschluß, kein $\text{CaCl}_2$ . . . .	103	90	85	0.09	9	100
III	wie II . . . .	35	50	82	0.15	4	99

<sup>2)</sup> 1 Teil einer gesättigten Lösung von Bleiacetat in 10-proz. Natronlauge + weitere 2 Teile 10-proz. Natronlauge.

<sup>3)</sup> aus der Wägung der in Kontrollröhrchen erzeugten Spiegel berechnet.

<sup>4)</sup> nach 27-maliger Fraktionierung.

Der Vergleich der in Tab. 1 enthaltenen Ausbeuteziffern mit den früher (S. 1880) mitgeteilten Ergebnissen der Spiegelwägungen zeigt, daß die Kondensation und Wiederverflüchtigung des Zinnwasserstoffs mit einem Verlust von 50–60% verbunden war; dies rührt offenbar davon her, daß bei längerer Elektrolyse ein Teil des Zinnwasserstoffs unkondensiert hindurchstreicht und ein anderer sich in den Kondensationsröhren mit den organischen Beimengungen, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffen, unter Bildung brauner Produkte zersetzt. Bei kurzer Elektrolysendauer ist es aber wiederholt gelungen, die „volle“ Ausbeute von 1.5–2 mg, entsprechend ca. 0.25 ccm pro Zelle und Stunde, zu kondensieren und wieder zu gewinnen.

Von der täglichen Ausbeute wurde jedesmal eine kleine Probe entnommen, ins Analysenrohr (s. weiter unten) übergeführt und der Prozentgehalt an Zinnwasserstoff bestimmt. Nachdem im Sammelrohr genügende Mengen Hydrid vorhanden waren, wurde zur Fraktionierung geschritten.

Diese geschah in einer der bekannten Stockschen Vakuum-Apparatur<sup>5)</sup> nachgebildeten Anordnung, im höchsten mit einer Quecksilberdampfstrahl-Pumpe erreichbaren Vakuum. Zur Fraktionierung dienten U-Röhren, welche zum Unterschied von den von Stock angegebenen ganz klein gewählt, dafür aber oben mit einem angeschmolzenen Kolben von 150 ccm Inhalt zur Aufnahme größerer Gasmengen während des Wiederverdampfens versehen waren. Die Anwendung solcher engen U-Röhren hatte den Vorteil, daß man Dewar-Flaschen mit verjüngtem Hals benutzen konnte, was eine bedeutende Ersparnis an flüssiger Luft bedeutete; außerdem wurde dadurch das Umrühren in sehr kalten und zähen Kühlbädern erleichtert. Ein jedes U-Rohr wurde außerdem noch mit einem Ansatzrohr versehen und je drei solcher Röhren so nebeneinander angeordnet, daß über sie zusammen eine einzige Dewar-Flasche geschoben werden konnte; auf diese Weise war es möglich, die Fraktionierungsröhren auch als Aufbewahrungsgefäße zu benutzen und drei Fraktionen gleichzeitig mit Hilfe eines einzigen Gefäßes mit flüssiger Luft kondensiert zu halten.

Es wurden die beiden auch von Stock empfohlenen Methoden der fraktionierten Destillation und der fraktionierten Kondensation angewendet. Obwohl das Ausgangsmaterial bei Versuch II und III nur mehr rund 15% Beimengungen enthielt, war die Reindarstellung noch mit einigen Schwierigkeiten verbunden; denn es handelte sich um eine ganze Reihe von Verbindungen, deren Dampfdrucke zu beiden Seiten des Dampfdruckes des Zinnwasserstoffs, und zwar ihm ziemlich nahe lagen. Ihre chemische Natur konnten wir bei den sehr geringen Mengen nicht völlig aufklären. Es kommen neben  $\text{SnH}_4$  (Sdp.  $-52^\circ$ ) in Betracht: Propan<sup>6)</sup> (Sdp.  $-45^\circ$ ),  $\text{AsH}_3$  (Sdp.  $-55^\circ$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  (Sdp.  $-62^\circ$ ),  $\text{CO}_2$  (Sdp.  $-79^\circ$ ), sowie Äthan (Sdp.  $-93^\circ$ ) und andere leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe.

Es wurde zuerst eine wiederholte fraktionierte Kondensation angewendet, wobei das Verdampfungsbad eine Temperatur von ca.  $-140^\circ$  und das Gasgemisch einen Dampfdruck von 0.5 mm hatte; die Kondensationsgefäße wurden meistens auf den Temperaturen  $-140^\circ$ ,  $-150^\circ$  bis  $-155^\circ$  und der der flüssigen Luft gehalten; eine solche Frak-

<sup>5)</sup> Über die Stocksche Vakuum-Apparatur siehe B. 47, 154 [1914], 50, 989 [1917], 51, 983 [1918], 53, 751 [1920] sowie die Zusammenfassung B. 54, A 142 [1921]. Bei der relativ hohen Beständigkeit des Zinnwasserstoffs ist es übrigens zweifellos möglich, auch in einer Apparatur mit gut eingeschliffenen gefetteten Hähnen statt der Stockschen Quecksilber-Ventile eine Fraktionierung des Zinnwasserstoffs vorzunehmen.

<sup>6)</sup> Die Anwesenheit von Propan in schwerer flüchtigen Fraktionen wurde durch Tensionsmessungen bestätigt; über seine Bildung bei der Elektrolyse von Ketonen usw. vergl. J. Tafel, Z. El. Ch. 17, 972 [1911].

tionierung dauerte 10—40 Min. Dadurch wurden niedrigprozentige Fraktionen von oben und unten abgetrennt. Das so erhaltene ca. 96-proz. Gemisch ging nun auch bei wiederholter Fraktionierung innerhalb 2—3<sup>o</sup> ohne weitere Trennung der Bestandteile über; zu seiner weiteren Zerlegung wurde eine sehr langsame fraktionierte Destillation angewendet, indem das Gemisch unter ständigem Schütteln aus einem Bad von —155° in flüssige Luft überdestilliert und die Fraktionen einzeln aufgefangen wurden. Der Dampfdruck des Gemisches im Verdampfungsbad war bei —155° kaum merkbar; jede Destillation dauerte dementsprechend schon für 0.08 g Substanz (= ca. 15 ccm) 6—10 Stdn.

Auf diese Weise wurden die in Tabelle 1 verzeichneten „reinsten Fraktionen“ erhalten, von denen nur die 9 ccm der Endfraktion des Versuchs II nach den Ergebnissen der Schlußanalysen als reiner Zinnwasserstoff angesprochen werden konnten; diese Fraktion hat denn auch zur Bestimmung der physikalischen Konstanten gedient.

Die empfindlichste Prüfung auf Reinheit des Hydrids besteht darin, daß nach der Zersetzung einer Probe im Analysenrohr reiner Wasserstoff entsteht und keine in flüssiger Luft kondensierbaren Gase zurückbleiben. Man füllt nach der Zersetzung noch einmal flüssige Luft in das kleine Kühlrohr C (s. w. u.), saugt den Wasserstoff weg, stellt das Quecksilber im Analysenrohr genau auf die Marke ein und läßt dann verdampfen; die geringsten Beimengungen lassen sich durch Bewegung des Quecksilbermeniscus erkennen. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß das Endprodukt des Versuches II jedenfalls nicht über 0.3 % Beimengungen und wahrscheinlich noch weniger enthielt.

Daß das durch flüssige Luft nicht kondensierbare Gas tatsächlich reiner Wasserstoff war, wurde gelegentlich durch Ausströmlenlassen durch eine erhitzte Palladium-Capillare bewiesen<sup>6a)</sup>.

### 3. Eigenschaften des Zinnwasserstoffs.

#### a) Stöchiometrische Zusammensetzung des Zinnwasserstoffs.

Die Analysen des Zinnwasserstoffs wurden in einer an die Vakuum-Apparatur angeschmolzenen Glasröhre B ausgeführt, die, wie aus Fig. 2 ersichtlich, durch einen Schlauch mit einem — auf Schienen von 3 m Höhe einstellbaren — Quecksilber-Niveaugefäß verbunden war. Die zur Analyse bestimmte Probe wurde in B hineingebracht, indem auf die Röhre ein befeuchteter Kork oder Kautschukstopfen D und darauf ein kurzes Kühlrohr C aufgesetzt, das Kühlrohr mit flüssiger Luft gefüllt und das in B hineinkondensierte Gas durch Heben des Niveaugefäßes mit Quecksilber abgesperrt wurde. Sodann wurde der Zinnwasserstoff im oberen Ende von B mit einer leuchtenden Flamme oder mit einem kleinen elektrischen Ofen vorsichtig zersetzt. Im

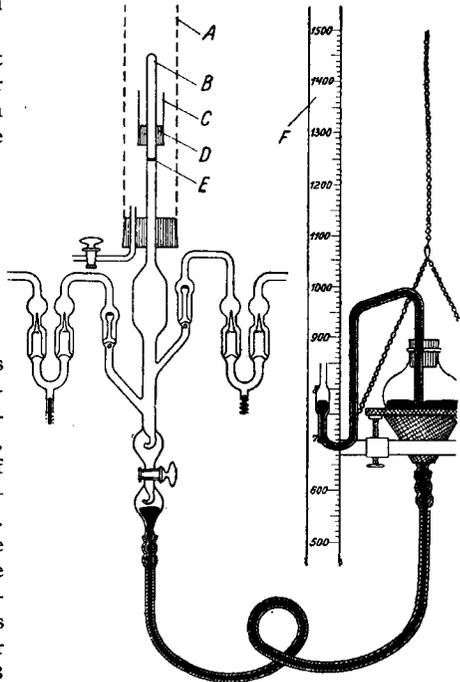


Fig. 2.

<sup>6a)</sup> vergl. B. 55, 775, 782 [1922].

Laufe jeder Analyse wurden vier Ablesungen auf der Skala F vorgenommen, wobei das Quecksilber in B immer genau auf die Marke E eingestellt wurde:

$P_0$  = Stand des Quecksilbers bei Vakuum („Nullpunkt“, dessen Lage natürlich vom augenblicklichen Atmosphärendruck abhängt).

$P_1$  = Stand nach dem Auftauen des in B kondensierten Gases.

$P_2$  = Stand nach der Zersetzung des Hydrids.

$P_3$  = Stand nach dem Aussaugen des bei der Zersetzung entstandenen Wasserstoffes.

Während des Aussaugens wird der Kork D mit dem Kühlrohr C wieder aufgesetzt und die unzersetzt gebliebenen Begleitgase durch flüssige Luft kondensiert und so in B zurückgehalten. Die Messungen  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  werden immer bei  $0^\circ$  ausgeführt, zu welchem Zweck über B ein größeres Kühlrohr A mit Eiswasser geschoben wird.

Nach der letzten Messung wird das Glasrohr B abgeschnitten, gewogen, der bei der Zersetzung entstandene Zinnspiegel aufgelöst und sein Gewicht  $g$  durch Zurückwägung des Röhrchens bestimmt.

Aus den Analysendaten  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  und  $g$  kann berechnet werden:

1. Die Anzahl ( $x$ ) der H-Atome im Molekül des Hydrids, nach der Formel (I)?):

$$x = 2 \cdot \frac{P_2 - P_3}{P_1 - P_3}$$

(bei 4 H-Atomen im Molekül muß, wie leicht zu ersehen,  $P_2 - P_3 = 2(P_2 - P_1) = 2(P_1 - P_3)$  sein; die „Abnahme“ nach dem Aussaugen muß gleich der „Zunahme“ beim Zersetzen sein).

2. Das Atomverhältnis Zinn ( $y$ ): Wasserstoff ( $x$ ) nach der Formel (II):

$$y : x = \frac{g \cdot 760 \cdot 1.008}{a \cdot (P_2 - P_3) \cdot 118.7 \cdot 9 \cdot 10^{-5}}$$

wo  $a$  das — vor dem Anschmelzen an die Apparatur durch Auswägen bestimmte — Volumen des Rohres B bis zur Marke E darstellt. 1.008 ist das Atomgewicht des Wasserstoffes; 118.7 das des Zinns;  $9 \cdot 10^{-5}$  das Gewicht von 1 ccm Wasserstoff unter Normalbedingungen.

Folgende Tabellen 2 und 3 enthalten Analysen von einigen Gas-Proben mit verschiedenem Zinnwasserstoff-Gehalt.

Tabelle 2.  
Anzahl der H-Atome im Molekül des Zinnwasserstoffes.

Bezeichnung des Versuchs	Gehalt an $\text{SnH}_4$ %	Zahl der H-Atome (nach Formel I)
I. 2	14	4.0
„ 3	24	4.0
„ 6	26	3.9
„ 12	36	3.9
„ 16	46	4.06
„ 125	75	4.00
„ 126	80	4.01
„ 127a	39	4.00
„ 127b	57	4.00
II. 24	85	4.00
„ 27	92	3.9
Schluß-Analyse I	98	4.00
„ II	98	4.06
„ III	100	4.01
„ V	99	4.02

?) vergl. F. Paneth u. E. Schmidt-Hebbel, B. 55, 2615, 2620 [1922].

Wie aus den Zahlen der Tabelle 2 ersichtlich, enthält das Molekül des Zinnhydrids 4 Atome H. Die in der Tabelle enthaltenen Daten stellen nur einen geringen Bruchteil der Analysen vor, von denen im Gange der Untersuchung — zum Zweck der Gehaltsbestimmung — mehrere Hundert ausgeführt wurden, und die alle für x gut übereinstimmende Werte lieferten. In Formel II wird darum  $x = 4$  gesetzt.

Tabelle 3.  
Anzahl der Sn-Atome im Molekül des Zinnwasserstoffs.

Bezeichnung des Versuchs	Gehalt an $\text{SnH}_4$	Spiegelgewicht	Zahl der Sn-Atome auf 4 Atome H (nach Formel II)
	%	mg	
I. 62	22	8.72	1.20
63	14	9.70	1.06
93	25	5.6	1.15
107a	45	6.30	1.29
107b	41	8.25	1.10
124	66	10.1	1.19
125	74	13.70	1.06
126a	76	7.98	1.00
126b	79	5.3	1.01
128	66	11.95	1.01
Schluß-Analyse I	98	14.2	1.01
„ II	98	14.04	0.99
„ III	100	11.63	1.28
„ IV	100	29.8	1.01
„ V	99	7.5	1.02
„ VI	99	9.25	0.99

Tabelle 3 zeigt, daß im Molekül des Zinnwasserstoffes sich neben den 4 Wasserstoffatomen nur 1 Zinnatom befindet, seine Formel also nur  $\text{SnH}_4$  sein kann<sup>8)</sup>. Doch war auffallend, daß y wiederholt beträchtlich „zu hoch“ gefunden wurde, und zwar auch bei Analysen des reinen 100-proz. Gases bis zu 30 % (s. z. B. Schlußanalyse III in Tabelle 3). Es konnte bewiesen werden, daß dieser Fehler auf der Kondensation von Quecksilber auf den Zinnspiegeln beruht, die sich im Hochvakuum wegen der Leichtigkeit der Amalgam-Bildung ebenso rasch bemerkbar macht, wie die Kondensation an mit flüssiger Luft gekühlten Glasflächen. Wenn man den Spiegel nicht in Königswasser, wie das zuerst geschah, sondern in konz. Salzsäure löst — die Auflösung geht auffallend langsam vor sich —, so hinterbleiben kleine Quecksilberkügelchen, und wenn man diese Kügelchen bei dem Zurückwägen in der Röhre beläßt, so erhält man gut stimmende Resultate (vergl. die letzten beiden Analysen in Tabelle 3). Bei verhältnismäßig schweren Spiegeln kann man auch das Zinn in der durch Auflösen des Spiegels entstandenen Lösung nach den gewöhnlichen analytischen Methoden quantitativ bestimmen.

Die Formel  $\text{SnH}_4$  kann also als bewiesen angesehen werden; Anzeichen für die Bildung etwaiger höherer Hydride wurden während der Untersuchung nicht bemerkt, da sie aber viel schwerer flüchtig sein müssen, konnten sie in den von uns näher untersuchten Fraktionen gar nicht vorhanden sein und ihre Existenz bleibt möglich<sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> vergl. F. Paneth, M. Matthies u. E. Schmidt-Hebbel, B. 55, 775, 786 [1922]; das damals analysierte Gas enthielt nur 1 % Zinnwasserstoff.

<sup>9)</sup> Es ist auch denkbar, daß sie, ebenso wie die höheren Germanane, von den alkalischen Absorptionsmitteln zurückgehalten werden (vergl. I. M. Dennis, R. B. Corey u. R. W. Moore, Am. Soc. 46, 657, 672 [1924]). In der Verwendung alkalischer Reinigungsmittel liegt auch die Erklärung, daß der von F. Paneth u. E. Schmidt-

Nach der Feststellung der Formel  $\text{SnH}_4$  können die Analysenresultate bequem zur Bestimmung des Gehaltes an Zinnwasserstoff im Gasgemisch gebraucht werden. Ein 100-proz. Gas muß bei der Zersetzung nach der Formel  $\text{SnH}_4 = 2 \text{H}_2 + \text{Sn}$  eine Verdoppelung des Druckes hervorrufen; bei unreinem Gas kann der Gehalt an Hydrid ( $z$ ) nach einer von den Formeln (IIIa, b und c):

$$z = 100 \cdot \frac{P_2 - P_1}{P_1 - P_0} = 100 \cdot \frac{P_2 - P_3}{z(P_1 - P_0)} = 100 \cdot \frac{P_1 - P_3}{P_1 - P_0}$$

aus den Druckmessungen, sowie nach der Formel (IV):

$$z = \frac{760 \cdot 22.4 \cdot g}{118.7 \cdot a (P_1 - P_0)}$$

aus dem Spiegelgewicht  $g$  berechnet werden. Bei gut stimmenden Analysen müssen alle vier Formeln sehr ähnliche Resultate liefern; eine vollständige Übereinstimmung ist allerdings nicht zu erwarten, weil  $\text{SnH}_4$  als ein sehr schweres Gas bereits bedeutende Abweichungen von den idealen Gasgesetzen zeigen muß; darum wird der Druck bei der Zersetzung des reinen Zinnwasserstoffes etwas mehr als verdoppelt werden — mit anderen Worten, die „Zunahme“ muß immer ein wenig größer als die „Abnahme“ sein<sup>10</sup>). Dies wurde tatsächlich bei genauen Analysen — auch an 100-prozentigem Zinnwasserstoff — stets bestätigt gefunden. Wir geben als Beispiel dieser Erscheinung eine einzige Analyse, welche auch die oben geschilderte Berechnungsart verdeutlichen möge (s. Tabelle 4).

Tabelle 4. Material: 2.7 ccm von der Endfraktion der Fraktionierung I.

Ablesungen				Prozentgehalt $z$ nach Formel			Zahl der H-Atome $x$ (nach Formel I)
$P_0$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	IIIa	IIIb	IIIc	
425	942	1458	441	99.8 %	98.4 %	97 %	4.06

$P_1 - P_0$ (Anfangsdruck)	= 517
$P_2 - P_1$ (Zunahme)	= 516
$P_1 - P_3$ (Abnahme)	= 501
$g$ (Spiegelgewicht)	= 14.04 mg
$a$ (Volumen der Pipette)	= 4.015 ccm
$z$ (Prozentgehalt nach Formel IV)	= 97 %
Stöchiometrische Formel (nach Formel II)	= $\text{SnH}_{4.06}$

#### b) Dampfdruck, Siedepunkt, Verdampfungswärme und Schmelzpunkt des Zinnwasserstoffes.

Die Tensionsmessungen wurden in einem zweimal rechtwinklig gebogenen und am Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenen Röhrchen ausgeführt, das an Stelle der Analysenröhre A mit dem Quecksilber-Niveaugefäß verbunden werden konnte. Das Quecksilber wurde immer auf dieselbe Marke am aufsteigenden Ast des Röhrchens eingestellt und so die Drucke bei konstantem Volumen abgelesen; auf diese Weise konnten Messungen bis zu 2 Atm. mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführt werden. Es wurden Messungen an 95-proz., 98-proz. (Endprodukt der Fraktionierung I) und

Hebbel (B. 55, 2615 [1922]) untersuchte Germaniumwasserstoff keine höheren Homologen des  $\text{GeH}_4$  enthält. 1—2 % Beimengungen hätten sich trotz der geringen Mengen, mit denen aus Mangel an Material gearbeitet werden mußte — die amerikanischen Forscher nahmen 250-mal soviel Ausgangsmaterial —, bei den Analysen bemerkbar machen müssen.

<sup>10</sup>) vergl. das analoge Verhalten des Antimonwasserstoffes nach A. Stock u. O. Guttman, B. 37, 885, 888 [1904].

100-proz. Zinnwasserstoff (Endprodukt der Fraktionierung II) vorgenommen; die Dampfdruckkurve wurde in allen drei Fällen praktisch identisch gefunden, woraus auch die Schwierigkeiten der vollständigen Reinigung erklärlich werden. Tabelle 5 enthält die Sättigungsdrucke des Zinnwasserstoffs bei Temperaturen von  $-148$  bis  $-49^{\circ}$ ; sie ergibt einen Sdp. von  $-52^{\circ}$  ( $221^{\circ}$  abs.) den wir auf  $\pm 1^{\circ}$  für zuverlässig halten<sup>11)</sup>.

Tabelle 5. Sättigungsdrucke des Zinnwasserstoffs.

Temperatur (korr.)		Aufnahme				Temperatur (korr.)		Aufnahme			
C	abs.	Ia	Ib	Ic	II	C	abs.	Ia	Ib	Ic	II
-148	125	—	—	0	—	-72.5	200.5	296	—	—	—
-145	128	—	—	0	—	-70	203	—	—	323	—
-142.5	130.5	—	—	0	—	-68.5	204.5	347	—	—	—
-135	138	—	—	2	—	-68.2	204.8	—	—	350	—
-125.5	147.5	—	4	4	—	-68	205	—	341	—	340
-122.5	150.5	7	—	—	—	-66.7	206.3	—	—	—	387
-119.5	153.5	10	—	—	—	-65.5	207.5	410	—	403	—
-118.5	154.5	—	—	7	—	-64	209	—	429	—	—
-118	155	—	10	—	—	-63.5	209.5	—	—	445	—
-115.5	157.5	14	—	—	—	-62.5	210.5	464	—	—	—
-113.5	159.5	—	—	14	—	-62.3	210.7	—	—	—	457
-113	160	18	—	—	—	-61.5	211.5	—	—	487	—
-110	163	21	—	—	—	-60	213	548	—	525	517
-109	164	24	—	—	—	-59	214	—	549	—	—
-107.5	165.5	—	—	24	—	-58	215	602	—	—	564
-106	167	31	—	—	—	-57.5	215.5	—	—	597	—
-105.5	167.5	—	31	—	—	-56.5	216.5	640	—	—	—
-103	170	38	—	37	—	-55.7	217.3	—	—	654	—
-101	172	45	—	—	—	-55.5	217.5	—	654	—	—
-98.5	174.5	—	—	50	—	-55	218	682	—	671	646
-98	175	55	55	—	—	-54.3	218.7	—	—	678	674
-95.5	177.5	66	—	—	—	-54	219	710	—	—	—
-94	179	76	—	72	—	-53.7	219.3	—	—	703	—
-92	181	87	—	—	—	-53	220	—	736	—	—
-90	183	99	—	93	—	-52.8	220.2	—	—	—	719
-89.5	183.5	—	93	—	—	-52.5	220.5	763	—	—	—
-87.5	185.5	115	—	—	—	-52.2	220.8	—	—	749	—
-85	188	—	—	126	—	-52	221	801	774	—	—
-84	189	146	—	—	—	-51.8	221.2	—	—	760	760
-82.5	190.5	—	152	—	—	-51.6	221.4	—	—	766	—
-82	191	—	—	157	—	-51.2	221.8	831	—	780	—
-80	193	186	—	182	—	-50.5	222.5	—	—	804	—
-76	197	229	227	—	—	-50	223	860	—	825	—
-75.5	197.5	—	—	231	—	-49	224	880	—	—	—
-73	200	—	—	279	—						

<sup>11)</sup> Der auffallend große Sprung zwischen dem von R. Schenck u. A. Imker (R. 41, 569 [1922]) angegebenen Siedepunkt des Germaniumwasserstoffes ( $-126^{\circ}$ ) und dem Siedepunkt des Zinnwasserstoffes ( $-52^{\circ}$ ) ist auf eine irrtümliche Messung am Germaniumwasserstoff zurückzuführen; wir fanden bei einer Neubestimmung, auf die an anderer Stelle eingegangen werden wird, den Siedepunkt des Germaniumwasserstoffes zu  $-88.5^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt des Germaniumwasserstoffes liegt bei  $-165^{\circ}$ , in Übereinstimmung mit dem von Schenck und Imker angegebenen Wert.

Aufnahme	Ia ( 98-proz. Endfraktion der Fraktionierung I)	Siedepunkt	—52,5°
„	Ib ( 98- „ „ „ „ I)	„	—52,25°
„	Ic ( 98- „ „ „ „ I)	„	—51,8°
„	II (100- „ „ „ „ II)	„	—51,8°

Am Schluß der Aufnahme wurde jedesmal das Vorhandensein der flüssigen Phase nachkontrolliert, wieder mit flüssiger Luft kondensiert und der Nullpunkt nachgeprüft. Gelegentlich wurde die Dampfdruck-Kurve auch in entgegengesetzter Richtung (von höheren zu tieferen Temperaturen) aufgenommen<sup>13)</sup>.

Aus der Dampfdruck-Kurve kann die Verdampfungswärme des Zinnwasserstoffes berechnet werden. Sie ergibt sich (aus der Neigung der logarithmischen Dampfdruck-Graden zur Abszissenachse) zu 4,55 Cal.

Der Dampfdruck des Zinnwasserstoffes wird innerhalb des von uns gemessenen Temperaturbereiches sehr gut wiedergegeben durch die Formel

$$\log p = -\frac{1000 \lambda}{4,571 T} + 7,36$$

oder, da  $\lambda = 4,55$  ist, annähernd durch

$$\log p = -\frac{1000}{T} + 7,4.$$

Der Schmelzpunkt des Zinnwasserstoffes wurde mit Hilfe der von A. Stock<sup>14)</sup> angegebenen Vorrichtung bestimmt. Es wurden folgende Werte gefunden:

Schmelzpunkt des Zinnwasserstoffes.

Aufnahme	Thermometer I (korr.)	Thermometer II (korr.)
1	—148,8°	—
2	—149,5°	—
3	—150°	—
4	—150°	—149,5°
5	—150°	—150°
6	—150,1°	—150,35°
Mittel	—149,75°	—149,93°

Der Schmelzpunkt liegt also bei —150° (123° abs.). Es sei erwähnt, daß Messungen am 98-proz. Endprodukt der Fraktionierung I einen Schmelzpunkt von —160° ergeben haben, daß also 2% Beimengungen bereits eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 10° hervorrufen. Die Genauigkeit unserer Schmelzpunkts-Bestimmung darf wohl, da das Endprodukt des Versuchs II nicht über 0,3% Beimengungen enthielt, auf  $\pm 2^\circ$  geschätzt werden.

Alle Temperaturmessungen erfolgten mit Pentan-Thermometern, deren Korrekturen in dem Bereich von 0° bis —150° kurz vor dem Gebrauch von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bestimmt worden waren.

<sup>13)</sup> Die „logarithmierte“ Dampfdruckkurve des Zinnwasserstoffes, welche sich einer Geraden sehr gut anschließt, wird einer demnächst erscheinenden Mitteilung beigefügt werden.

<sup>13)</sup> s. W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Auflage, Stuttgart 1921, S. 797.

<sup>14)</sup> A. Stock, B. 50, 156 [1917].

## c) Erkennung des Zinnwasserstoffs an Flammenfärbung und Spiegelbildung.

Der Zinnwasserstoff erteilt der Wasserstoff-Flamme eine charakteristische Färbung: zuerst (von einer Konzentration des Zinnwasserstoffs von ca. 0.002% aufwärts) erscheint ein rötlicher Kegel in der Mitte, der bei Erhöhung der Konzentration rasch leuchtend gelb wird, wobei sich der obere Teil der Flamme gleichzeitig blau färbt. Das Aussehen der Flamme kann während der Elektrolyse als ein ungefähres Maß für die Güte der Ausbeute an Zinnwasserstoff dienen<sup>15)</sup>. Bei einer besonders hohen Konzentration, wie sie z. B. beim Herauslassen des in flüssiger Luft kondensiert gewesenen Hydrids in die Flamme erreicht wird, erscheint diese himmelblau gefärbt, mit einem helleuchtenden, rot gesäumten Kegel in der Mitte<sup>16)</sup>.

Bei der Zersetzung des Zinnwasserstoffs scheiden sich Zinnspiegel ab, die gewöhnlich hellgrau sind; bei langsamer, gleichmäßiger Zersetzung und tiefer Temperatur entstehen öfters silberglänzende metallische Spiegel, welche beim Erhitzen in graue übergehen — wahrscheinlich wegen der Bildung kleiner Tröpfchen bei der Schmelztemperatur des Zinns. In der Marshschen Röhre scheidet sich metallisches Zinn immer vor, teilweise auch in der Flamme als grauer bis schwarzgrauer, nichtflüchtiger, allmählich verlaufender Spiegel ab. Die braunen, schön abgegrenzten, hinter der Flamme sich abscheidenden Spiegel, welche zuerst<sup>17)</sup> beobachtet wurden, bestehen aus einer Schwefelverbindung, wahrscheinlich — der braunen Farbe entsprechend — aus dem Sulfür; sie verdanken ihre Entstehung einer Umsetzung zwischen Zinn- und Schwefelwasserstoff, der spurenweise immer aus der Schwefelsäure durch kathodische Reduktion gebildet wird<sup>18)</sup>. Beweise für den Schwefelgehalt der braunen Spiegel sind: ihre Flüchtigkeit, die Entstehung von  $H_2S$  bei ihrem Auflösen in Säure, sowie ihre sofortige und ausschließliche Bildung bei künstlichem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Entwicklungsapparatur.

## d) Chemische Eigenschaften des Zinnwasserstoffs.

Zinnwasserstoff ist, im Vergleich zur Schwierigkeit seiner Bildung, eine auffallend beständige Verbindung. Spontan zersetzt er sich in reinen Glasgefäßen erst nach einigen Tagen; das Licht scheint dabei keine beschleunigende Wirkung zu haben. Sofort tritt die Zersetzung bei einer Erhitzung auf 145—150° ein. Eine große Rolle spielt die Beschaffenheit der Gefäßwände: die Zersetzung fängt immer an rauhen Stellen — Schliffen usw. — an; auf einer ähnlichen Oberflächenwirkung scheint auch die manchmal beobachtete

<sup>15)</sup> Zum qualitativen Nachweis des Zinnwasserstoffs ist der gelbe Kegel nur bei Abwesenheit anderer schwer flüchtiger Elemente brauchbar; er zeigt sich z. B. auch bei Gegenwart von Germaniumwasserstoff im Wasserstoff und rührt jedenfalls von den durch Zersetzung der Hydride entstandenen glühenden Partikeln her.

<sup>16)</sup> Über die blaue Färbung der Bunsen-Flamme durch Zinn-Lösungen vergl. O. Schmatolla, Ch. Z. 25, 468 [1901]; R. Fresenius, Qual. Anal. 17, Aufl. 1919, S. 303.

<sup>17)</sup> B. 52, 2020, 2025 [1919], 55, 769, 773 [1922].

<sup>18)</sup> Es scheint, daß für die Bildung der braunen Spiegel nicht nur die Menge von  $H_2S$ , sondern auch die Anwesenheit von Luftpuren bestimmend ist, denn bei den zuerst nach Stromschluß entstehenden Spiegeln ist der braune Teil immer besser ausgebildet als bei den später nach vollständiger Ausspülung der Apparatur mit Wasserstoff entstehenden.

starke Zersetzung des Zinnwasserstoffs beim Durchleiten durch Absorptionstürme mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd zu beruhen. Diese gelegentlich auftretende Zersetzung veranlaßte uns, von der Benutzung fester Trockenmittel bei der Reindarstellung des Hydrids völlig Abstand zu nehmen. Besonders stark beschleunigen den Zerfall bereits entstandene Zinnspiegel, selbst solche, die mit bloßem Auge noch nicht sichtbar sind; in einem einmal mit Zinnspiegeln „infizierten“ Gefäß kann der Zinnwasserstoff nicht 1 Stde. lang aufbewahrt werden; aus demselben Grunde genügt eine lokale Erhitzung, um den gesamten im Gefäß vorhandenen Zinnwasserstoff in kurzer Zeit zur Zersetzung zu bringen. Es scheint hier ein autokatalytischer Prozeß von derselben Art vorzuliegen, wie er insbesondere am Antimon-, aber auch am Arsen-, Phosphor- und Selenwasserstoff untersucht und theoretisch begründet worden ist<sup>19)</sup>.

Gegen chemische Eingriffe ist der Zinnwasserstoff sehr beständig; er verträgt, wie bereits aus der Methode der Reindarstellung ersichtlich ist, das Waschen mit mäßig starken (bis 15-proz.) Laugen, ohne sich zu zersetzen. Ebenso beständig ist er gegen verd. Schwefelsäure, verd. und konz. Salpetersäure sowie gegen die meisten Metallsalze, z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ; dagegen findet in sehr konz. Lauge und konz. Schwefelsäure eine mehr oder weniger starke, in Silbernitrat- und Quecksilberchlorid-Lösungen eine vollständige Absorption statt. Gänzlich zurückgehalten wird der Zinnwasserstoff auch — analog dem Antimonwasserstoff<sup>20)</sup> — durch feste Alkalien und Natronkalk. Der chemische Vorgang bei der Zurückhaltung durch konz. Schwefelsäure und Alkalien wurde noch nicht genauer verfolgt; dagegen versuchten wir, die Zusammensetzung der in  $\text{AgNO}_3$ - und  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen durch  $\text{SnH}_4$  hervorgerufenen Niederschläge genauer zu bestimmen. Es wurden Fällungen mit abgemessenen Gasmengen von genau bekanntem Prozentgehalt an Zinnwasserstoff (stets über 95 %) vorgenommen. In Silbernitrat- (sowie Silbersulfat-) Lösungen entstand sofort ein tief-schwarzer Niederschlag, in welchem das Zinn leicht qualitativ nachgewiesen werden konnte, so z. B. durch Kochen mit Salzsäure — wobei das Silber in Silberchlorid verwandelt wird — Filtrieren und Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff. Eine Bildung von farbigen Zwischenprodukten, wie sie bei der Einwirkung von Arsen- und Antimonwasserstoff auf konz. Silbernitrat-Lösungen auftreten, wurde nie beobachtet.

Zur quantitativen Analyse wurden folgende Bestimmungen ausgeführt: 1. wurde die absorbierte Zinnmenge aus der angewandten Gasmenge berechnet. 2. wurde das im Niederschlag befindliche Zinn durch Überführung mittels  $\text{HNO}_3$  in  $\text{SnO}_2$  gravimetric bestimmt. Der Sn-Wert nach 2 war stets kleiner als der nach 1 berechnete, ein Teil des Zinns geht also nicht in den Niederschlag und konnte tatsächlich auch qualitativ im Filtrat des Niederschlages nachgewiesen werden. 3. wurde das im Niederschlag befindliche Silber sowohl aus der Abnahme des Titors der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wie durch

<sup>19)</sup> Über die Zersetzung des  $\text{SbH}_3$  siehe: A. Stock u. O. Guttman, B. **37**, 901 [1904]; A. Stock, F. Gomolka u. H. Heynemann, B. **40**, 532 [1907]; A. Stock u. M. Bodenstein, B. **40**, 570 [1907]; A. Stock, E. Echeandria u. P. Voigt, B. **41**, 1309 [1908]. Über die Zersetzung des  $\text{AsH}_3$  siehe: A. Stock, E. Echeandria u. P. Voigt, B. **41**, 1319 [1908]; über die des  $\text{PH}_3$ : M. Trautz u. D. S. Bhandarkar, Z. a. Ch. **106**, 95 [1919]; über die des  $\text{SeH}_4$ : M. Bodenstein u. C. G. Fink, Ph. Ch. **60**, 63 [1907].

<sup>20)</sup> A. Stock u. O. Guttman, B. **37**, 885, 893 [1904].

Extraktion des Niederschlages mit  $\text{HNO}_3$  und Titration des in Lösung gegangenen Silbers berechnet. Diese beiden Werte stimmten stets gut überein. Das Atomverhältnis des ausgefällten Silbers zu dem zur Reaktion gebrachten Zinn ergab sich bei drei Bestimmungen zu 3.72, 6.35, 5.84; das Atomverhältnis des ausgefällten Silbers zu dem in den Niederschlag gegangenen Zinn in zwei Bestimmungen zu 7.68 und 11.17. Die Zusammensetzung des Niederschlages variiert also mit den Fällungsbedingungen, und der Vorgang besteht anscheinend teilweise in der Fällung einer Zinn-Silber-Verbindung (vielleicht  $\text{SnAg}_2$ )<sup>20a</sup>, teilweise in einer Reduktion des Silbernitrats zu metallischem Silber, wobei Zinn in der Lösung bleibt. Dieses Verhalten entspricht durchaus den Erscheinungen, die bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Germaniumwasserstoff und Silbernitrat gefunden worden sind<sup>21</sup>).

Der weiße, nur in Königswasser lösliche Niederschlag, den Zinnwasserstoff in Quecksilberchlorid-Lösungen hervorruft, besteht höchstwahrscheinlich aus Kalomel; dafür spricht — außer den Löslichkeitsverhältnissen — auch die Tatsache, daß aus einer Quecksilbernitrat-Lösung durch  $\text{SnH}_4$  kein Niederschlag gefällt wird. Mit Ammoniak übergossen färbt sich der weiße Niederschlag schwarz; ein Zinn-Gehalt konnte im Niederschlag nicht, wohl aber in der Lösung festgestellt werden<sup>22</sup>).

Es sei noch erwähnt, daß in den tief siedenden Fraktionen der Zinnwasserstoff-Fraktionierung sowie auch in den ersten Kondensationsgefäßen immer eine Bildung von braunen bis roten Tropfen, dagegen keine Entstehung von Zinnspiegeln beobachtet wurde. Beim Verreiben mit Methylalkohol gaben die Tropfen einen festen, scheinbar krystallinischen, roten Körper, der bei der Erwärmung, anstatt zu schmelzen, sich grau färbte. Die graue Substanz löste sich in konz. Salzsäure, und die Lösung zeigte alle charakteristischen Reaktionen des Zinnchlorürs; es handelt sich also bei den roten Tropfen um eine Zinnverbindung, am wahrscheinlichsten um ein Produkt der Umsetzung zwischen  $\text{SnH}_4$  und organischen, aus dem Dextrin entstandenen, vermutlich ungesättigten Verbindungen.

Von geologischem Interesse ist die Frage, ob der Zinnwasserstoff als die am leichtesten flüchtige Zinnverbindung zur Erklärung der pneumatolytischen Bildung der Zinnsteingänge herangezogen werden kann. Nach unseren heutigen Kenntnissen müssen wir sie wohl verneinen, trotz der unter Umständen für einen längeren Transport genügenden Beständigkeit des Zinnwasserstoffs, da seine Synthese bei Temperaturen unter  $100^\circ$  nur durch Laboratoriumsmethoden und schwerlich in der Natur vor sich gehen kann, und da er nach etwaiger Bildung bei extrem hohen Temperaturen während der Abkühlung sehr bald in ein Temperaturgebiet gekommen sein müßte, wo seine außerordentlich rasche Zersetzung die Zurücklegung eines längeren Weges unmöglich macht. Auch scheinen die andern Elemente mit verwandten, leicht flüchtigen Hydriden, z. B. Blei und Wismut, nur ausnahmsweise mit dem Zinn vergesellschaftet zu sein, während die Zusammenhänge mit den verwandten Fluoriden, z. B. von Wolfram, Molybdän und Bor, auf vielen Zinnsteingängen deutlich sind<sup>23</sup>) und so eine starke Stütze

<sup>20a</sup>) In Zinn-Silber-Legierungen ist nur die Verbindung  $\text{SnAg}_2$ , nicht  $\text{SnAg}_4$ , nachgewiesen worden (G. J. Petrenko, Z. a. Ch. 58, 200 [1907]).

<sup>21</sup>) J. H. Müller u. N. H. Smith, Am. Soc. 44, 1909 [1922].

<sup>22</sup>) vergl. die ähnliche Reaktion zwischen  $\text{AsH}_3$  und  $\text{HgCl}_2$  nach A. Partheil, Ar. 237, 121 [1899].

<sup>23</sup>) vergl. F. Beyschlag, P. Krusch u. J. H. L. Vogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine (Stuttgart, Enke) I (2. Aufl. 1914), S. 178; II (2. Aufl. 1921), S. 562 ff.

der Ansicht bilden, daß die Extraktion des Magmas durch Fluorwasserstoff — und nicht etwa durch Wasserstoff — erfolgt ist<sup>24)</sup>.

Über die pharmakologischen Wirkungen des Zinnwasserstoffs, insbesondere über seine sehr hohe Giftigkeit, wird in einer eigenen Mitteilung berichtet werden.

Aus unserer Beschreibung der Reindarstellung des Zinnwasserstoffes wird bereits klar geworden sein, daß die Kosten der benötigten Chemikalien sehr gering und die der Apparatur immerhin bescheiden sind, daß aber während der ganzen Dauer der Arbeit flüssige Luft als Kühlmittel unentbehrlich ist. Die Grenze, bis zu welcher man Zinnwasserstoff anzusammeln und aufzubewahren sich entschließen wird, ist daher im wesentlichen durch die für flüssige Luft zur Verfügung stehenden Mittel gezogen. Es ist uns eine angenehme Pflicht, bei dieser Gelegenheit dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der uns die Mittel zur Beschaffung von Apparaten und namentlich der flüssigen Luft gewährt hat, unseren aufrichtigsten Dank auszusprechen.

### 370. F. Arndt, H. Scholz und P. Nachtwey: Über Dipyrylene und über die Bindungsverhältnisse in Pyron-Ringsystemen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1924.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde der auffällig leichte Übergang von 4-Thio-chelidonsäure-ester (VIII, R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in Dipyrylen-tetracarbonsäure-ester (I, R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) beschrieben und gleichzeitig erwähnt, daß 2.6-Dimethyl-4-thio-pyron und 4-Thio-pyron auf keine Weise zu einer entsprechenden Umwandlung zu bringen sind. Solche tritt dagegen (wie wir erwarteten, s. u.) wieder ein, wenn auch bedeutend schwerer als beim Thio-chelidonsäure-ester, bei dem aus Diphenyl-pyron leicht erhältlichen 2.6-Diphenyl-4-thio-pyron (VIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), das oberhalb 200° unter Schwefel-Abspaltung in  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$ -Tetraphenyl- $\gamma$ ,  $\gamma'$ -dipyrylen (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) übergeht. Dieses ist ein dunkelbraunroter, indifferenter, schwerlöslicher und sehr beständiger Stoff; über sein Verhalten gegen Brom siehe unten. Die Farbe ist, namentlich in Lösungen, noch viel intensiver als bei dem Tetracarbonsäure-ester; offenbar beruht dies auf der schon früher hervorgehobenen farbverstärkenden Wirkung der  $\alpha$ -Phenyle, während der eigentliche Chromophor in den gekreuzt konjugierten Doppelbindungen des Dipyrylen-Systems selber zu suchen ist. Interessant ist in dieser Hinsicht der Vergleich mit dem bekannten Dixanthylen (II)<sup>2)</sup>. Man könnte dieses als „Tetrabenzodipyrylen“ bezeichnen; daß es aber kein eigentliches Dipyrylen-System enthält, zeigt sich schon an seiner fast völligen Farblosigkeit; die Ring-Doppelbindungen des Dipyrylens sind hier in den

<sup>24)</sup> Trotzdem wäre es nicht uninteressant, die bekannten Versuche zur Synthese von Zinnstein unter Verwendung von SnH<sub>4</sub> statt SnCl<sub>4</sub> oder SnF<sub>4</sub> zu wiederholen (vergl. Daubrée, Synthetische Studien zur Experimentalgeologie, übersetzt von A. Gurlt [Braunschweig 1880], S. 23ff.; R. Marc, Vorlesungen über d. chem. Gleichgewichtslehre u. ihre Anwendung auf d. Probleme der Mineralogie, Petrographie u. Geologie [Jena 1911], S. 16).

<sup>1)</sup> B. 56, 2406 [1923].

<sup>2)</sup> Gurgenjanz und v. Kostanecki, B. 28, 2310 [1895]; Hantzsch und Denstorff, A. 349, 14 u. 31 [1906].