

Beide Formen wurden auch an einem aus Natrium-Formyl-essig-ester dargestellten Präparat des Anilino-esters festgestellt³³⁾. Ob die beiden Isomeren dem echten Anilino-ester und dem zugehörigen Anil ($C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot COOR$) entsprechen, worauf die gelbe Farbe zu deuten scheint, oder ob Raumisomere einer der beiden Formen vorliegen, muß vorerst dahingestellt bleiben. Beide Formen vertragen längeres Erwärmen weder in Benzol, noch in Alkohol und verlieren hierbei Anilin, ohne daß jedoch als zweites Spaltstück der Propiolsäure-ester nachweisbar wäre. Trockener Chlorwasserstoff spaltet in Benzol-Lösung quantitativ in Anilin-Chlorhydrat und einen amorphen, gelben, bis jetzt ungeklärten Körper.

265. W. Strecker und W. Daniel: Über die Wismut- und Zinnhydride von Weeks und Druce¹⁾.

(Eingegangen am 16. Juni 1926.)

Nachdem es F. Paneth²⁾ gelungen ist, den lange gesuchten gasförmigen Wismutwasserstoff von der Formel BiH_3 darzustellen, tauchen neuerdings in der Literatur wieder Versuche auf, feste Wismutwasserstoffe zu bereiten, die den flüssigen und festen Phosphorwasserstoffen entsprechen.

Bei vergleichendem Studium der 5. Gruppe des Periodischen Systems ist im allgemeinen mit derartigen festen Verbindungen bei den höchsten Gliedern der Stickstoffreihe nicht zu rechnen. Es wäre jedoch denkbar, daß Wismut in festem Zustande befähigt ist, Wasserstoff zu okkludieren und sich dadurch der im Periodischen System links von ihm stehenden Gruppe der metall-artigen Hydride anzuschließen³⁾. Deshalb erschien es nicht zwecklos, in Anbetracht der theoretischen Bedeutung derartiger Verbindungen, die Versuche von Weeks und Druce⁴⁾ nachzuarbeiten, welche einen festen Wismutwasserstoff von der Formel Bi_2H_2 erhalten haben wollen.

Weeks und Druce haben aus Zink und Salzsäure entstehenden Wasserstoff auf Wismuttrichlorid einwirken lassen, eine Methode, die schon Meurer⁵⁾ bei seinen Versuchen, gasförmigen Wismutwasserstoff darzustellen, benutzte. Der auf diese Weise gewonnene, angebliche feste Wismutwasserstoff wurde in einer Wasserstoff-Atmosphäre abfiltriert, ausgewaschen und anschließend im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet.

Bei unseren Versuchen, bei denen die von Weeks und Druce angegebenen Versuchsbedingungen peinlich eingehalten wurden, schied sich beim Eintropfen des Wismuttrichlorids eine schwarzgraue, voluminöse Masse ab, während das überschüssige Zink völlig in Lösung ging. Das feste Produkt, das in einer Wasserstoff-Atmosphäre abfiltriert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde, war frei von Zink.

Für die quantitative Analyse wurde die Substanz in einer Kohlensäure-Atmosphäre bis zum Zusammenschmelzen erhitzt, wobei man das entwickelte Gas wie bei einer Stickstoff-Bestimmung nach Dumas in ein Azotometer überführte. Dabei resultierten ganz minimale Gasmengen (< 0.2 ccm),

³³⁾ Pechmann, B. **25**, 1047 [1892].

¹⁾ Soc. **127**, 1069 (C. **1925**, II 904), **127**, 1799 (C. **1925**, II 2253).

²⁾ B. **51**, 1704 [1918].

³⁾ Z. Ang. **1926**, 68.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Ar. [2] **36**, 33 [1843].

die sich als Luft erwiesen. Beim Zerfall einer Verbindung von der Formel Bi_2H_2 , die Weeks und Druce annehmen, wäre bei der von uns angewandten Substanzmenge von 0.8925 g ein Volumen von 47.6 ccm Wasserstoff zu erwarten gewesen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des aus dem vermeintlichen Wismutwasserstoff freiwerdenden Wasserstoffs war einem etwas ungenaueren Verfahren von Weeks und Druce⁶⁾ nachgebildet. Weeks und Druce füllten die Apparatur, in der sich das zu zersetzende Wismutdihydrid befand, zunächst mit reinem Stickstoff und evakuierten dann soweit als möglich bis zu einem am Manometer abgelesenen Anfangsdruck (p). Sodann erhitzen sie ihr Dihydrid, bis sich ein bestimmter Enddruck (P) einstellte. Nach abermaligem Evakuieren bis zu dem zuerst beobachteten Anfangsdruck (p) wurde aus einer Bürette so lange Stickstoff zugeleitet, bis der Enddruck (P) wiederhergestellt war. Die zugeführte Menge Stickstoff sollte gleich dem entwickelten Wasserstoff sein.

Wir hielten es für besser, eine Meßmethode zu benutzen, die schon früher bei der Analyse des Selenstickstoffs⁷⁾ gute Dienste geleistet hatte. Das mit einem Barometer verbundene Zersetzungsgefäß wurde zunächst mit der Quecksilber-Pumpe evakuiert. Durch Zugabe wechselnder Mengen Luft wurde die Änderung festgestellt, die 1 ccm Gas auf den Stand der Quecksilbersäule bewirkte, wobei sich ergab, daß 1 ccm Gas ein Fallen des Quecksilbers um 1.45 cm hervorrief. Nach dieser Eichung des Apparates wurden gewogene Mengen des angeblichen Bi_2H_2 in dem evakuierten Zersetzungsgefäß bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und die Druckänderung beobachtet. Die Quecksilbersäule sank dabei um 7.9 cm, stieg aber beim Erkalten wieder um 2.4 cm an und erreichte nach 4-stdg. Stehen eine Höhe, die sich vom Ausgangspunkt um 4.5 cm unterschied. Die bei einer Verbindung Bi_2H_2 zu erwartende Wasserstoff-Menge hätte eine Differenz von 64.5 cm hervorrufen müssen.

Daß auch die geringe Gasmenge, die das Sinken des Barometers um 4.5 cm bedingte, nicht auf eine Wasserstoff-Entwicklung zurückzuführen ist, sondern am Glas oder am Metallpulver haftende Luft war, ergab sich aus einem Versuch, bei dem an Stelle der Substanz etwas Aluminiumgrieß, der gleichfalls mehrere Tage im Schwefelsäure-Exsiccator gestanden hatte, erhitzt wurde. Bei diesem Versuch fiel das Quecksilber um 5.2 cm, und nach 2-stdg. Stehen ergab sich eine Differenz von 4.2 cm.

Ob die Messungen von Weeks und Druce durch die gleichen oder ähnliche Einflüsse getrübt worden sind, können wir nicht entscheiden. Ebenso wenig ist es ersichtlich, warum Weeks die „Vakuum-Analyse“ auf Hydride beschränken will, die höchstens vier Metallatome im Molekül enthalten⁸⁾, zugunsten einer Bestimmung aus dem Gewichtsverlust beim Erhitzen oder durch Verbrennung, obwohl schon eine rohe Überschlagsrechnung zeigt, daß eine volumetrische Messung des Wasserstoffs als Gas leichter durchführbar ist als die Wägung, wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt.

Da nach unseren Versuchen die Existenz eines Hydrids mit fest gebundenem Wasserstoff nicht mehr anzunehmen war, blieb nur noch die Möglichkeit, daß die von Weeks und Druce untersuchte Substanz eine lockere Adsorptionsverbindung darstellte, oder daß das Metall okkludierten Wasserstoff enthalte, der beim Evakuieren entweicht.

Aber auch diese Annahme bestätigte sich nicht. Versuche, bei denen das aus dem Wismuttrichlorid erhaltene Produkt isoliert und erhitzt wurde, ohne daß es während des ganzen Arbeitsganges Gelegenheit hatte, Wasserstoff

⁶⁾ Soc. 127, 1799; C. 1925, II 904.

⁷⁾ B. 56, 362 [1923].

⁸⁾ Chem. News 132, 17—18; C. 1926, I 1676.

abzugeben oder Luft aufzunehmen, gaben nämlich im Azotometer die gleiche Gasmenge von etwa 0.2 ccm, die auch das im Vakuum aufbewahrte Präparat geliefert hatte. Zu erwarten waren 243.2 ccm Wasserstoff, entsprechend der zurückgebliebenen Wismutmenge von 4.5578 g unter der Annahme einer Adsorption von 2 At. Wasserstoff auf zwei Wismutatome.

Auch die Beobachtung von Weeks und Druce, daß beim Erhitzen des als Bi_2H_2 betrachteten Produktes im Wasserstoff-Strom gasförmiger Wismutwasserstoff entstehen soll, können wir nicht bestätigen. Die dunklen Niederschläge, die Weeks und Druce erhalten, wenn sie diesen vermeintlichen Wismutwasserstoff durch ammoniakalische Silberlösung leiten, haben wir auch beobachtet. Sie enthalten aber kein Wismut und sind wohl darauf zurückzuführen, daß der Gasstrom aus der Silberlösung Ammoniak mitreißt, so daß sich aus der Lösung teils Silberoxyd teils Verbindungen von der Zusammensetzung NHAg_2 und NAg_3 abscheiden; denn der gleiche Effekt trat ein, als man reinen Wasserstoff die gleiche Zeit durch ammoniakalische Silberlösung hindurchleitete.

Die gleichen Erfahrungen wie bei den Wismutverbindungen haben wir auch bei den von Weeks und Druce beschriebenen Zinnverbindungen gemacht. Bei genauer Befolgung der Vorschriften für die Darstellung des Zinndihydrids erhielten wir ein Pulver, das bei der Zersetzung im Vakuum kein Gas abgab. 0.8102 g bewirkten ein Sinken des Manometers um 1.7 cm, während 107 cm zu erwarten waren. Beim Überleiten von Wasserstoff über das Präparat bildet sich angeblich Zinntetrahydrid, das in ammoniakalischer Silberlösung eine Fällung hervorrufen soll. Die Fällung entsteht jedoch aus dem gleichen Grunde wie beim Wismut.

Beschreibung der Versuche.

Versuch zur Darstellung eines Wismutdihydrids⁹⁾.

10 g in 50 ccm 15–20-proz. Salzsäure gelöstes Wismuttrichlorid gab man in einen vorher mit Zink und überschüssiger konz. Salzsäure (50 ccm ca. 30%) beschickten Rundkolben. Das resultierende schwarzgraue, voluminöse Produkt wurde mit Wasserstoff in einen in Wasserstoff-Atmosphäre befindlichen Gooch-Tiegel (Fig. 1) übergedrückt, mit konzentrierter, dann verd. Salzsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen, bis zur neutralen Reaktion, und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

Vakuum-Analyse des vermeintlichen Bi_2H_2 .

In einem evakuierten, mit einem Manometer verbundenen Gefäß wurden 0.8351 g des vermeintlichen Bi_2H_2 bis zum Schmelzen erhitzt. Es ergab sich eine Druckerhöhung von 7.9 cm, die beim Erkalten auf 5.5 cm und nach weiterem 4-stdg. Stehen auf 4.5 cm zurückging. Nach der vorausgegangenen Eichung entspricht eine Druckerhöhung um 1.45 ccm 1 ccm Gas.

Analyse des vermeintlichen Bi_2H_2 ohne vorhergehende Filtration und Trocknung.

Wismutchlorid wurde, wie früher beschrieben, durch Wasserstoff aus Zink und Salzsäure reduziert. Die schwarze Fällung wurde im Versuchskolben selbst ausgewaschen. Die Waschlüssigkeit drückte man durch Zuleitung von reiner Kohlensäure aus dem Kolben heraus, ohne daß Luft in den Kolben gelangen konnte. Durch Schütteln mit Glasperlen ließ sich die gebildete voluminöse Substanz grob zerkleinern. Ein Mitreißen der Substanz durch das bis auf den Boden reichende Wasserabflußrohr war dadurch ver-

⁹⁾ Soc. 127, 1790; C. 1925, II 2253.

mieden, daß an ihm kurz vor dem Ende eine Einschnürung angebracht wurde, so daß in das Ende ein kleiner Bausch Glaswolle eingestopft werden konnte. Das schließlich neutral reagierende Waschwasser saugte man ab, füllte den Kolben nach dem Evakuieren wieder mit Kohlensäure, erhitze das schwarze Pulver bis zum Schmelzen und leitete Kohlendioxyd durch den Kolben, um entstandenes Gas in das Azotometer zu treiben. Es wurden dabei etwa 0.2 ccm Gas erhalten.

Das in metallischen Kügelchen hinterbliebene Wismut löste man in Salpetersäure und bestimmte es nach der Methode von Vanino und Treubert¹⁰⁾. Gefunden wurden 4.5578 g.

Versuche zur Darstellung des Wismutdihydrids in alkalischer Lösung¹¹⁾.

5 g Wismuttrichlorid versetzte man nach Angabe von Weeks und Druce¹¹⁾ mit konz. (ca. 50-proz.) Kalilauge im Überschuß und gab so lange Aluminiumpulver zu, daß zum Schluß immer noch deutliche Wasserstoff-Entwicklung eintrat.

Das erhaltene Produkt wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Es war frei von Chlor im Gegensatz zu dem in salzsaurer Lösung dargestellten Produkt.

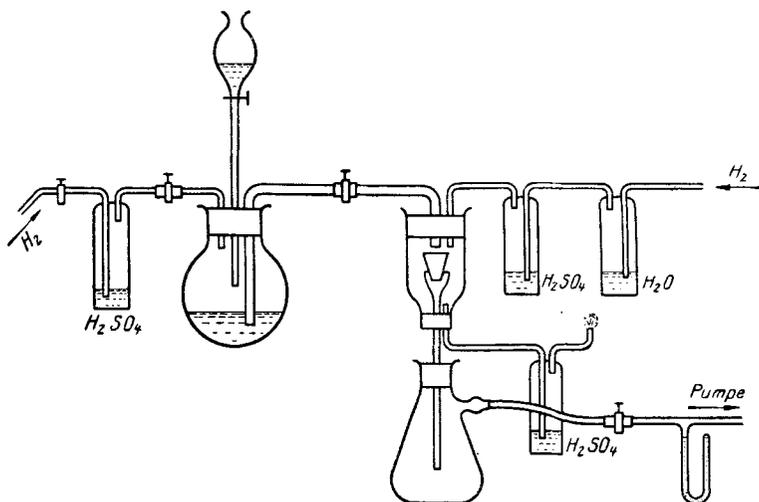


Fig. 1.

Zersetzung des angeblichen Bi_2H_2 im Wasserstoff-Strom.

Über das im Vakuum-Exsiccator getrocknete Pulver wurde nach Angabe von Weeks unter Erhitzen Wasserstoff übergeleitet, der vorher Waschflaschen mit Lösungen von Bleinitrat, Kaliumpermanganat, Silbernitrat und Schwefelsäure passiert hatte. Ein Leerversuch von $\frac{1}{2}$ -stdg. Dauer bewies die einwandfreie Beschaffenheit des angewandten Wasserstoffs. Nach Einbringen der Substanz trat bei langsamem, 2-stdg. Überleiten kein Niederschlag in der vorgelegten ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung auf. Über der Substanz zeigte sich ein geringer Metallspiegel, dessen Entstehen wohl durch geringe Mengen an Wismutoxyd bedingt ist, das sich durch oberflächliche Oxydation

¹⁰⁾ B. 31, 1303 [1898].

¹¹⁾ Nature 116, 710; C. 1926, I 1383.

bildet, wenn das feine Substanzpulver nach der Vorschrift von Weeks im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird. Beim Erhitzen ist dieses Oxyd flüchtig und wird durch den Wasserstoff zu Metall reduziert, das den Spiegel liefert.

Versuche zur Darstellung eines Zinntetrahydrids oder Zinn-dihydrids¹²⁾.

Zinnchlorür wurde in der Kälte in konz. (ca. 50-proz.) Kalilauge gelöst und vom ausgeschiedenen, fein verteilten Zinn abfiltriert. Die erhaltene klare Stannitlösung wird mit Aluminiumfolie versetzt. Hierbei bildete sich ein hellgrauer Niederschlag, den man unter der Reaktionsflüssigkeit durch Schütteln mit Glasperlen möglichst zerkleinerte, in Wasserstoff-Atmosphäre (Fig. 1) filtrierte und bis zur neutralen Reaktion auswusch.

Nach Trocknen in einem mit Wasserstoff gefüllten Schwefelsäure-Exsiccator leitete man unter Erhitzen wie bei dem entsprechenden Wismut-Präparat gereinigten Wasserstoff über. Spiegelbildung war nicht zu beobachten. In vorgelegtem ammoniakalischem Silbernitrat schied sich bei langem Durchleiten der gleiche braune Niederschlag aus, wie er bei den Versuchen mit dem Wismut beobachtet worden war.

Bei der Vakuum-Analyse gaben 0.8102 g getrocknete Substanz eine Druckerhöhung am Manometer von 1.7 cm, die nach Erkalten auf 1.4 cm herunterging. Eine vorhergehende Eichung ergab, daß 1 ccm Gas = 1.42 cm Druckerhöhung entsprachen.

Marburg, Chemisches Institut.

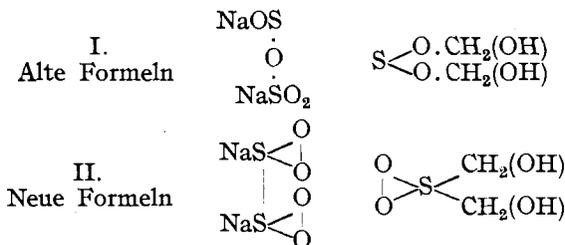
263. A. Binz: Zur Konstitution der Sulfoxyverbindungen (14. Mitteilung über Sulfoxyverbindungen)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 16. Juni 1926.)

F. Raschig²⁾ gibt neuerdings dem Formaldehyd-sulfoxylat die Formel $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\text{Na}$, statt daß nach der bisherigen Auffassung Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Schwefel steht. Sauerstoff und Schwefel sollen

zu einer besonders beständigen Gruppe $=\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ verbunden sein. Demnach wären Hydrosulfit und Diformaldehyd-sulfoxylsäure:



¹²⁾ R. 45, 201; C. 1926, I 2316.

¹⁾ siehe die 13. Mitteilung: Binz, Râth und Walter, B. 57, 1398 [1924].

²⁾ B. 59, 859 [1926].