

mit Jod verbundene Molekülgruppe genau wie Kalium und Natrium; sie ist in jeder Beziehung ein organisches Metall.

Der wesentliche Unterschied gegenüber den Alkalimetallen liegt nur darin, daß die Spaltung des Tetraäthyl-ammoniums schon bei tiefen Temperaturen einsetzt, während die Spaltung der Alkalimetalle selbst durch die stärksten elektrischen Kräfte bisher nicht gelungen ist.

In orientierenden Versuchen wurde festgestellt, daß Tetramethyl- und Tetra-*n*-propyl-ammoniumjodid bei der Elektrolyse die gleichen Erscheinungen geben, nicht aber das Triäthylphenyl-ammoniumjodid, bei dem sich an der Kathode sofort ein braunes Öl ausscheidet, das als *N*-Diäthyl-anilin erkannt wurde. In diesem Verhalten gleicht der Komplex also dem Ammonium selbst; es bleibt aber noch zu entscheiden, ob es diesen leichten Zerfall der stärkeren Belastung des Ammonium-Stickstoffs durch die Phenylgruppe oder der Asymmetrie des Moleküls verdankt.

Versuche, nach der Methode von H. Moissan durch Umsetzung von Kalium, Natrium und Calcium mit Tetraalkyl-ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak zu den freien Radikalen zu gelangen, konnten mangels einer charakteristischen Reaktion, die es gestattet, freies Ammonium neben Alkalimetall in Lösung nachzuweisen, noch nicht zu einem entscheidenden Resultat gelangen; ebenso waren alle Bemühungen vergeblich, andere Lösungsmittel, wie Pyridin und Chloroform, an Stelle des Ammoniaks zu verwenden.

## 200. Fritz Paneth und Otto Nörring: Über Bleiwasserstoff.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 26. Juli 1920.)

### 1. Radiochemischer Nachweis eines gasförmigen Bleiwasserstoffs.

Vor einiger Zeit wurde über zwei neue gasförmige Hydride, den Wismutwasserstoff<sup>1)</sup> und Zinnwasserstoff<sup>2)</sup>, berichtet und hervorgehoben, daß zwar beim Wismutwasserstoff die Auffindung durch Verwendung einer radiologischen Methode erleichtert wurde, daß aber die Entdeckung beider schon vor längerer Zeit auch mit den üblichen Laboratoriumsmitteln hätte erfolgen können, da sie nach einem einfachen und häufig für Hydride angewendeten Verfahren — Zersetzung einer Magnesium-Legierung — in wägbaren Mengen zu gewinnen

<sup>1)</sup> B. 51, 1704 und 1728 [1918]; im Folgenden als loc. cit. bezeichnet.

<sup>2)</sup> B. 52, 2020 [1919].

sind. Beim Bleiwasserstoff, dessen Existenz in dieser Mitteilung bewiesen werden soll, ist es dagegen nicht verwunderlich, daß er bisher der Aufmerksamkeit entgangen und — zum Unterschied vom Wismut und Zinn — auch keinerlei systematische Versuche zu seiner Synthese unternommen worden sind. Auch unsere Experimente mit inaktivem Blei zeigten zunächst nur, daß nach den gebräuchlichen Methoden das Hydrid dieses Elementes nicht zu gewinnen ist, so daß hier erst die Kenntnis der Wasserstoff-Verbindungen der Atom-analogen Zinn und Wismut und die günstigen, mit radioaktivem Blei erhaltenen Ergebnisse den Anreiz geben konnten zu ziemlich mühsamen und lange negativ verlaufenden Versuchen, die schließlich auf einem neuartigen Weg das angestrebte Ziel erreichen ließen.

Da das Element Blei in verschiedenen Arten vorkommt, von denen einige radioaktiv sind, schien es am zweckmäßigsten, zunächst — ebenso wie beim Wismut — mit Hilfe des Elektroskops nach seinem Hydrid zu suchen<sup>1)</sup>. Die dort angestellten Versuche hatten bereits zu einer einschränkenden Behauptung über die Möglichkeit einer Bleiwasserstoff-Darstellung geführt: Da stets radioaktives Blei (Thorium B) gleichzeitig mit dem radioaktiven Wismut (Thorium C) in Form seiner Magnesium-Legierung zersetzt wurde und sich doch nur Wismut im Elektroskop nachweisen ließ, wurde geschlossen, daß das Element Blei »entweder kein Hydrid zu bilden imstande ist, oder, vorsichtiger ausgedrückt, daß aus einer Blei-Magnesium-Legierung sich unter gleichen Bedingungen nicht einmal ein Prozent der beim Wismut schon so geringen Ausbeute gewinnen läßt«<sup>2)</sup>. Es handelte sich nun darum, die Untersuchungsmethode genügend zu verfeinern, um auch noch unterhalb dieser Grenze bestimmte Aussagen machen zu können.

Wir gingen zu diesem Zweck so vor, daß wir nicht mehr wie bei den Versuchen mit Wismutwasserstoff das entwickelte Gas direkt in ein Emanations-Elektroskop leiteten, sondern durch eine erhitzte Hartglasröhre streichen ließen, wobei sich, wie schon gezeigt<sup>3)</sup>, durch quantitative Zersetzung des Thorium-C-Wasserstoffs ein unsichtbarer »Spiegel« vom Thorium C vor und hinter der erhitzten Stelle des Rohres niederschlägt. Wenn man hierauf das Glasrohr in Stücke von 1.5—2 cm Länge zerschneidet, die einzelnen Stücke zerstückt und die erhaltenen Splitter auf Metallschälchen ausbreitet — wobei man darauf achten muß, daß alle Splitter, soweit bei ihnen noch die Krümmung zu erkennen ist, mit der konkaven Seite nach oben liegen —,

<sup>1)</sup> Über die Methode siehe loc. cit. S. 1906 ff.

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 1727.    <sup>3)</sup> loc. cit. S. 1718 ff.

kann man die Messungen aus mehreren Gründen<sup>1)</sup> einfacher und gleichzeitig genauer ausführen, als im Emanations-Elektroskop.

Wir stellten die Versuche in der Weise an, daß wir Magnesiumpulver (Merck) zwischen 2 Uhrgläsern mit Thorium B und Thorium C aktivierten<sup>2)</sup> und zwar mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Blei-Magnesium-Legierung gegen Feuchtigkeit<sup>3)</sup> diesmal in einem Exsiccator. Das Pulver wurde etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde nach der Entnahme, also nach völligem Absterben der adsorbierten Thorium-Emanation unter Verwendung einer Woulfeschen Flasche<sup>4)</sup> in 0.2-n. oder 1-n. Salzsäure eingetragen und das entwickelte Gasgemisch mit Hilfe eines Wasserstoffstroms zunächst durch ein Wattfilter wechselnder Stärke und dann durch eine erhitzte Hartglasröhre getrieben. Vor und hinter der heißen Stelle schied sich dabei, wie die in der oben beschriebenen Weise vorgenommenen Messungen ganz im Einklang mit unseren früheren Ergebnissen zeigten, fast reines Thorium C aus; in den ersten Stunden war keine Abweichung vom reinen »C-Abfall« zu bemerken, nach dem Sinken der Aktivität auf wenige Prozente trat aber bereits eine nachweisbare Verlangsamung ein, und nach 24 Stunden, wenn das Thorium C praktisch völlig abgeklungen sein müßte, war noch eine mit der beschriebenen Anordnung gut meßbare Aktivität übrig, die nunmehr bis zu ihrem Verschwinden tagelang genau mit der Periode des Thorium B abfiel<sup>5)</sup>. Nach Berücksichtigung der notwendigen Korrekturen — namentlich Reduzierung der B- und C-Messungen auf die gleiche Zeit — ergab sich, daß die Gesamtmenge des in die Röhre gelangten Thorium B bei Verwendung eines leichten Wattfilters fast 1% der zum übergegangenen Thorium C

<sup>1)</sup> Der natürliche Abfall, der hier bereits von der Größenordnung der zu bestimmenden Aktivität ist, kann zwischen den Messungen stets kontrolliert werden; außerdem fällt die Störung der Anfangsmessungen (vgl. l. c. S. 1712) fort; ferner sind Spuren von Emanation (vgl. l. c. S. 1710 u. 1713) unschädlich, da sie unzersetzt durch die heiße Zone streichen.

<sup>2)</sup> Vergl. loc. cit. S. 1710 f.

<sup>3)</sup> Die darin enthaltene Verbindung  $Mg_2Pb$  wird durch die Luftfeuchtigkeit viel rascher zersetzt, als  $Mg_2Sn$  oder gar  $Mg_3Bi_2$  (N. J. Stepanow, Z. a. Ch. 78, 1, 11, 26 [1912]).

<sup>4)</sup> Näheres siehe B. 52, 2023 [1919].

<sup>5)</sup> Kleine Abweichungen können dadurch hervorgerufen werden, daß sich an der Stelle des aktiven Beschlags auch ein schwacher weißer Spiegel — wahrscheinlich  $SiO_2$  aus zersetztem Siliciumwasserstoff — absetzt, der durch seinen wechselnden Wassergehalt die Stärke der  $\alpha$ -Strahlung in unregelmäßiger Weise beeinflusst; diese Störungen tragen aber einen ganz anderen Charakter als die durch Beimengungen einer fremden radioaktiven Substanz hervorgerufenen und können die Erkennung des Thorium B nicht erschweren.

gebörenden Gleichgewichtsmenge betrug, durch stärkere Filter wesentlich vermindert und durch ein besonders dichtes auf etwa den 20. Teil dieses Wertes herabgedrückt wurde, aber auch in diesem Fall noch zweifelsfrei nachzuweisen war. Nun beläuft sich die Ausbeute an Thorium C nach den seinerzeit im Wiener Radium-Institut vorgenommenen Messungen<sup>1)</sup> auf einige Promille der Ausgangsmenge; unter Zugrundelegung dieses Wertes folgt, daß bei Thorium B die Ausbeute je nach dem Filter zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-5}$  schwankt. Eine Änderung der Konzentration der Säure erwies sich innerhalb der angewendeten Grenzen als gleichgültig.

Aus den geschilderten Versuchen zogen wir den Schluß, daß bei der Zersetzung einer Blei-Magnesium-Legierung durch verdünnte Salzsäure stets ein sehr kleiner Bruchteil des Bleis in gasförmigen Bleiwasserstoff verwandelt wird. Allerdings konnten wir diesen Schluß hier nicht so wie beim Wismutwasserstoff durch den Hinweis auf das andere nicht in merkbarer Menge übergehende Radio-Element stützen, und auch der Nachweis der Gasnatur durch Kondensation und Wieder-Verflüchtigung war bei der geringeren Aktivität des uns hier zur Verfügung stehenden Präparates und der hundertmal schlechteren Ausbeute nicht möglich. Ja die Beobachtung, daß eine Verstärkung des Wattenfilters die Ausbeute an Thorium B um soviel mehr als die an Thorium C herabdrückte, welche bei den gleichen Versuchen nur etwa auf die Hälfte sank, könnte vielleicht sogar die Deutung nahe legen, daß das Thorium B eben nur in feinsten Verteilung, nicht als Gas vorlag<sup>2)</sup>. Da aber auch die dichtesten Wattenfilter nicht imstande waren, das Thorium B ganz zurück zu halten, und außerdem beim Lösen des Magnesiums in 0.2-n. Salzsäure gar kein starkes Versprühen auftritt, schien es uns viel plausibler, daß die stärkere Abhängigkeit der Ausbeute von der Filterdichte eine Folge der leichteren Zersetzlichkeit des gasförmigen Bleiwasserstoffs sei<sup>3)</sup>; wir betrachteten seine Existenz darum bereits auf Grund dieser radiologischen Messungen als äußerst wahrscheinlich und nahmen, gestützt auf diese Überzeugung, Versuche zu seiner Darstellung aus gewöhnlichem Blei in Angriff.

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 1713.

<sup>2)</sup> Daß es sich in der Marshschen Röhre unter Spiegelbildung absetzt, kann nicht als Beweis für die Gasnatur angeführt werden; siehe das weiter unten über die Entstehung von Spiegeln aus Suspensionen von Arsen und Wismut Gesagte.

<sup>3)</sup> Sogar Arsenwasserstoff wird ja durch feuchte Wattenfilter merklich zerlegt. (G. Lockemann, Z. Ang. 18, 491 [1905]).

## 2. Darstellung von Bleiwasserstoff aus gewöhnlichem Blei.

## a) Versuche mit Blei-Magnesium-Legierungen.

Beim Wismutwasserstoff hatte sich gezeigt, daß die Ausbeute aus einer durch Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Wismut und Magnesium gewonnenen Legierung nur den 20. Teil von jener betrug, die unter Anwendung eines mit Thorium C aktivierten Magnesiums erhalten wurde<sup>1)</sup>; sie genügte daher trotz der großen Empfindlichkeit der zum Nachweis verwendeten Marshschen Probe nur gerade, um aus etwa 1 g Legierung ohne Schwierigkeit kräftige Spiegel zu erhalten. Die Aussichten, aus einer Legierung von gewöhnlichem Blei und Magnesium nachweisbare Mengen von Bleiwasserstoff zu gewinnen, von dem sich ja nach dem Ergebnis der radiochemischen Versuche unter gleichen Bedingungen bestenfalls der 100. Teil des Wismutwasserstoffs bildet, waren darum von vornherein nicht groß. Andererseits mußte als vielversprechend angesehen werden, daß in der Blei-Magnesium-Legierung sich die Verbindung  $Mg_2Pb$ <sup>2)</sup> findet, die ganz so wie  $Mg_3Sn$  oder  $Mg_3Bi$  als Derivat der gesuchten Wasserstoff-Verbindung anzusehen ist<sup>3)</sup>, und daß sich auch in den Legierungen mit Natrium und Calcium die entsprechenden binären Verbindungen des Bleis  $Na_4Pb$ <sup>4)</sup> und  $Ca_2Pb$ <sup>5)</sup> auf metallographischem Weg haben nachweisen lassen. Auch in den Tetraalkyl- und Tetraaryl-Derivaten kommt eine große Ähnlichkeit mit dem Verhalten des vierwertigen Zinns zum Ausdruck<sup>6)</sup>. Trotzdem stehen Zinn und Blei

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 1736.

<sup>2)</sup> G. Grube, Z. a. Ch. 44, 117 [1905]; N. S. Kurnakow und N. J. Stepanow, ebenda 46, 177 [1905]; N. J. Stepanow, loc. cit.

<sup>3)</sup> Kurnakow und Stepanow (loc. cit. S. 191) heben ausdrücklich hervor, daß » $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Pb$  und  $Mg_3Bi$  nach dem Typus bisher unbekannter Wasserstoff-Verbindungen  $SnH_4$ ,  $PbH_4$  und  $BiH_3$  gebaut sind«. Dies ist nebenbei bemerkt die einzige Stelle in der Literatur, wo wir eine formelmäßige Angabe über eine zu erwartende Wasserstoff-Verbindung des Bleis fanden; zur Erklärung auffallender Beobachtungen bei der Elektrolyse des Bleis wurde allerdings mehrmals ein als fester Stoff gedachter »Bleiwasserstoff« herangezogen (F. Wöhler, A. Suppl. 2, 135 [1862]; E. Duter, C. r. 109, 108 [1889]), doch ohne den Versuch, über seine Zusammensetzung etwas auszusagen. Vergl. zur Frage eines elektrolytisch entstehenden festen Bleiwasserstoffs auch G. Bredig und F. Haber (B. 31, 2741, 2748 [1898]).

<sup>4)</sup> C. H. Mathewson, Z. a. Ch. 50, 171 [1906]; J. Goebel, ebenda 106, 209 [1919].

<sup>5)</sup> N. Baar, ebenda 70, 352 [1911]; bei Zinn ist der für die Verbindung  $Ca_2Sn$  in Frage kommende Mischungsbereich noch nicht untersucht.

<sup>6)</sup> s. z. B. E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2150 [1919]; hier Verweisungen auf die ältere Literatur.

ebenso wie Antimon und Wismut »betrifft ihrer Verbindungsfähigkeit nicht in dem engen Verband einer homologen Reihe<sup>1)</sup>. Da aber das Verhalten von Antimon und Wismut zu anderen Metallen noch verschiedener ist, als das von Zinn und Blei<sup>2)</sup> und gleichwohl die Wasserstoff-Verbindung auch bei Wismut vertreten ist, kann diese Betrachtung nur zur Stärkung der Überzeugung von der Existenz eines Bleiwasserstoffs dienen.

Wir haben in der beim Wismut und Zinn gut bewährten Weise eine große Anzahl von Versuchen angestellt, um aus Blei-Magnesium-Legierungen in der Marshschen Röhre Bleispiegel zu erhalten<sup>3)</sup>. Es ist uns trotz vielfacher Variation des Mischungsverhältnisses von Blei und Magnesium, der Magnesiumarten und der Dauer und Temperatur der Erhitzung vorläufig nicht gelungen, irgendwelche mit Sicherheit als positiv zu bezeichnende Resultate zu erzielen. Manchmal bekamen wir ganz schwache braune Ringe, die schon nach ihrer Nähe zur Flamme bestimmt nicht von Arsen oder Antimon herrühren konnten und, wie man aus dem Zusammenhang mit unseren anderen Ergebnissen vermuten kann, wahrscheinlich aus Blei bestanden. Sie waren aber nicht stark genug, um eine sichere chemische Identifikation zu ermöglichen, in einigen Fällen außerdem in das erweichte Glas ein-gebrannt, so daß sie überhaupt nicht mehr reagierten.

Wir halten es trotz dieses Mißerfolges mit Rücksicht auf das radiochemische Ergebnis für sehr wahrscheinlich, daß es gelingen wird, auch aus der Blei-Magnesium-Legierung nachweisbare Mengen von Bleiwasserstoff zu gewinnen, sowie man erst einmal die günstigste Darstellungsart der Legierung ermittelt hat. In Anbetracht der hier herrschenden Analogie wird es wohl möglich sein, Verbesserungen in der Darstellung der Wismut-Magnesium- und Zinn-Magnesium-Legierungen auch für den Bleiwasserstoff nutzbar zu machen. Da derartige Arbeiten bereits in diesem Laboratorium im Gang sind, schien es uns zweckmäßig, die Synthese des Bleiwasserstoffs auf diesem vorläufig wenig aussichtsvollen Weg nicht weiter zu verfolgen, sondern zu untersuchen, ob das Ziel nicht von einer ganz anderen Seite zunächst leichter zu erreichen sei.

#### b) Elektrochemische Darstellung von Bleiwasserstoff.

Wir haben zunächst die verschiedenen Methoden, die zur Darstellung von Hydriden auf elektrochemischem Weg ausgearbeitet

<sup>1)</sup> G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie (Leipzig 1914), S. 229.

<sup>2)</sup> G. Tammann, loc. cit.

<sup>3)</sup> Gleichzeitig mit uns hat auch Hr. Karl Fürth an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag in Fortsetzung der Versuche über Zinnwasserstoff Experimente in dieser Richtung ausgeführt.

worden sind oder bei denen als Begleiterscheinung ihre Entstehung beobachtet worden ist, auf Blei anzuwenden versucht, aber weder Gleichstrom-Elektrolyse mit Bleikathode — ein Verfahren, das bei Tellur<sup>1)</sup> und, wie wir gefunden haben, auch bei Antimon sehr gute Resultate ergibt —, noch elektrische Zerstäubung durch Induktionsfunken oder Bogen in Wasserstoffgas unter mannigfach variierten Entladungsbedingungen, noch endlich kolloidchemische Dispersionsmethoden ergaben den geringsten Anhaltspunkt für die Bildung des Hydrids; auch bei Wismut versagten alle diese Methoden<sup>2)</sup>. Schließlich versuchten wir eine Kombination der elektrolytischen und der Zerstäubungsverfahren in der Weise, daß wir die Gleichstrom-Elektrolyse durch Funken unterbrechen ließen. Es schien uns denkbar, daß, wenn Funken zwischen der aus Wismut oder Blei bestehenden Kathode und dem Elektrolyten übergehen, durch die gleichzeitige Verdampfung des Metalls und Zersetzung des Elektrolyten unter Wasserstoff-Entwicklung und die sofort darauf durch die Flüssigkeit bewirkte Kühlung eines Teils der Reaktionsprodukte besonders günstige Bedingungen für eine Hydridbildung geschaffen werden; denn das Versagen der elektrolytischen Methode beruht ja vermutlich auf zu schwerer Angreifbarkeit der kompakten Elektrode, das der Verstäubungsversuche in Wasserstoff auf zu langsamer Abkühlung der Reaktionsprodukte, das der kolloidchemischen Zerstäubungen auf zu geringer Konzentration der gebildeten H- und Pb-Atome.

Nach längeren Versuchen fanden wir, daß der in der Figur 1 abgebildete ganz einfache Glas-Apparat den Zweck, kräftige Funken zwischen Elektrode und Elektrolyt hervorzurufen, gut erfüllt<sup>3)</sup>.

Das zylindrisch geformte Kathodengefäß<sup>4)</sup> hat seitlich einen Ansatz, der zum offenen Anodenschenkel führt, unten eine Öffnung, durch die die Kathode eingesetzt wird, und trägt oben 2 Glasrohre, von denen das eine zur Zu-

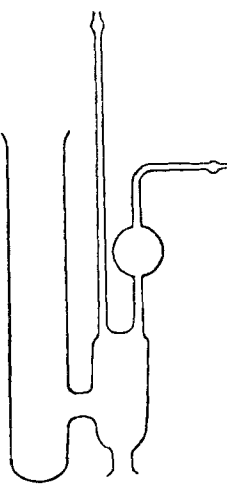
<sup>1)</sup> E. Ernyei, Z. a. Ch. 25, 313 [1900].

<sup>2)</sup> Kurze Angaben über unsere Versuchsanordnungen und eine Übersicht über die in der Literatur zerstreuten Mitteilungen über elektrochemische Bildung von Hydriden geben wir in Z. El. Ch. 26 [1920]. Hier sei nur erwähnt, daß bei allen unsern Versuchen das Auftreten von Spiegeln in der Marshschen Röhre durch Vorschaltung dichter Wattefilter verhindert wurde, demnach nur verstäubtes Metall vorlag.

<sup>3)</sup> Zu besonderem Dank sind wir Hrn. Walter Neumann verpflichtet, der dem einen von uns während der Monate Mai und Juni 1919 an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag bei der Ausarbeitung dieser elektrochemischen Methode wertvolle Hilfe geleistet hat. Hrn. Anton Marschall danken wir für seine erfolgreiche Beteiligung an den Prager Versuchen im Juli 1919.

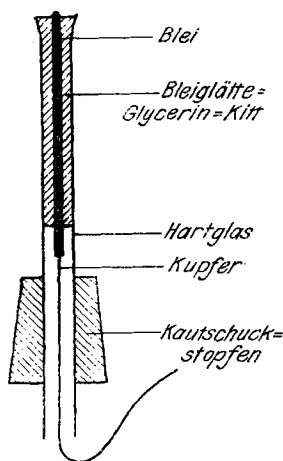
<sup>4)</sup> Über Versuche mit vertauschten Polen siehe weiter unten.

Fig. 1.



Maßstab 1:5

Fig. 2.



Maßstab 1:2

leitung eines indifferenten Gasstroms, das andere zum Hinausführen des entstandenen Gasgemisches dient. Um etwa verspritzte Flüssigkeit zurückzubalten, ist letzteres durch eine kugelförmige Erweiterung unterbrochen, oberhalb welcher es im rechten Winkel abgebogen ist. Der Anodenschenkel ist ziemlich lang gewählt, damit man die Möglichkeit hat, bei Verwendung starker Filter dem Überdruck im Kathodenraum durch eine entsprechende Niveaudifferenz des Elektrolyten das Gleichgewicht zu halten. Die Kathode (Fig. 2) bestand bei unsern Bleiwasserstoff-Versuchen aus einem Bleistabchen, das vermittels Bleiglätte-Glycerin-Kitt in einer Glasröhre festgehalten war. Die Stäbchen stellten wir durch Schmelzen des geraspelten Metalls in unten geschlossenen Glasröhrchen von 3 mm lichter Weite (Wandstärke 1 mm) her: in das noch geschmolzene Metall tauchten wir einen der Stromzuführung dienenden Kupferdraht ein und zersprangten unmittelbar nach dem Erstarren das umhüllende Glasröhrchen durch Eintauchen in kaltes Wasser; die Splitter lassen sich dann leicht herunterlösen. Das weitere Glasrohr, in das die Elektrode hierauf eingekittet wird (lichte Weite 7 mm, Wandstärke 1 mm) ist zweckmäßig am oberen Rand etwas aufgetrieben, um zu vermeiden, daß bei der Elektrolyse Gasblasen darin stecken bleiben und den Stromdurchgang unterbrechen. Die Elektrode muß möglichst genau in der Mitte eingekittet werden, weil sonst das Röhrchen beim Funken leicht springt: auch empfiehlt es sich, für dieses Röhrchen Jenaer Hartglas zu verwenden. Als Blei benutzen wir »Marke Kahlbaum« in Stangen<sup>1)</sup>, den Kitt stellten wir dar,

<sup>1)</sup> Nach der Analyse von F. Mylius (Z. a. Ch. 74, 407, 421 [1912]) sind als Verunreinigungen nur 0.0010 % Kupfer und 0.0006 % Eisen enthalten.



indem wir reinstes Bleicarbonat (Merck) in einer Platinschale in Bleiglätte verwandelten und mit einer zur Herstellung der geeigneten Konsistenz eben ausreichenden Menge reinsten Glycerins verrührten. Die Mischung wird zweckmäßig durch Saugen in die Glasröhre gebracht, in der gut zentriert die Blei-Elektrode befestigt ist, und wird bei richtiger Beschaffenheit im Lauf von etwa einer halben Stunde ganz hart<sup>1)</sup>. Wenn es nicht möglich ist, den negativen Pol zu erden, ist es wegen der später besprochenen Wasserkühlung zweckmäßig — wenn auch nicht unbedingt nötig —, durch Überziehen eines an das Glasrohr anschließenden Kautschukschlauches über den Kupferdraht oder durch Verwendung von wasserdichten Kabeln für Isolation zu sorgen. Die Befestigung der fertigen Elektrode im Apparat geschieht einfach durch einen durchbohrten Kautschukstopfen: sie wird so angebracht, daß sie etwa  $2\frac{1}{2}$  cm vom oberen Ende des Kathodenraums entfernt bleibt.

Nachdem die Blei-Elektrode eingesetzt ist, wird verd. Schwefelsäure — wir verwendeten sie meist in der Konzentration 0.2-n. — soweit eingefüllt, daß die Kathode fast bedeckt ist und der Apparat, der zweckmäßig von einer einzigen Klammer an dem zuführenden Glasrohr gehalten wird, in einen Gastrog mit Wasser getaucht; durch einen Wasserzulauf oberhalb des Knies des Ausführungsrohres kann man außerdem die entweichenden Gase sehr einfach im Gegenstrom kühlen. In den Anodenschenkel wird zur Stromzuführung ein Platindraht eingehängt und oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ein am unteren Ende kolbenförmig aufgeblasenes Glasrohr mit Hilfe einer Klammer leicht verschiebbar befestigt. Dieser Stempel dient dazu, durch Einsenken in die Flüssigkeit das Niveau im Kathodenraum rasch und bequem zu regulieren. An das Ausführungsrohr schließt sich — wenn wir von den nur bei einzelnen Versuchen zwischengeschalteten Apparaten absehen — ein Röhrechen mit einem Wattefilter und die Marshsche Röhre.

Der beschriebene Apparat funktioniert in folgender Weise: Nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt ist, legt man an die Elektroden eine Spannung von 220 Volt an<sup>2)</sup>, läßt durch langsames Senken des Glasstempels die Schwefelsäure bis zur Höhe der Kathode hinaufsteigen und bewirkt dadurch Stromschluß. Die sofort kräftig einsetzende Elektrolyse, deren Stromstärke man wegen der Gefahr zu starker Erwärmung durch vorgeschaltete Widerstände nicht über 5 Ampere steigen läßt, ruft nach kürzerer oder längerer Zeit durch die starke Gasentwicklung in der relativ engen Glasröhre der Kathode

<sup>1)</sup> Prof. Hirzel (D. 191, 88 [1869]); C. Rost (ebenda 196, 92 [1870]). Über die bei der Erhärtung entstehende Verbindung des Bleis mit Glycerin, deren Natur für unsere Versuche belanglos ist, findet man Angaben bei Th. Morawski (ebenda 235, 213 [1880]); J. pr. [2] 22, 401 [1880]); Ausführliches über verwandte »Glycerinate« bei A. Grün und F. Bockisch (B. 41, 3465 [1908]).

<sup>2)</sup> Geringere Spannungen sind nicht zu empfehlen, vielleicht aber höhere, die anzuwenden uns bisher die Gelegenheit fehlte.

eine Unterbrechung des Stromes hervor; im gleichen Augenblick hört aber die Gasentwicklung auf, die Säure bedeckt wieder die Elektrode und die Elektrolyse beginnt von neuem. Bei rascher Aufeinanderfolge der Unterbrechungen und richtiger Konstruktion der Elektrode nimmt man ein fast beständiges Funken an der Kathode wahr<sup>1)</sup>. Die Farbe der Funken ist bei den weiter unten besprochenen Blei-Gips-Elektroden ein ziemlich gesättigtes Blauviolett, bei den Blei-Bleikitt-Elektroden, solange der Kitt sich am Funken beteiligt, fast weiß. Je heißer und dadurch flüidier der Elektrolyt wird, in desto kürzeren Intervallen folgen im allgemeinen die Unterbrechungen einander und desto kräftigere und wirksamere Funken erhält man; wir haben darum bei den meisten Versuchen die Schwefelsäure schon vor dem Einfüllen auf 60° erwärmt und das äußere Bad, das den Zweck hat, eine lokale Überhitzung des Apparates zu verhindern, auf eine Temperatur von 40° gebracht.

Unmittelbar nach dem Auftreten der Funken erscheint in der Marshschen Röhre hinter der erhitzten Stelle ein Metallspiegel, und zwar ist nunmehr sein Auftreten auch nicht durch ein noch so dichtes Wattefilter zu unterdrücken, wenn seine Stärke auch wesentlich darunter leidet. Wir haben es jetzt also mit einer ganz anderen Art der Verteilung des Bleis im Wasserstoffstrom zu tun, als bei den früher geschilderten Zerstäubungen eingetreten war. Doch geht auch hier bald in stärkerem, bald in schwächerem Grade eine Zerstäubung nebenher, wie sich an den entstehenden grauen Nebeln und an der Schwärzung des Wattefilters an der Eingangsseite erkennen läßt; es war darum von Wichtigkeit, einen scharfen Beweis dafür zu erbringen, daß hier das Blei in Form einer gasförmigen Verbindung und nicht nur als besonders feine Suspension mitgeführt wird. Diesen Beweis einwandfrei zu führen, gestaltete sich wesentlich schwieriger, als vielleicht von vornherein erwartet werden dürfte.

Zunächst einmal muß man die Tatsache berücksichtigen, daß sich Spiegel in der Marshschen Röhre genau so ausbilden, wenn eine feine Suspension eines verdampften Metalles, wie wenn eine leicht zersetzliche Verbindung dieses Metalles hindurchstreicht. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat verschiedene Forscher<sup>2)</sup> zu der Ansicht geführt, daß beim Erhitzen von metallischem Arsen im Wasserstoffstrom  $\text{AsH}_3$  sich bilde, eine Behauptung, die schon 1844

<sup>1)</sup> Die Stromstärke beträgt während dieser Phase, auf dem uns zur Verfügung stehenden Galvanometer abgelesen, scheinbar ziemlich konstant 0.2—0.3 Amp, doch hat dies ja nur die Bedeutung eines über die näheren Stromverhältnisse nichts aussagenden Mittelwertes. Das Voltmeter zeigt entsprechend während des Funkens mit geringen Schwankungen die gesamte Spannung von 220 Volt an.

<sup>2)</sup> Zuletzt noch J. W. Retgers, Z. a. Ch. 4, 403, 430 [1893].

von Fresenius und v. Babo in der Weise widerlegt wurde, daß sie das Ausbleiben eines Spiegels bei Zwischenschaltung eines Wattleilters zeigten<sup>1)</sup>; sie gaben auch die ganz richtige Erklärung, daß als Suspension mitgeführte Arseneteilchen in der heißen Zone der Röhre in »expandierten Arsendampf« verwandelt werden und dann genau so einen Spiegel geben müssen, wie Arsen bei der Sublimation. Ihr experimenteller Beweis war aber insofern nicht einwandfrei, als feuchte Wattleiter eine zersetzende Wirkung auf  $\text{AsH}_3$  ausüben<sup>2)</sup> und sich auch daraus das Ausbleiben eines Spiegels erklären könnte. Reckleben und Scheiber wandten darum zur Entscheidung ein Bad von flüssiger Luft an, durch das der Gasstrom vor Eintritt in die Marshsche Röhre strich<sup>3)</sup>; sie beobachteten, daß dadurch das Entstehen des Spiegels verhindert wurde, daß aber nach Entfernen des Bades keine merkliche Menge von  $\text{AsH}_3$  sich wieder verflüchtigte, und schlossen daraus, daß Arsen tatsächlich nur als Suspension im Dampf befindlich sei.

Wir haben diese Versuche wiederholt und ähnliche mit Wismut-Teilchen angestellt, welche teils in Wasserstoff, teils in Stickstoff durch den Gleichstrombogen zerstäubt waren, und analoge Resultate erhalten; auch wir beobachteten ein merkliches Zurückgehaltenwerden dieser Suspensionen durch Abkühlung der Glasröhre auf die Temperatur der flüssigen Luft, wenn wir zur Entfernung der größeren Teilchen ein lockeres Glaswoll- und Wattleiter vorschalteten. Wir glauben diese zunächst nicht erwartete Erscheinung so erklären zu können, daß die übrig bleibenden suspendierten Teilchen geringsten Durchmessers festgehalten werden, so wie sie mit der Glaswandung in Berührung kommen. Bei Zimmer-Temperatur ist dieser Fall infolge des ruhigen Fließens der parallelen Stromfäden nur für einen kleinen Bruchteil verwirklicht, beim plötzlichen Eintreten in die stark gekühlte Röhre aber bilden sich turbulente Strömungen aus, die die Mehrzahl der Teilchen an die Glaswandungen führen, wo sie haften bleiben. Eine neuerliche Dispersion tritt beim Erwärmen der Röhre auf Zimmer-Temperatur natürlich nicht ein, und so erklärt sich die auch von uns beobachtete Erscheinung, daß Suspensionen durch Anwendung tiefer Temperaturen scheinbar wie Gase kondensiert, aber nachher nicht wieder verflüchtigt werden können.

Für unser Problem ergab sich aus diesen Beobachtungen die Notwendigkeit, uns nicht zufrieden zu geben, bevor der Effekt der Wiedervergasung, der einzige, der eine scharfe Unterscheidung von den Suspensionen bildet, festgestellt war. Die Kondensation allein ist als Kriterium unverwendbar; für wesentlich beweisender halten wir die Fähigkeit, starke Wattleiter zu passieren, da alle von uns untersuchten Suspensionen durch genügende Filterdichte zurückgehalten

<sup>1)</sup> Fresenius und v. Babo, A. 49, 287 [1844].

<sup>2)</sup> G. Lockemann, loc. cit.

<sup>3)</sup> H. Reckleben und J. Scheiber, loc. cit.

wurden<sup>1)</sup>. Da aber hier nur quantitative Abstufungen bestehen, war auf diesem Wege der Einwand niemals bündig zu widerlegen, daß gerade unter den schwer zu übersehenden Verhältnissen unserer Versuchsanordnung Teilchen noch geringerer Größenordnung gebildet werden, die auch durch unsere stärksten Filter nicht mehr beseitigt werden konnten<sup>2)</sup>. Erst nachdem durch die weiter unten besprochenen Versuche festgestellt war, daß in allen Fällen, in denen das Passieren der Filter für eine gasförmige Verbindung sprach, bei nicht zu geringen Mengen tatsächlich auch der Effekt der Wiedervergasung beobachtet werden konnte, sind wir zur Ansicht gekommen, daß mit entsprechender Sorgfalt ausgeführte Filtrier-Experimente als fast ebenso sicheres, wesentlich einfacheres und für kleinere Mengen anwendbares Kriterium der Gasnatur betrachtet werden können. Ein negatives Ergebnis beweist hier ebensowenig etwas, wie bei der Wiederverflüchtigung, da in beiden Fällen Zersetzung eingetreten sein kann; wir sehen daher, kurz gesagt, Wiederverflüchtigung und Passieren durch ein dichtes Filter als hinreichende, aber nicht als notwendige Bedingungen dafür an, daß man eine gasförmige Verbindung anzunehmen das Recht hat.

Elektrische Kondensatoren, die wir an Stelle der Filter verwenden wollten, da schon die radioaktiven Versuche auf eine zersetzende Wirkung von starken Wattefiltern hingewiesen hatten und auch die in der Marshschen Röhre beobachtbare Menge mit zunehmender Filterdichte beständig sank, bewährten sich nicht, da Spannungen von 220 Volt nicht ausreichten, um alle Suspensionen bei etwas schnellerem Gasstrom zurückzuhalten, und bei Anlegung der Spannung einer Influenz-Maschine<sup>3)</sup> (5 cm Schlagweite) und Verwendung eines zur Verminderung der Gaseschwindigkeit ziemlich weit gewählten Röhren-Kondensators zwar alle Suspensionen abgefangen wurden, aber der Bleiwasserstoff viel vollständiger zersetzt wurde, als durch Berührung mit

<sup>1)</sup> Wir arbeiteten außer mit zerstäubten Metallen auch mit Salmiak-Nebeln und zwar nachdem sie durch Schwefelsäure entwässert und dadurch unsichtbar gemacht waren. Die einzelnen Teilchen werden dadurch noch wesentlich kleiner als  $5 \cdot 10^{-5}$  cm — dies ist der durchschnittliche Radius jener Nebelteilchen, die mit gesättigtem Wasserdampf im Gleichgewicht sind (s. V. Rothmund, M. **39**, 571 [1918]) — und trotzdem können sie leicht durch starke Wattefilter quantitativ abgefangen werden, wie man daran erkennt, daß auch beim Zusammenbringen mit Wasserdampf keine Nebel mehr zum Vorschein kommen.

<sup>2)</sup> Als stark bezeichneten wir ein Filter dann, wenn man nur mit großer Anstrengung durch das betreffende Röhrchen hindurch eine Bunsen-Famme etwas zur Seite blasen konnte.

<sup>3)</sup> Hrn. Prof. F. Weigert (Leipzig) sind wir für eine mündliche Mitteilung betr. Zurückhalten von Zigarrettenrauch und anderen Suspensionen durch mit Influenz-Maschinen betriebene Kondensatoren zu Dank verpflichtet.

Watte<sup>1)</sup>. Es handelt sich hier wohl um die Wirkung ganz geringer elektrischer Entladungen, die nicht völlig auszuschließen sind; ihr Einfluß auf die Zersetzung des Bleiwasserstoffs und der verwandten Hydride soll noch näher untersucht werden<sup>2)</sup>

Bei den ersten Versuchen, bei denen wir ein Bad von flüssiger Luft vor die Marshsche Röhre schalteten, gelang es uns wohl, das Auftreten eines Spiegels zu verhindern<sup>3)</sup>, eine Wiederverflüchtigung des Bleiwasserstoffs nach Entfernen des Bades konnten wir aber nicht wahrnehmen. Während der Kondensation trat offenbar eine starke Zersetzung des Hydrids ein, für die wir geneigt sind, das aus der Schwefelsäure durch die Funken frei gemachte und dann kondensierte Schwefeldioxyd verantwortlich zu machen<sup>4)</sup>. Bei diesen Versuchen bestanden die Elektroden aus Bleistäbchen, die nicht mit Bleiglätte-Glycerin-Kitt, sondern mit Gips in der Glasröhre befestigt waren; bei dem wesentlich leichter erhaltlichen Wismutwasserstoff genügte

<sup>1)</sup> Kontrollversuche zeigten, daß die längere Dauer des Strömens keine störende Zersetzung des Bleiwasserstoffs bewirkt. Er ist in Anbetracht der Schwierigkeiten seiner Darstellung überraschend beständig. (Vergl. loc. cit. S. 1706 und 1717.)

<sup>2)</sup> Daß tatsächlich im Kondensator schwache Entladungen vor sich gingen, bewies die beim Durchleiten von Sauerstoff eben nachweisbare Bläunung eines Jodstärke-Papiers; Ozonbildung ohne elektrische Entladung, bloß durch Anlegung eines Feldes, ist zwar auch behauptet worden (Berthelot, A. ch. [5] 12, 453 [1877]), aber, wie E. Warburg (J. d. Rad. 6, 181 [1909]) bemerkt, mit dem Gesetz der Erhaltung der Energie schwer vereinbar. Sollte wenigstens bei exothermen Vorgängen eine solche Wirkung des elektrischen Feldes sich nachweisen lassen, wäre auch eine analoge Erklärung für die Zersetzung des Bleiwasserstoffs in den Kondensatoren möglich.

<sup>3)</sup> Es ist, wie A. Stock und C. Massenez (B. 45, 3539, 3548 [1912]) bei  $BH_3$  fanden, notwendig, noch innerhalb des Kühlbads ein Wattefilter zur Zurückhaltung des kondensierten Hydrids anzubringen.

<sup>4)</sup> Vergl. die von P. Bruylants und J. Michielson (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1919, 119; C. 1920, I 491) bei  $TeH_2$  gemachten Beobachtungen. Bei einigen Kondensationsversuchen schalteten wir vor die Marshsche Röhre ein Absorptionsgefäß mit  $\frac{1}{10}$ -n Kalilauge, ohne aber dadurch die Gesamtmenge des Schwefeldioxyds zurückhalten zu können, während die Ausbeute an Bleiwasserstoff schon merklich beeinträchtigt wurde. Auch von der Anwendung von Chlorecalcium zur Trocknung sahen wir bei den meisten Versuchen ab, da wir trotz Vorbehandlung mit feuchtem Kohlendioxyd zur Beseitigung des »basischen Kerns« (vergl. G. Lockemann, Z. Ang. 18, 416, 425 [1905]) seine zersetzende Wirkung auf Bleiwasserstoff nicht ganz unterdrücken konnten. Die Menge des entwickelten  $SO_2$  verminderten wir durch Anwendung möglichst verdünnter Schwefelsäure, die des übergelassenen Wassers durch Kühlung und Einschaltung einer Falle.

analoge Wismut-Gips-Elektroden, um rasch genügend Hydrid zur Beobachtung auch der Wiedervergasung darzustellen. Bei Blei war das nicht der Fall, und erst die Notwendigkeit, die Ausbeute wesentlich zu steigern, führte uns nach verschiedenen anderen Versuchen dazu, die oben geschilderten Blei-Bleikitt-Elektroden zu verwenden; die Menge des gebildeten Hydrids ist bei ihnen bedeutend größer, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß unter der Einwirkung der Funken aus dem Kitt viel mehr Blei verdampft, als aus den kompakten Elektroden<sup>1)</sup>. Der Anteil des Bleistäbchens in diesen Elektroden an der Hydridbildung tritt ganz in den Hintergrund, was sich dadurch zeigen läßt, daß Aluminiumdrähte, die mittels Bleikitts befestigt sind, nicht merklich schlechtere Ausbeuten geben.

Bei Anwendung der Blei-Bleikitt-Elektroden gelang es uns, genügend Hydrid zu erzeugen, um auch eine Wiedervergasung zu beobachten und dadurch endgültig zu beweisen, daß es sich tatsächlich um eine gasförmige Verbindung und nicht um eine Suspension handelt. Wir haben bei einigen dieser Versuche in dem aufsteigenden Schenkel des gekühlten U-Rohres ein sehr starkes Wattefilter angebracht, um auch noch den Verdacht unmöglich zu machen, daß etwa bei der Wiedervergasung des kondensierten und als weißer Belag beim Wegnehmen des Kühlgefäßes gut sichtbaren Schwefeldioxyds Blei, das nur als Suspension festgehalten worden ist, wieder mitgerissen würde, und konnten auch bei diesen Versuchen einwandfrei das Entstehen eines Bleispiegels — stets etwa 75 Sekunden nach Entfernung der flüssigen Luft — feststellen. Er setzt sich in ziemlicher Nähe der Flamme ab, wenn auch nicht so dicht daran wie Zinn, und zeigt eine stumpfe graue Farbe; bei langsamem Gasstrom bildet sich ebenso wie bei Zinn und Wismut auch ein vorderer Ring. Die Ränder, die von der Flamme entfernt sind, haben beim vorderen und rückwärtigen Ring häufig eine braune Färbung<sup>2)</sup>.

Bei den außerordentlich geringen Mengen von Metall, die nach der Wiedervergasung sich in der Marshschen Röhre abschieden,

<sup>1)</sup> Auch die kolloiden Zerstäubungen werden durch lockere Verteilung und rauhe Oberfläche begünstigt (J. Billitzer, B. 35, 1929 [1902]), auch hier ist der primäre Vorgang bei allen Methoden wahrscheinlich eine Metallverdampfung (siehe G. Bredig, Z. El. Ch. 4, 514 [1897]. The Svedberg, Koll.-Ztschr. 24, 1 [1919]; Meddelanden Vetenskapsakad. 5, Nr. 10 S. 15, [1919]). — Nach 1 bis 2 Minuten langem Funken ist die Oberfläche des Bleikitts gewöhnlich zu metallischem Blei reduziert; die Elektrode wirkt dann nur mehr so gut wie eine Blei-Gips-Elektrode.

<sup>2)</sup> Ebenso liegen die Farben bei Antimon, Wismut und Zinn, umgekehrt bei Arsen (vergl. B. 51, 2025 [1919]); der braune Teil des Bleirings hat zum Unterschied von den anderen Elementen einen grünlichen und keinen rötlichen Stich.

war es wichtig, es mit Bestimmtheit als Blei zu identifizieren, da alle Verunreinigungen, die leichter Hydride geben —, in erster Linie Arsen und Antimon, ferner aber auch Wismut und Zinn — bei diesem Verfahren gegenüber Blei sehr stark angereichert werden müssen<sup>1)</sup>. Um die Bleinatur des Spiegels zu beweisen, zeigten sich von den von uns herangezogenen Untersuchungsmethoden die folgenden als die zweckmäßigsten:

Durch Behandlung mit gelbem Ammoniumsulfid geht der Spiegel nicht in Lösung, sondern verstärkt sich; dadurch unterscheidet er sich von Arsen, Antimon, Zinn und Tellur und verhält sich ebenso wie Wismut.

Beim Eintauchen des Sulfid-Spiegels in eine 3-proz. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd sieht man nach wenigen Sekunden an der ganzen Fläche des Ringes einen Kranz von kleinen Bläschen sich bilden und gleichzeitig die Farbe von Braun in Weiß übergehen — Überführung des Bleisulfids in Bleisulfat. Wenn der Spiegel nur schwach war, kann er hierbei auch vollständig verschwinden oder so dünn werden, daß er nur mehr vor dunklem Hintergrund zu erkennen ist. Durch neuerliches Eintauchen in gelbes Ammoniumsulfid gelingt es, falls die Wasserstoffsuperoxyd-Behandlung nicht zu heftig war, die ursprüngliche braune Farbe wieder herzustellen. Diese wechselseitige Verwandlung von Sulfid und Sulfat läßt sich bei kräftigen Spiegeln oft wiederholen und ist sehr charakteristisch. Nur Wismutspiegel zeigen eine etwas ähnliche Erscheinung, aber in viel geringerem Maße; immerhin ist gelegentlich in Wasserstoffsuperoxyd ein Ausbleichen, in Ammoniumsulfid wieder eine Verstärkung des Wismutsulfids zu erkennen, so daß noch eine scharfe Unterscheidung des Bleispiegels vom Wismutspiegel erwünscht ist, die wir im folgenden Verfahren fanden.

Wenn man ein kleines Körnchen Jod vor den Bleispiegel legt, den Wasserstoffstrom wieder hindurchstreichen läßt und Jod und Spiegel mit einer kleinen Flamme erwärmt, verwandelt sich der graue Metallbeschlag plötzlich in den gelben Jodidbeschlag. Zur weiteren Identifizierung kann man Ammoniak durch die Röhre blasen, wodurch der Spiegel vorübergehend verschwindet; beim Liegen an der Luft kommt er bald wieder zum Vorschein. Wismut wird durch Jod nicht gelb, sondern — wenn überhaupt eine deutliche Farbänderung eintritt — rosa; beim Behauchen mit Ammoniak verschwindet sein Jodidbeschlag nicht, sondern geht in gelb über<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. unsere Beobachtungen beim Zinn (B. 52, 2023, 2027 [1919]).

<sup>2)</sup> Vergl. R. Bunsen, Flammenreaktionen (Heidelberg 1918), S. 18 ff. Der oben angegebene Nachweis ist nichts als eine leichte Modifikation der alten Bunsenschen Beschlagprobe für unsere Zwecke.

Die geschilderte Jodreaktion ist besonders empfehlenswert, da sie sehr rasch auszuführen ist und den Spiegel wesentlich verstärkt; es ist uns gelungen, auch nach anscheinend negativ verlaufenen Versuchen mittels Jod noch deutlich sichtbare Spiegel zu »entwickeln«. Erwähnt sei, daß man ebenso wie das Metall auch den Sulfid-Spiegel in das Jodid verwandeln und umgekehrt auch den Jodidbeslag durch Eintauchen in gelbes Schwefelammonium in das Sulfid überführen kann; man kann daher an ein und demselben Spiegel alle drei angegebenen Reaktionen prüfen.

Wir erblicken in dem Gelingen dieser Reaktionen bei jenen Spiegeln, die aus dem Kondensat im U-Rohr nach Entfernung der flüssigen Luft entstehen, den Beweis, daß sich bei dem geschilderten elektrochemischen Verfahren eine gasförmige, durch tiefe Temperaturen kondensierbare Bleiverbindung bildet, die sich beim Leiten durch ein glühendes Rohr unter Abscheidung von Blei zersetzt.

Daß diese Verbindung tatsächlich das Hydrid ist, dafür wird man den direkten chemischen Beweis erst erbringen können, wenn die aus dem Kältebad wieder zu gewinnende — also vom überschüssigen Wasserstoff nach Belieben zu befreiende — Menge nicht nur wie bisher nach Hundertstel Milligrammen zählt. Indirekt läßt es sich aber heute schon mit völliger Bestimmtheit sagen, da keine andere Verbindung des Bleis in Betracht kommen kann, wie eine kurze Diskussion der Entstehungsbedingungen lehrt. Das Glycerin im Bleiglätte-Glycerin-Kitt ist ohne Bedeutung, da bei Verwendung von Gips zur Befestigung des Bleistäbchens qualitativ ganz gleiche Ergebnisse erzielt werden können — Spiegelbildung trotz dichtestem Wattefilter —, und nur die Ausbeute soviel schlechter ist, daß die Wiedervergasung höchstens spurenweise nachweisbar ist. Um ferner zu zeigen, daß die Schwefelsäure im Elektrolyten keine *conditio sine qua non* ist, verwendeten wir bei mehreren Versuchen statt ihrer Kalilauge; diese ist schlechter geeignet, weil sie infolge ihrer physikalischen Beschaffenheit weniger plötzlich von der Elektrode abreißt und darum schwerer gute Funken erzielen läßt, und weil sie die Glasröhre der Elektrode stark angreift. Auch schwärzt sie sich sofort von der Kathode aus infolge Bildung von Schlieren metallischen Bleis<sup>1)</sup>. Bei Verwendung von 0,2-n. Kalilauge gelang es uns trotz der erwähnten Übelstände, genügend Bleiwasserstoff zu erhalten, um sogar seine Wiedervergasung einwandfrei festzustellen; da also sowohl Schwefelsäure wie Kalilauge verwendbar sind, kann als wesentlich nur der ihnen gemeinsame Bestand-

<sup>1)</sup> G. Bredig und F. Haber, loc. cit.; F. Jirsa, Ph. Ch. 94, 1 [1920].



teil, das Wasser, gelten<sup>1)</sup>. Wenn nun bei der Elektrode nur das Blei, beim Elektrolyten nur das Wasser notwendig ist, kann die entstandene gasförmige Verbindung außer Blei nur Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, und da gasförmige Oxyde oder Hydroxyde des Bleis nicht bekannt sind und auch nicht angenommen werden können, dagegen hohe Flüchtigkeit gerade bei einer Blei-Wasserstoff-Verbindung erwartet wurde, kommen wir zum Schluß, daß die entstandene bei Zimmertemperatur gasförmige Verbindung des Bleis tatsächlich das gesuchte Hydrid ist. Zur weiteren Stütze sei an dieser Stelle nochmals daran erinnert, daß ja auch schon die radiochemische Untersuchung des Verhaltens von Thorium B sehr für die Existenz einer gasförmigen Bleiverbindung gesprochen hatte, und daß das dort angewendete Verfahren der Zersetzung einer Blei-Magnesium-Legierung über die Hydrid-Natur des entstandenen radioaktiven Gases gar keinen Zweifel läßt. Auch daß Wismut beim elektrochemischen Verfahren eine gasförmige Verbindung liefert, die sich ganz so wie der aus der Magnesium-Legierung dargestellte Wismutwasserstoff verhält, kann hier als Argument angeführt werden.

Auch über den Mechanismus, der der Bleiwasserstoff-Bildung beim elektrochemischen Verfahren zugrunde liegt, läßt sich auf Grund der bisher ausgeführten Versuche einiges aussagen. Das Wasserstoffgas, das zum Transport dient, ist an der Reaktion nicht beteiligt; ganz im Einklang mit den oben besprochenen Experimenten, die gezeigt hatten, daß Funkenbildung allein im Wasserstoffgas zu keiner chemischen Verbindung führt, fanden wir, daß die Ausbeute bei Ersatz des Wasserstoffs durch Stickstoff oder Kohlendioxyd nicht merklich schlechter wird. Eine Wirkung könnte man aber, namentlich mit Rücksicht auf das Ernyeische Verfahren, von dem kathodisch entwickelten Wasserstoff vermuten; die Intervalle zwischen den Funken sind ja durch elektrolytische Stromleitung ausgefüllt und während dieser Zeit muß sich die Elektrode mit Wasserstoff beladen. Daß auch dieser Wasserstoff nicht wesentlich ist, konnten wir durch Versuche mit vertauschten Polen zeigen; wenn man die Blei-Bleikitt-Elektrode mit dem positiven, den Platindraht mit dem negativen Pol verbindet und für kräftige Funken sorgt — die besten Resultate erzielten wir bei diesen Versuchen unter Verwendung von 2-n.Säure —, bildet sich auch das Hydrid; wir haben sogar genügende Mengen zur Wiedervergasung erhalten<sup>2)</sup>. Diese Experimente zeigen, daß der anodisch ent-

<sup>1)</sup> Es sei erwähnt, daß wir auch bei Versuchen mit wäßriger Phosphorsäure als Elektrolyten Bleiwasserstoff erhalten haben.

<sup>2)</sup> Daß bei Kombination von elektrischen Entladungen mit der Elektrolyse der Unterschied der Pole für die Bildung eines chemischen Produktes

wickelte Sauerstoff keine merklich schädigende Wirkung ausübt und daß der Wasserstoff, der in das Hydrid eingeht, erst durch den Funken, nicht durch die Elektrolyse frei gemacht wird — eine Vorstellung, die gut damit vereinbar ist, daß wir die besten Ausbeuten ja bei möglichst kontinuierlichem Funken erzielt haben, also wenn der elektrolytische Stromanteil ganz zurücktritt und durch die zersetzende Wirkung des Funkens ohnedies neben Wasserstoff stets Sauerstoff vorhanden ist.

Selbstverständlich ist damit der genauere Reaktionsverlauf noch nicht aufgeklärt; es bleibt namentlich unsicher, ob man etwa eine direkte Vereinigung der durch den Funken frei gemachten positiven Wasserstoff-Atome und negativen Blei-Atome in einer von ihrer Zahl und Verteilung abhängigen Menge oder aber die Bildung eines Zwischenproduktes annehmen muß. Als letzteres könnte der aktive Wasserstoff in Betracht kommen, der bei Einwirkung auf Phosphor, Schwefel und Arsenik direkt Hydride ergeben soll<sup>1)</sup>.

Das geschilderte elektrochemische Verfahren der Hydrid-Darstellung scheint uns noch weiter entwicklungsfähig zu sein und wird vielleicht nach entsprechender Durcharbeitung auch beim Wismutwasserstoff gegenüber dem Weg über die Magnesium-Legierung Vorteile bieten.

---

## 201. Fritz Paneth: Welche Elemente bilden gasförmige Hydride?

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 26. Juli 1920.)

Nach Entdeckung eines gasförmigen Bleiwasserstoffes (vergl. die voranstehende Abhandlung) dürfte es an der Zeit sein, die Frage neu aufzuwerfen, welche chemischen Elemente zur Bildung leicht-flüchtiger Hydride befähigt sind. Man findet in den meisten Lehrbüchern den Satz, daß dies ein Charakteristikum der Nicht-Metalle sei, während die — nicht sehr zahlreichen — Wasserstoff-Verbindungen der Me-

---

verschwinden kann, hat in einem andern Fall — Entstehung von Persäuren — auch F. Haber beobachtet (Z. El. Ch. **20**, 485 [1914]).

<sup>1)</sup> G. L. Wendt, Proc. Nat. Acad. Sc. Washington **5**, 518 [1919]; C. **1920**, 1 872. Für recht wahrscheinlich halten wir es, daß solcher aktiver Wasserstoff bei der spontanen Bildung von Poloniumwasserstoff beteiligt ist (vgl. R. W. Lawson, M. **36**, 845 [1913]; loc. cit. S. 1723 und 1727 Anm. 3).