

Wasser. Die zunächst ölige Fällung erstarrt beim Stehen in der Kälte krystallinisch. Zum Umkrystallisieren dient wenig niedrig siedender Petroläther. Nadeln, die bei $43,5^{\circ}$ schmelzen und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind.

0.1245 g Sbst.: 0.3906 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 85.67, H 6.17. Gef. C 85.56, H 6.29.

205. Fritz Paneth und Wilhelm Hofeditz: Über die Darstellung von freiem Methyl.

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

(Eingegangen am 13. April 1929.)

Vor einiger Zeit wurde über eine Methode berichtet, gasförmige Metallhydride durch Glimmentladung in Wasserstoff darzustellen; hierbei hat es sich als notwendig erwiesen, dem Wasserstoff einen Kohlenwasserstoff, z. B. Methan, zuzusetzen. Im Fall des Antimons und Zinns konnte durch eine quantitative Analyse der gebildeten gasförmigen Metallverbindung bewiesen werden, daß auf diesem — sehr wenig durchsichtigen — Weg tatsächlich das Hydrid entsteht¹⁾; beim Blei ist die entsprechende Analyse nicht gelungen. Um den Reaktions-Mechanismus aufzuklären, haben wir es für notwendig gehalten zu prüfen, ob nicht außer den Hydriden auch metallorganische Verbindungen sich bilden, und dies hat uns zu der Frage nach der Beständigkeit der Methylgruppe unter den von uns verwendeten Versuchs-Bedingungen geführt. Während wir über den Mechanismus bei der Entstehung der Hydride auch heute noch nichts Sicheres auszusagen vermögen — wir kommen am Ende dieser Arbeit nochmals kurz auf diesen Punkt zurück —, glauben wir, aus unseren Versuchen schließen zu können, daß es möglich ist, das einfachste organische Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff, Methyl, in freiem Zustand nachzuweisen. Da dieses Nebenergebnis unserer Arbeit genügendes Interesse bieten dürfte, wollen wir zunächst darüber berichten.

Historisch sei bemerkt, daß die Frage nach der Isolierbarkeit der Gruppe CH_3 vor langer Zeit eine wichtige Rolle gespielt hat. Kolbe²⁾ glaubte vor 80 Jahren, durch Elektrolyse von Natriumacetat freies Methyl erhalten und dadurch eine starke Stütze für die Radikal-Theorie beigebracht zu haben; wie Schorlemmer³⁾ aber bewies, entstanden bei Kolbes Versuchen ebensowenig wie bei den früheren von Gay-Lussac über „freies Cyan“ oder von Bunsen über „freies Kakodyl“ die isolierten Radikale. In allen Fällen bilden sich sofort die „Radikal-Zwillinge“, statt des Methyls CH_3 also Äthan C_2H_6 . Immerhin spricht das Auftreten von Äthan dafür, daß als Zwischenprodukt tatsächlich freies Methyl entsteht; besonders seit es gelang, die Gruppe CH_3 mit Hilfe von Jod als CH_3J abzufangen⁴⁾, wird trotz verschiedener entgegenstehender Behauptungen⁵⁾ „von den meisten Chemikern die Anschauung vertreten“⁶⁾, daß auf dem Wege über das Acetoxy-Radikal⁷⁾ sich auch das Radikal Methyl als Zwischenprodukt bildet.

¹⁾ F. Paneth, M. Matthies und E. Schmidt-Hebbel, B. **55**, 775 [1922].

²⁾ H. Kolbe, A. **69**, 257, 279 [1849]. ³⁾ C. Schorlemmer, A. **132**, 234 [1864].

⁴⁾ F. Kaufler und C. Herzog, B. **42**, 3858 [1909].

⁵⁾ Fr. Fichter, Transact. Amer. electrochem. Soc. **45**, 131 [1924]; H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta **8**, 792 [1925].

⁶⁾ H. Wieland und F. Gottwalt Fischer, A. **446**, 49, 59 [1926].

⁷⁾ A. Crum Brown und J. Walker, A. **261**, 107 [1891].

Ganz ähnlich stellt es mit dem Ergebnis der zahlreichen Versuche, das nächst höhere Radikal, Äthyl, in freiem Zustand darzustellen; Frankland⁸⁾, der durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl freies Äthyl erhalten zu haben glaubte, war in Wirklichkeit zu Butan gelangt. Daß auch das Äthyl aber als Zwischenprodukt entstehen kann, ist nicht nur durch eben dieses Resultat wahrscheinlich gemacht, sondern durch neuere Versuche über die Elektrolyse von Metall-Äthyl-Verbindungen so gut wie bewiesen⁹⁾. Das Auftreten des freien Radikals Äthyl konnte aber ebensowenig wie das des freien Methyls beobachtet werden. Der Nachweis des letzteren hat heute hauptsächlich deswegen Interesse, weil es die Stammsubstanz des Triphenylmethyls und aller anderen Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff ist.

Nachdem wir bei Wiederholung der oben erwähnten Versuche über Glimmentladung in methan-haltigem Wasserstoff Anhaltspunkte für die Existenzfähigkeit von freiem Methyl erhalten hatten, sind wir dazu übergegangen, Methoden zu suchen, nach denen es reiner, d. h. weniger vermengt mit anderen Kohlenwasserstoffen, erhalten werden kann. Wir wollen gleich mit der Beschreibung eines Versuches beginnen, der die Wirkung von freiem Methyl mehrere Zentimeter von seinem Entstehungsort entfernt erkennen läßt.

Belädt man reinen Wasserstoff oder reinen Stickstoff mit den Dämpfen von Bleitetramethyl und leitet dieses Gasgemisch durch eine Bergkrystall-Röhre, die an einer Stelle mit einem Bunsen-Brenner erhitzt wird, so erfolgt Zerfall des Bleitetramethyls unter Abscheidung von Blei¹⁰⁾. Dieses kommt hierbei als grauer, in dünneren Schichten brauner

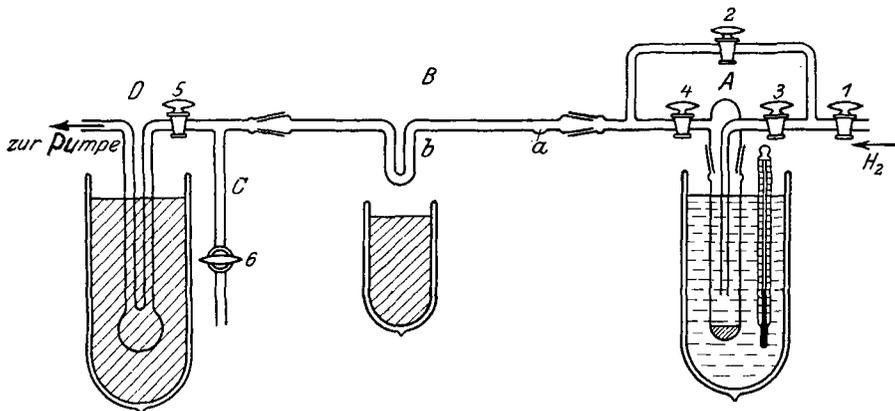


Fig. 1.

Metallspiegel zur Abscheidung und zwar je nach der Geschwindigkeit des Gasstromes vor oder hinter der erhitzten Rohrstelle. Zu unseren Versuchen,

⁸⁾ E. Frankland, A. **71**, 171 [1849], **74**, 41 [1850].

⁹⁾ F. Hein und Mitarbeiter, Ztschr. Elektrochem. **28**, 469 [1922]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **141**, 179 [1924], **158**, 153 [1926]; W. H. Rodebush und J. Merriam Peterson, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 638 [1929]. — Über das Auftreten von Äthan und Äthylen statt Butan als Folge einer Disproportionierung des Äthyls s. außer Hein auch P. Schorigin, B. **43**, 1931 [1910]; H. Wieland und Mitarbeiter, A. **381**, 200, 202 [1911]; B. **55**, 1816, 1819 [1922]; W. H. Carothers und D. D. Coffman, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 588 [1929].

¹⁰⁾ vergl. Paneth, Matthies und Schmidt-Hebbel, loc. cit. S. 787, Anm. 2.

bei denen wir den thermischen Zerfall des Bleitetramethyls unter vermindertem Druck vor sich gehen ließen, benutzten wir folgende Apparatur:

Der Wasserstoff wird in einem Kippischen Apparat aus Zink und Schwefelsäure bereitet; er passiert eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, die als Blasenähler dient, und wird dann mittels Calciumchlorids und Phosphorpenoxyds getrocknet. Zur Befreiung von Sauerstoff und anderen Fremdgasen wird er hierauf durch ein Rohr mit Adsorptionskohle geleitet, das von außen mit flüssiger Luft gekühlt wird. Dann tritt er beim Hahn 1 in den in Fig. 1 wiedergegebenen Teil der Apparatur ein.

Zur Aufnahme des Bleitetramethyls dient das Gefäß A. Es ist so geschaltet, daß man den Gasstrom nach Belieben durch Verstellen der Hähne 2, 3 und 4 ganz oder nur teilweise hindurchschicken kann. Das Einleitungsrohr endet etwa 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel des eingefüllten Bleimethyls.

Die Beschickung des Gefäßes A mit Bleitetramethyl erfolgt zweckmäßig so, daß man zunächst eine kleine Menge des reinen Präparates¹¹⁾ auf dem Boden des Gefäßes mittels flüssiger Luft einfriert, dann das Gefäß hoch evakuiert und zuletzt die flüssige Luft gegen ein Aceton-Bad von -70 bis -75° vertauscht. Bei dieser unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur besitzt das Bleitetramethyl noch genügenden Dampfdruck, um den Wasserstoffstrom bei geeigneter Stellung der Regulierhähne 2, 3 und 4 mit der gewünschten kleinen Menge seines Dampfes beladen zu können; andererseits ist es bei dieser tiefen Temperatur leichter als bei Zimmer-Temperatur, eine zu starke Beladung mit Bleitetramethyl-Dämpfen zu vermeiden (Schmp. des Bleitetramethyls $-27,5^{\circ}$, Sdp. $+110^{\circ}$).

Auf das Gefäß A folgt eine mit Normalschliffen auswechselbar gestaltete Röhre B aus Bergkristall von etwa 60 cm Gesamtlänge und 5 mm lichter Weite, die eine U-förmige Ausbuchtung b besitzt, und in ihrem längeren Teil nahe beim Schliff mit einer kleinen Grube a versehen ist (vergl. auch Fig. 2). Hinter der Bergkristall-Röhre mündet der

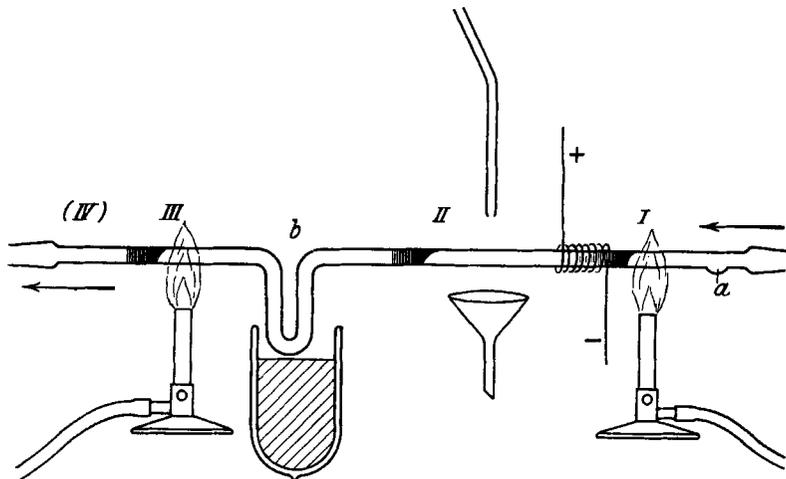


Fig. 2.

Weg des Gasstromes durch Hahn 5 und die Quecksilber-Falle D direkt in ein Pumpen-Aggregat. Vor dem Hahn 5 zweigt noch ein Weg C mit Hahn 6 ab, der zu besonderen Untersuchungs-Apparaturen führt.

¹¹⁾ Das auf dem üblichen Wege nach Grignard über Magnesiumjodmethyl hergestellte Bleitetramethyl erwies sich infolge seines Gehaltes an organischen Jodverbindungen für diese Versuche als ungeeignet. Erst durch mehrtägiges Ausschütteln des Bleitetramethyls mit frisch vorbereitetem trockenem Silberoxyd gelang es uns, die letzten Spuren Halogen aus dem Präparat zu entfernen.

Die gesamte Apparatur befindet sich vom Hahn 1 an unter vermindertem Druck; meist regulierten wir so ein, daß in der Untersuchungsröhre B der Druck 1.5—2 mm Hg betrug. Um in der Untersuchungsröhre eine hohe Gasgeschwindigkeit zu erzielen, verwendeten wir ein kräftiges Pumpen-Aggregat. Dieses bestand aus einer 2-stufigen Quecksilber-Dampfstrahlpumpe nach Volmer und einer Leyboldschen Kapselpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums. Damit erreichten wir bei den in Frage kommenden Drucken unter voller Ausnutzung der Saugkraft eine Strömungsgeschwindigkeit von 12—16 m pro Sek.¹²⁾ Bei einer solchen Geschwindigkeit kommt das beim thermischen Zerfall des Bleitetramethyls in der Bergkrystall-Röhre frei werdende Blei nur hinter der erhitzten Stelle zur Abscheidung.

Man erzeugt nun unter den oben genannten Versuchs-Bedingungen durch Unterstellen eines entleuchteten Bunsen-Brenners an Stelle II der Röhre (Fig. 2) einen nicht zu starken Bleispiegel; die Dauer der Abscheidung betrage etwa 1—2 Min. Darauf läßt man nach Umschalten der Hähne 2, 3 und 4 (Fig. 1) die erhitzte Rohrstelle im reinen H₂-Strom erkalten.

Bringt man nun an Stelle I auf dieselbe Weise einen neuen Bleispiegel zur Abscheidung, so kann man beobachten, wie der alte Spiegel an Stelle II während dieses Prozesses abnimmt und — völlige Reinheit der Reagenzien vorausgesetzt — quantitativ aus der Röhre verschwindet. Die Zeit, die bis zum völligen Verschwinden eines Spiegels gebraucht wird, steht hierbei in direktem Verhältnis zur Menge des in ihm enthaltenen Bleis, und in umgekehrtem Verhältnis zur Menge Bleitetramethyl, die pro Zeiteinheit an der neuen Abscheidungsstelle (I) zum thermischen Zerfall kommt.

Der beobachtete Effekt klingt mit zunehmender Entfernung zwischen den Stellen I und II stark ab, jedoch konnten wir ihn unter den genannten Versuchs-Bedingungen noch bei Entfernungen über 30 cm feststellen.

Daß es sich hierbei nicht etwa um eine thermische Wirkung des erhitzten Wasserstoffs handelt, wird dadurch bewiesen, daß man über einen Bleispiegel in direkter Nachbarschaft der Flamme einen heißen Wasserstoffstrom stundenlang leiten kann, ohne daß eine Veränderung eintritt. (Durch direktes Erhitzen läßt sich der Spiegel im Wasserstoffstrom wohl langsam vorwärtstreiben, ohne jedoch dabei einen sichtbaren Verlust seiner Menge zu erleiden). Andererseits kann man bei dem Prozeß der Spiegel-Auflösung zwischen den Stellen I und II eine Wasser-Kühlung anbringen, wie Fig. 2 zeigt, ohne daß der Effekt unterbleibt¹³⁾.

¹²⁾ Dies entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 100—200 Wasserstoff-Blasen pro Minute, gezählt in der Waschflasche unter Atmosphärendruck plus Druck des Kippischen Apparates; vergl. die Berechnung weiter unten.

¹³⁾ Es ist angebracht, hier darauf hinzuweisen, daß bei direkter Kühlung der Rohrstelle, an der sich der aufzulösende Spiegel befindet, nicht selten doch ein Ausbleiben der Erscheinung zu beobachten ist. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß beim thermischen Zerfall des Bleitetramethyls in ganz geringen Mengen schwerer flüchtige Produkte gebildet werden, die sich auf dem gekühlten Spiegel niederschlagen und ihm dem weiteren Angriff der Gase entziehen. Es ist dies auch der Grund, der das Arbeiten mit reinsten Reagenzien zum Erfordernis macht, da Verunreinigungen, auch sofern sie nicht (wie etwa O₂ und H₂S) mit dem Blei direkt reagieren und aus diesem Grunde die Versuche stören, den Anlaß zur Bildung schwerer flüchtiger Substanzen geben können, die sich dann in der Bergkrystall-Röhre mit Vorliebe auf den durch die Bleispiegel aufgerauten Stellen absetzen und dabei die Spiegel einhüllen. Ferner soll auch hier gleich darauf hingewiesen werden, daß Bleispiegel, die durch kurze Berührung mit der Luft infolge oberflächlicher Oxydation die Fähigkeit verloren haben, sich von dem aggressiven Gas lösen zu lassen, diese Fähigkeit wiedererlangen, wenn man sie in der Röhre durch direktes Erhitzen im Wasserstoffstrom einige Zentimeter weiter treibt.

Es schien uns vor allem wichtig, die Frage zu klären, welche chemische Verbindung sich beim Weglösen eines Bleispiegels bildet. Es läßt sich leicht zeigen, daß man bei diesem Prozeß eine durchaus beständige Substanz erhält, die in ihren Eigenschaften dem Bleitetramethyl zum mindesten außerordentlich ähnlich ist. Bringt man nämlich nach der beschriebenen Methode einen Bleispiegel an Stelle II (Fig. 2) zum Verschwinden und erhitzt während dieses Prozesses die Bergkrystall-Röhre durch einen zweiten Brenner an Stelle III, so erscheint dort nach Maßgabe des Verschwindens von II ein neuer Spiegel, der nach Beendigung des Prozesses an Stärke ungefähr mit dem verschwundenen Spiegel II übereinstimmt. Man kann den Versuch auch so leiten, daß man zunächst die beim Verschwinden des Spiegels II sich bildende Substanz in b mit flüssiger Luft ausfriert und erst nach Entfernung der flüssigen Luft und Wiederverdampfung des Kondensats die Zersetzung an Stelle III vornimmt. Ja, noch mehr: bei dieser Wiederzersetzung an Stelle III ist es möglich, einen weiteren Spiegel an Stelle IV seinerseits wieder zum Verschwinden zu bringen.

Man könnte nun vielleicht einwenden, daß beim Zerfall des Bleitetramethyls an Stelle I die Zersetzung keine vollständige sei, und einige der beobachteten Erscheinungen auf unzersetztes oder halb zersetztes Bleitetramethyl zurückzuführen seien.

Es wurde deshalb untersucht, welche Mengen Bleimethylverbindung die Stelle I unzersetzt passieren, indem wir die Röhre durch einen zweiten Brenner (etwa bei II) erhitzen. Hierbei wurde festgestellt, daß selbst bei stärkstem Erhitzen in I stets eine ganz geringe Menge Blei hinter der zweiten Flamme zur Abscheidung kam. Diese Menge reichte nun allerdings bei weitem nicht dazu aus, um in ihr den Urheber der beobachteten Erscheinungen zu erblicken, wohl aber lieferte die Aufklärung ihrer Herkunft einen weiteren Beitrag zur Erkennung der Lösungswirkung.

Man wird nämlich die Frage aufwerfen müssen, ob nicht beim thermischen Zerfall des Bleitetramethyls die aufzehrende Wirkung der gebildeten aggressiven Substanz am „eigenen“ Spiegel zu beobachten sei. Diese Frage muß bejaht werden. Es zeigt sich nämlich beim aufmerksamen Betrachten eines solchen Bleispiegels, daß er sowohl nach der Seite der Flamme hin, als auch nach der anderen Seite durch je einen scharfen Rand begrenzt ist. Während dies auf der der Flamme zugewandten Seite durch die Temperatur der Flamme bedingt wird, was man auch an der Neigung der Randlinie erkennen kann (vergl. Fig. 2), findet sich für das Auftreten der anderen scharfen Grenzlinie, die zumal bei stärker ausgebildeten Bleispiegeln sehr auffällig ist, zunächst keine Erklärung. Man sollte auf dieser Seite vielmehr ein langsames Abklingen des Bleibeschlages erwarten. Wir glauben nun, daß wir es hier mit einer zweiten Temperaturgrenze zu tun haben, und zwar derjenigen, von der an abwärts bereits wieder eine Rückvereinigung der beim Zerfall des Bleitetramethyls entstandenen Spaltprodukte möglich ist.

Diese Annahme wurde durch folgende Versuche bestätigt: Erhitzt man den blanken Teil des Rohres hinter einem Bleispiegel (I auf Fig. 2) mittels einer elektrischen Heizspirale auf eine Temperatur, die zwar die Abscheidung des Bleis an der Rohrwandung zuläßt, die Rückbildung von Bleitetramethyl aber verhindert, so erhält man tatsächlich einen breiteren, langsam abklingenden Bleispiegel. Läßt man nun den Prozeß des thermischen Zerfalls weiter

gehen und entfernt die Heizspirale, so wird der in die Breite gezogene Bleispiegel allmählich wieder auf die alte Grenzlinie reduziert. Durch Kontrolle mittels eines zweiten Brenners läßt sich zeigen, daß hinter einem unter Zuhilfenahme einer Heizspirale abgeschiedenen Bleispiegel praktisch kein unzersetztes durchgegangenes Bleitetramethyl mehr nachzuweisen ist. Andererseits ist man durchaus berechtigt, die Menge Blei, die bei den weiter oben genannten Versuchen — ohne Heizspirale — hinter dem zweiten Brenner zur Abscheidung kam, gleichzusetzen der Menge, die man beim selben Versuch am ersten Spiegel infolge seiner Begrenzung vermißt. (Die Fähigkeit, Bleispiegel im kälteren Teil des Rohres aufzulösen, wird durch die Heizspirale nicht beeinflusst.)

Bei den weiteren Versuchen arbeiteten wir meist mit der „quantitativen Zersetzungsmethode“, d. h. unter Verwendung einer Heizspirale hinter dem Bunsen-Brenner.

Um zu untersuchen, ob die Erscheinungen an das Vorhandensein von Wasserstoff als Transportgas gebunden sind, ersetzten wir den Wasserstoff durch eigens dazu hergestellten reinen Stickstoff¹⁴⁾. Es zeigte sich nicht der geringste Unterschied. Mit käuflichem Bomben-Stickstoff dagegen verlaufen die Versuche wegen seines Sauerstoff-Gehaltes völlig negativ.

Sämtliche Experimente, beim thermischen Zerfall von Antimonwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen ähnliche Erscheinungen hervorzurufen, waren ohne Ergebnis.

Es ist also aus den bisherigen Versuchen zu erkennen, daß beim thermischen Zerfall von Bleitetramethyl ein gasförmiges Agens entsteht, das in der Lage ist, metallisches Blei aufzulösen und in eine dem Bleitetramethyl ähnliche, wenn nicht identische Verbindung überzuführen. Dieses Agens ist nur kurze Zeit beständig, denn seine Wirksamkeit klingt bei zunehmendem Abstand zwischen Entstehungsort und Reaktionsort stark ab. Wie danach zu erwarten, läßt es sich auch nach Kondensation in flüssiger Luft nicht wieder auftauen; seine Wirksamkeit ist dann erloschen.

Wir versuchten, dieses aggressive Agens auch durch thermischen Zerfall anderer Metallmethylverbindungen zu bekommen. Dies gelang einwandfrei beim Zersetzen des Wismutmethyls, wohingegen Antimon- und Zinkmethyl für diese Versuche ungeeignet zu sein scheinen¹⁵⁾. Das Wismutmethyl war hierbei durch elektrische Glimmentladung zwischen Wismut-Elektroden im Methan-Strom dargestellt worden (vergl. Schluß der Abhandlung). Bemerkenswert ist, daß man sowohl Wismutspiegel durch Zerfall von Bleimethyl, wie auch Bleispiegel durch Zerfall von Wismutmethyl zur Auflösung bringen kann. Für die weiteren Untersuchungen verwandten wir jedoch immer Bleitetramethyl, da dieses nicht wie Wismutmethyl selbstoxydabel und zudem auch leichter zugänglich ist.

¹⁴⁾ Der Stickstoff wurde von Hrn. P. L. Günther unter besonders sorgfältigem Ausschluß von Luft durch Erhitzen einer Lösung von NH_4Cl und NaNO_2 dargestellt, gereinigt und getrocknet. Wir danken Hrn. Günther herzlich für seine Hilfe.

¹⁵⁾ Infolge der sehr starken Reflexion der Metallatome an den Rohrwänden (s. z. B. W. Gerlach, *Ergebn. d. exakt. Naturwissenschaften* III [Springer, Berlin 1924], S. 182, 188) erhält man aus diesen Verbindungen oftmals überhaupt keine Spiegelabscheidung beim thermischen Zerfall. Ferner bilden sich besonders aus dem Zinkdimethyl in der Hitze schwerer flüchtige Produkte, die die Untersuchungsröhre verschmieren.

Wir gingen nun daran, die Einwirkung des aus Bleimethyl entstehenden aggressiven Agens auf andere Metalle als Blei zu prüfen, um aus den Reaktionsprodukten einen Schluß auf die Natur dieser intermediär gebildeten Substanz ziehen zu können. Zu diesem Zweck wurden Spiegel aus Antimon und aus Zink der Einwirkung des lösenden Gases ausgesetzt; die Produkte von mehreren „aufgezehrten“ Spiegeln wurden gesammelt und untersucht.

Um Antimon und Zink als Spiegel in der Röhre abzuscheiden, hat sich als bestgeeigneter Weg langsame Destillation dieser Metalle im H_2 -Strom erwiesen. Man bringt zu diesem Zweck ein kleines Stückchen Metall in die Grube a der Quarzröhre und destilliert von hier mittels vorsichtiger elektrischer Erwärmung im H_2 -Strom unter etwa 1 mm Druck die gewünschte kleine Metallmenge bis zur Stelle II (Fig. 2), wo sie sich als Spiegel absetzt. Von hier kann sie nach der beschriebenen Methode weggelöst werden. Bei einem Metall wie Zink, bei dem durch die starke Reflexion der Atomstrahlen an den Rohrwänden das verdampfte Metall bei Zimmer-Temperatur oft nicht wieder zum Absitzen kommen kann, muß während des Destillationsprozesses die zur Abscheidung vorgesehene Rohrstelle dauernd durch Betupfen mit einem Wattebausch, der mit flüssiger Luft getränkt ist, gekühlt werden.

Um aus den Reaktionsprodukten des Antimons und Zinks mit der aggressiven Substanz die Metalle durch thermische Zersetzung erneut abzuscheiden, genügt es nicht, wie bei den Versuchen mit Bleispiegeln, die Röhre hinter dem weggelösten Spiegel durch einen zweiten Brenner zu erhitzen, sondern man muß die Reaktionsprodukte zunächst mittels flüssiger Luft ausfrieren. Alsdann läßt man sie auftauen und leitet sie bei sehr langsamer Strömungsgeschwindigkeit und höherem Wasserstoffdruck durch die erhitzte Rohrstelle. Nur so kommen die Metalle Antimon und Zink sicher zur Abscheidung¹⁶⁾. Zunächst wurden Versuche mit Antimon ausgeführt; der auf diesem Wege erhaltene Spiegel wurde zwecks chemischer Identifizierung mit einer Lösung von gelbem Schwefelammonium behandelt. Er löste sich leicht bei Zimmer-Temperatur bis auf minimale Spuren von Bleisulfid, die in gar keinem Verhältnis zu der Menge des Antimons standen und jedenfalls von nicht vollständiger Zersetzung des Bleitetramethyls herrührten.

Das Kondensat der durch die Zersetzungsprodukte von Bleitetramethyl weggefressenen Antimonspiegel bestand nach Entfernung des mitkondensierten Äthans im wesentlichen aus 2 Substanzen; einer weißen, die unterhalb -20° schmolz, und einer farbigen, die in ziegelroten Nadelchen kristallisierte, deren Krystallflächen stahlblau schimmerten, und die in unreinem Zustand (im Dampf der weißen Substanz) bei 13.5° schmolz. Die Schmelzen lösten sich ineinander zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die in flüssiger Luft zu einer leuchtend gelben Masse erstarrte. Beim Erwärmen durchlief diese Masse die Farben gelb, orange, rot und wurde im Augenblick des Schmelzens wieder annähernd farblos. Die Versuche im Stickstoffstrom führten zu denselben Produkten. Auf die im Fall des Antimons durch die gleichzeitige Entstehung zweier Produkte erschwerte Identifizierung wurde verzichtet¹⁷⁾,

¹⁶⁾ Neben der oben erwähnten starken Reflexion der Metallatome dürfte hier auch noch die leichte Rückbildung der Methylverbindung aus den Zersetzungsprodukten eine Rolle spielen.

¹⁷⁾ Wir vermuten, daß die unterhalb -20° schmelzende farblose Substanz Antimontrimethyl ist, die bei 13.5° schmelzende rote möglicherweise „Antimonkakodyl“ oder eine verwandte Verbindung mit mehr als einem Sb im Molekül.

da wir beim Auflösen von Zinkspiegeln nur ein Produkt erhielten, das leicht als Zinkdimethyl erkannt werden konnte.

In einem Vorversuch wurde zunächst durch Anwendung desselben Kunstgriffs, wie beim Antimon, die neugebildete Zink-Verbindung thermisch zersetzt. Hierbei wurde eine Zinkfolie erhalten, die im Rohre abblätterte. Auch hier konnten nur unwesentliche Mengen von mitgegangenem Blei festgestellt werden.

Eine andere Probe der auf gleichem Wege erhaltenen Substanz wurde in eine Röhre destilliert und im Vakuum abgeschmolzen. Beim Aufbrechen der Röhre im Dunkeln zersetzte sich die erhaltene Substanz unter Feuer-Erscheinung und Abscheiden von Zinkoxyd.

Zur Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes der erhaltenen Zinkverbindung wurden zunächst, soweit es bei der sehr geringen Menge unseres Untersuchungsmaterials möglich war, die leichter flüchtigen Bestandteile des Kondensats entfernt, indem das Kondensat 30 Sek. lang bei einer Temperatur von -90° mit der Pumpe verbunden wurde. Der Rückstand zeigte schon bei -60° Anzeichen von Erweichen und wurde bei -45° zur klaren Schmelze.

Die Siedepunkts-Bestimmung wurde nach der von Emich¹⁸⁾ empfohlenen mikro-analytischen Methode mit entsprechender Abänderung ausgeführt. (Die Substanz darf natürlich nicht mit Luft in Berührung kommen.) Unter etwas höherem als Atmosphärendruck wurde die Lage des Siedepunktes zwischen $+50$ und $+65^{\circ}$ ermittelt.

Schmelz- und Siedepunkt des reinen Zinkdimethyls liegen bei -40° bzw. $+46^{\circ}$; die des nächst höheren Homologen, des Zinkdiäthyls bei -28° bzw. $+118^{\circ}$. Aus dem Vergleich dieser Werte mit den gefundenen, zusammen mit der qualitativen Reaktion des Verbrennens an der Luft, kann man wohl das Vorhandensein von Zinkdimethyl als genügend bewiesen ansehen. Die Substanz, die sich beim Weglösen von Bleispiegeln bildet, dürfen wir darum jetzt wohl auch, im Einklang mit ihrem Verhalten, als Bleitetramethyl ansprechen.

Schließlich wurde die Einwirkung der aggressiven Substanz auf Schwefel untersucht, der an Stelle II der Röhre angeschmolzen war. Die Reaktionsprodukte waren von bemerkenswerter Flüchtigkeit und zeigten den bekannten üblen Geruch niederer organischer Schwefelverbindungen.

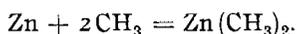
Es war nun noch zu erwägen, ob irgendein bekanntes Zersetzungsprodukt von Bleitetramethyl die beschriebenen Wirkungen erklären könnte. Da die Apparatur auf eine genaue Untersuchung der beim thermischen Zerfall des Bleitetramethyls entstehenden flüchtigen Produkte nicht eingerichtet war, mußten wir uns zunächst auf die spärlichen Angaben in der Literatur über analoge Vorgänge verlassen, nach denen man als die in erster Linie auftretenden Zerfallprodukte Äthan und Äthylen, vielleicht auch Methan und Acetylen, annehmen darf¹⁹⁾. Von der Abwesenheit einfach nachweisbarer Mengen des letzteren konnten wir uns allerdings überzeugen, da beim Einleiten der entstandenen Gase in eine Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak keine Fällung eintrat. Immerhin schien es wichtig, das Verhalten

¹⁸⁾ F. Emich, Lehrb. d. Mikrochemie, 2. Aufl. (Bergmann, München 1926), S. 51.

¹⁹⁾ V. v. Richter, Chemie d. Kohlenstoffverb. Bd. I (Cohen, Bonn 1909), S. 210; Bd. II (Cohen, Bonn 1913), S. 171; vergl. ferner die in Anm. 9 auf S. 1336 zitierte Literatur.

dieser vier Kohlenwasserstoffe gegen Metallspiegel zu untersuchen. Es hat sich gezeigt, daß alle vier — in der Kälte sowohl, wie beim Erwärmen der Spiegel mit fächernder Flamme — völlig wirkungslos bleiben²⁰⁾.

Wir kommen daher zum Schlusse, daß man sämtliche hier gemachten Beobachtungen nur dadurch erklären kann, daß man in der aggressiven Substanz das freie CH_3 -Radikal anrührt, dem eine, wenn auch kurze, so doch meßbare Lebensdauer zuzuschreiben ist. Unter den genannten Versuchs-Bedingungen war es also möglich, freies Methyl über längere Strecken zu transportieren und mit ihm — fern vom Entstehungsort — Reaktionen auszuführen. Die Bildung des Zinkdimethyls z. B. ist als einfache Additionsreaktion zu formulieren:



Um uns ein ungefähres Bild über die Lebensdauer des freien CH_3 -Radikals zu machen, wurden folgende Versuche angestellt, die trotz ihrer noch primitiven Meßtechnik in erster Annäherung befriedigende Resultate lieferten.

Als Maß für den Konzentrations-Abfall wurde das Abklingen der Aktivität (A) angenommen. Als Maß für dieses wurden die verschiedenen Zeiten t bestimmt, die gebraucht wurden, um durch Zersetzung von Bleitetramethyl unter konstant gehaltenen Versuchs-Bedingungen gleich starke Antimonspiegel in verschiedenen Entfernungen zum völligen Verschwinden zu bringen. Hieraus und aus der Strömungsgeschwindigkeit im Untersuchungsrohr ergeben sich die Werte für die „Halbwertszeit“ T des freien CH_3 -Radikals.

Zur Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit c ließen wir in einen Kolben von bekanntem Volumen eine den sonstigen Versuchs-Bedingungen entsprechende Anzahl von Gasblasen (gezählt in der Schwefelsäure-Waschflasche pro Zeiteinheit) einströmen. Aus der Druckzunahme im vorher evakuierten Kolben kann man die in einer Blase enthaltene Gasmenge berechnen. Diese Menge wird auf den Druck, der in der Bergkrystall-Röhre herrscht, umgerechnet und mit der Blasen-Anzahl pro Sek. multipliziert. Die hieraus resultierende Gasmenge liefert den Wert für die Strömungsgeschwindigkeit pro Sek. als Höhe eines Zylinders vom Querschnitt der Bergkrystall-Röhre und von dem der Gasmenge gleichen Volumen.

Die Messungen wurden für Strömungsgeschwindigkeiten von 100, 140 und 200 Blasen pro Minute durchgeführt, wie es unseren Versuchs-Bedingungen entsprach. Sie lieferten die Werte:

$c = 12 \text{ m}$	pro Sek.	bei 100 Blasen/Minute
$c = 13.8 \text{ m}$	„ „ „	140 „ „
$c = 16 \text{ m}$	„ „ „	200 „ „

Bei der Messung der Aktivität wurde der Gasstrom von 140—150 Blasen pro Minute ($c = 14 \text{ m}$ pro Sek.) mit stets der gleichen Menge Bleitetra-

²⁰⁾ Etwas anders wird das Resultat, wenn man die Gase zuvor durch eine stark erhitzte Rohrstelle geleitet hat. Während Methan auch dann noch indifferent bleibt, lassen sich beim Acetylen gewisse Wirkungen auf dünnste Spiegel von Antimon in allerdings außerordentlich schwachem Maße beobachten. Wesentlich kräftiger war die Wirkung des Äthylens, das unter erheblicher Kohle-Abscheidung einen thermischen Zerfall erleidet, bei welchem anscheinend vorübergehend das gleiche aggressive Agens wie beim Zerfall des Bleitetramethyls gebildet wird. (Bei diesem letzten Versuch ist allerdings die Möglichkeit einer Fehlbeobachtung gegeben, da das angewandte Äthylen nicht ganz rein war und eine deutliche Wirkung nur auf Antimon- und nicht auf Bleispiegel eintrat.)

methyl-Dampf beladen, indem das Gefäß A (Fig. 1) konstant bei einer Temperatur von -70° gehalten wurde. Der gesamte Gasstrom wurde unter immer gleichem Druck durch das Gefäß A geleitet.

Die Entfernungen l wurden gerechnet von der Mitte des die thermische Zersetzung des Bleitetramethyls bewirkenden Brenners bis zum Antimonspiegel (Spalte 1 der Tabelle I).

Tabelle I.

Entfernung l zwischen Entstehungsort und Reaktions- ort in cm	Zeitdifferenz z zwischen Entstehung und Reaktion in Sek.	Dauer d des Verschwindens der Spiegel in Sek.	Aktivität A $A = 1/d \cdot 1000$	$\log A$
4	2.9×10^{-3}	4	250.00	2.40
8	5.7×10^{-3}	11	90.91	1.96
13	9.3×10^{-3}	20	50.00	1.70
(18)	12.9×10^{-3}	25	40.00	(1.60)
22	15.7×10^{-3}	45	22.22	1.35
28	20.0×10^{-3}	70	14.29	1.16
33	23.6×10^{-3}	100	10.00	1.00
37	26.4×10^{-3}	150	6.67	0.82

Aus der Strömungsgeschwindigkeit c und der Entfernung l ergibt sich die seit der Entstehung des Radikals verfllossene Zeit z als $z = l/c$; bei der konstant gehaltenen Strömungsgeschwindigkeit $c = 1400$ cm pro Sek. war demnach in Spalte 2 der Tabelle I $z = l/1400$ einzusetzen.

Die Dauer d der Auflösung der Antimonspiegel wurde gerechnet vom Einschalten des Gefäßes A bis zum völligen Verschwinden des Spiegels (Spalte 3 der Tabelle I). Als relatives Maß der Aktivität — und daher auch der Konzentration — der Radikale kann der reziproke Wert von A gelten (Spalte 4 der Tabelle I).

In Kurve I der Fig. 3 haben wir als Abszissen die Entfernungen l und als Ordinaten die Aktivitäten A aufgetragen; in Kurve II als Abszissen die Zeiten z und als Ordinaten abermals die Aktivitäten A. Man erkennt, daß trotz der mit ziemlich großen Fehlerquellen behafteten Messung von A die erhaltenen Punkte sich gut durch Kurven verbinden lassen. Nur der bei $l = 18$ ($z = 12.9 \times 10^{-3}$) gemessene Wert fällt so weit heraus, daß wir ihn bei den folgenden Berechnungen nicht berücksichtigt haben.

Ob die Abnahme der Aktivität A mit der Zeit einen exponentiellen Verlauf zeigt, läßt sich am einfachsten graphisch erkennen, indem man, gegen z als Abszisse, statt A nunmehr die Logarithmen von A (Spalte 5 der Tabelle I) als Ordinaten aufträgt (Kurve III der Fig. 3). Man sieht sofort, daß tatsächlich im größeren Teil des von uns verfolgten Bereiches (von $z = 9.3$ bis $z = 26.4$) dies der Fall ist. Die ersten beiden gemessenen Werte ($z = 2.9$ und $z = 5.7$) zeigen eine zu hohe Aktivität, deren Ursache wir nicht mit Bestimmtheit angeben können. Neben anderen Möglichkeiten, die hier zu diskutieren zu weitschweifig wäre, scheint uns besonders die größere Nähe zur Flamme und die dadurch bewirkte erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Antimonspiegel und Radikal eine Erklärung für

das Abweichen der beiden ersten Werte zu geben. In dem Bereich, in welchem der Zerfall exponentiell erfolgt, können wir ganz so wie bei radioaktiven

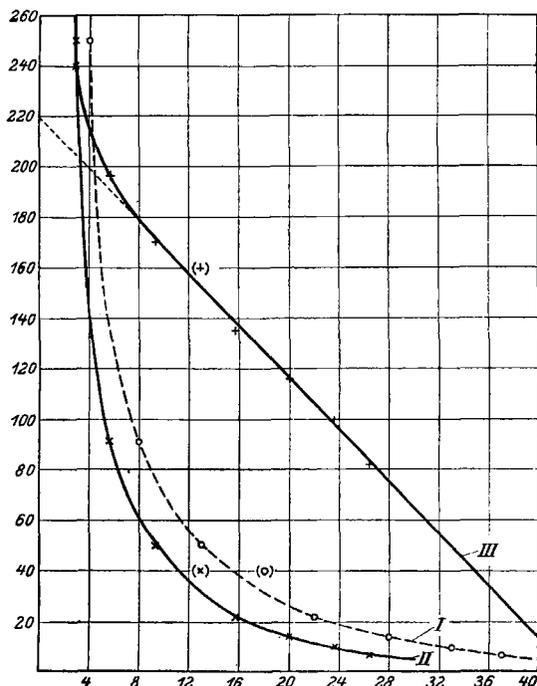


Fig. 3.

Messungen direkt aus der Neigung der Geraden III die „Halbwertszeit“ T des Radikals CH_3 ablesen. Aus den Schnittpunkten der Geraden III mit den Koordinaten-Achsen²¹⁾ ergibt sich eine „mittlere Lebensdauer“ τ (als reziproker Wert der „Zerfallskonstante“ k):

$$\tau = 1/k = 8.4 \times 10^{-3} \text{ Sek.},$$

entsprechend einer „Halbwertszeit“ T :

$$T = 0.69 \tau = 5.8 \times 10^{-3} \text{ Sek.}$$

Um über die Genauigkeit, mit der der Zerfall des CH_3 einem exponentiellen Gesetz folgt, nicht nur graphisch uns zu orientieren, haben wir auch noch in der üblichen Weise berechnet, ob die Größe k der Formel für monomolekularen Verlauf:

$$k = 1/t \ln A_1/A_2$$

konstant ist. Tabelle II zeigt das Ergebnis dieser Prüfung. Man sieht, daß in dem Bereich von $l = 13$ ($z = 9.3$) bis $l = 37$ ($z = 26.4$) tatsächlich befriedigende Konstanz herrscht. (Unter der Annahme einer bimolekularen Reaktion weisen die Werte von k einen starken Gang auf.)

Aus dem Mittelwert der Konstanten ($k = 118$) berechnet sich in Übereinstimmung mit dem obigen Wert eine Halbwertszeit des Radikals CH_3 :

$$T = 5.8 \times 10^{-3} \text{ Sek.}$$

²¹⁾ Für $t = 0$ ist $\log A = 2.20$; für $\log A = 0$ ist $t = 42.4$.

Es wäre verfrüht, auf Grund dieser einen Meßreihe den Mechanismus des Verschwindens der freien CH_3 -Gruppen und die Ursache des monomolekularen Verlaufs zu diskutieren²²⁾; erst müssen noch Versuche in anderen

Tabelle II.

1	z	t	A	$\ln A_1/A_2$	$k = 1/t \cdot \ln A_1/A_2$
13	9.3×10^{-3}	0	50.00	—	—
22	15.7×10^{-3}	6.4×10^{-3}	22.22	2.30×0.35	127
28	20.0×10^{-3}	10.7×10^{-3}	14.29	2.30×0.54	117
33	23.6×10^{-3}	14.3×10^{-3}	10.00	2.30×0.70	113
37	26.4×10^{-3}	17.1×10^{-3}	6.67	2.30×0.88	118

Transportgasen (z. B. Argon) angestellt und auch die Abhängigkeit von Gasdruck, Strömungsgeschwindigkeit und katalytischen Einflüssen studiert werden. Die Feststellung, daß in dem bisher untersuchten Fall der Verlauf der Reaktion in guter Annäherung monomolekular war, gibt uns aber die Möglichkeit, zur ersten Charakterisierung der Beständigkeit des freien Methyls die einfache Angabe zu machen, daß in einer Wasserstoff-Atmosphäre von 2 mm Druck die Konzentration an freiem Methyl im Lauf von rund 0.006 Sekunden auf die Hälfte sinkt²³⁾. In weniger als 0.1 Sekunde muß demnach praktisch alles freie Methyl verschwunden sein. Diese außerordentlich kurze Lebensdauer gibt die Erklärung, warum bisher der Nachweis des freien Methyls nicht geglückt ist. Neben dem verringerten Druck, unter dem wir arbeiteten, ist es namentlich die hohe Strömungsgeschwindigkeit und die dadurch gegebene Möglichkeit, sehr kurzlebige Substanzen zu beobachten, die die Feststellung hat gelingen lassen. Wir beabsichtigen, nach ähnlichen Methoden auch die Existenzfähigkeit anderer freier Radikale zu untersuchen.

Zum Schluß seien noch ein paar Worte der Frage der Bildung von Metallhydriden durch Glimmentladung in methan-haltigem Wasserstoff gewidmet²⁴⁾. Wie eingangs bereits erwähnt, ist es gelungen, nachzuweisen, daß auf diesem Wege Zinnwasserstoff entsteht. Das zur Analyse gebrachte zinn-haltige Gas stellte aber nur die am leichtesten flüchtige

²²⁾ Man wird natürlich zunächst an die beiden Möglichkeiten denken, daß CH_3 mit überschüssigem Wasserstoff reagiert, oder daß eine Wandreaktion vorliegt, wodurch der monomolekulare Verlauf verständlich würde. Gegen die erste Möglichkeit kann die — allerdings unsichere — Abschätzung des Vorzeichens der Wärmetönung angeführt werden (s. K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Ztsch. physikal. Chem. **139**, Abt. A, 64, 67 [1928]).

²³⁾ Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Halbwertszeit des einatomigen Wasserstoffs bei Abwesenheit störender Gase, wie etwa Halogenwasserstoffe, auf einige Zehntel Sekunden geschätzt wird (s. K. F. Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. **113**, 200 [1924], **119**, 385 [1926]); das freie Methyl ist demnach in Wasserstoff sehr wesentlich unbeständiger. Immerhin ist seine Lebensdauer jedenfalls viel größer als die der meisten Molekültrümmer, die nach den Ergebnissen der Kanalstrahl-Analyse im Entladungsrohr auftreten, und auch als „freie Radikale“ — allerdings mit elektrischen Ladungen — aufgefaßt werden können (vergl. dazu M. Gomberg, Chem. Rev. **2**, 301 [1925]).

²⁴⁾ Über Glimmentladungen in reinem Methan und dessen Verwandlung in Acetylen s. die kürzlich erschienene Arbeit von F. Fischer und K. Peters (Brennstoff-Chem. **10**, 108 [1929]).

Fraktion dar, und es scheint uns auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse über die Beständigkeit der CH_3 -Gruppe sehr wahrscheinlich, daß sich außerdem auch Zinntetramethyl gebildet hat, welches — vermischt mit Kohlenwasserstoffen — in den schwereren Fraktionen zurückblieb²⁵⁾. Die relativen Mengen, in denen sich Hydrid und metallorganische Verbindung bilden, scheinen je nach dem Metall verschieden zu sein. Beim Antimon dürfte das Hydrid weitaus überwiegen, beim Blei die Methylverbindung²⁶⁾.

Wieso sich, z. B. beim Zinn, ohne organische Beimengung gar kein Hydrid bildet²⁷⁾, nach Zusatz eines Kohlenwasserstoffs aber in leicht nachweisbarer Menge, darüber können wir auch heute nur Vermutungen aufstellen. Wir sind geneigt, die metallorganische Verbindung als notwendiges Zwischenprodukt bei der Entstehung des Hydrids durch Glimmentladung anzusehen, und in diesem Zusammenhang möchten wir daran erinnern, daß auch eine ganz andere Methode zur Zinnwasserstoff-Darstellung, nämlich die durch Elektrolyse einer zinnhaltigen Lösung, erst dann gute Ausbeuten gegeben hat, als wir „zur Erhöhung der Überspannung der Kathode“ dem Elektrolyten organische Substanzen, wie Gelatine, Dextrin oder Gummi arabicum, zusetzten²⁸⁾. Es scheint nicht ausgeschlossen und jedenfalls der Nachprüfung wert, ob nicht vielleicht auch hier der Weg zum Hydrid über eine organische Zinnverbindung geführt hat.

Für Mittel zur Beschaffung der Apparatur sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu großem Dank verpflichtet.

²⁵⁾ Eine einfache Unterscheidung zwischen Methylverbindungen und Hydriden dürfte jetzt oft dadurch möglich sein, daß nur die ersteren bei der Zersetzung in der oben beschriebenen Versuchsröhre die Fähigkeit zeigen, Spiegel von Blei, Wismut, Antimon und Zink aufzulösen.

²⁶⁾ Dies erklärt unsern Mißerfolg, Bleiwasserstoff durch eine Analyse nachzuweisen; doch glauben wir, daß sich immer auch etwas Bleiwasserstoff bildet, weil wir stets beobachteten, daß neben der beständigen flüchtigen Bleiverbindung auch eine labile entsteht, die sich meist schon in den Zuleitungsrohren unter Blei-Abscheidung zersetzt. Daß diese Substanz Bleiwasserstoff ist, kann man vorläufig allerdings nur indirekt auf Grund des radioaktiven Beweises für seine Existenz (B. 53, 1693 [1920]) plausibel machen.

²⁷⁾ vergl. z. B. die völlig negativ verlaufenen Versuche, durch Funken zwischen Zinn-Elektroden in reinem flüssigen Wasserstoff Zinnhydrid zu erzeugen (F. Paneth, Ztschr. Elektrochem. 29, 97 [1923]).

²⁸⁾ F. Paneth und E. Rabinowitsch, B. 57, 1877 [1924].