

226. Fritz Paneth und Karl Fürth: Über Zinnwasserstoff (I. Mitteilung).

[Aus d. Lehrkanzel f. anorg. u. analyt. Chem. d. Deutsch. Techn. Hochsch. i. Prag.]

(Eingegangen am 19. August 1919.)

1. Frühere Angaben über Zinnwasserstoff.

Es ist nicht uninteressant, daß schon vor fast 100 Jahren von **Kastner**¹⁾ die richtige Behauptung aufgestellt wurde, daß es ein Zinnwasserstoff Gas gäbe, daß sich diese Behauptung aber auf unzulängliche und falsch gedeutete Experimente stützte und darum in der chemischen Literatur mit Stillschweigen übergangen wurde, bis es nach dem Mißlingen neuerer Versuche zur Darstellung eines Zinnwasserstoffes üblich wurde, sogar ausdrücklich die Unfähigkeit der beiden Elemente, eine Verbindung miteinander einzugehen, in den Lehr- und Handbüchern hervorzuheben. Da Kastners Untersuchung aber in ihrem Ergebnis scheinbar durchaus das Richtige trifft, haben wir es, nachdem wir die tatsächliche Existenz eines Zinnwasserstoff-Gases auf anderem Wege festgestellt hatten, nicht für überflüssig gehalten, uns eigens durch Versuche zu überzeugen, daß sich diese Verbindung nicht, wie er angibt, beim einfachen Lösen von Zinn in verdünnten Säuren bildet.

Hr. A. Marschall, der die Anstellung dieser Experimente übernahm, löste in einem Rundkolben unter Erwärmen 1—2 g reines Kahlbaumsches Zinn in 4 n. (bei einzelnen Versuchen auch in stärkerer) Salzsäure und leitete gleichzeitig einen schwachen Strom gereinigten Wasserstoffs durch den Kolben, einen Rückflußkühler und ein Chlorcalciumrohr hindurch in eine erhitzte Marsh-Berzeliussche Röhre; es konnte niemals das Auftreten eines Zinnspiegels beobachtet werden, so daß es ausgeschlossen ist, daß die von Kastner bei seinem viel roheren Nachweisverfahren bemerkten Effekte von der Bildung und Zersetzung eines Zinnwasserstoffes herrührten.

In späterer Zeit scheint die Darstellung des Zinnwasserstoffes nur selten versucht oder die erhaltenen negativen Resultate wenigstens nicht publiziert worden zu sein. Nur E. Voegelen, der Entdecker des Germaniumwasserstoffes, teilt am Schluß seiner Arbeit mit: »Versuche zur Darstellung eines Zinnwasserstoffes waren erfolglos; ein solcher scheint also nicht zu existieren«²⁾. Welche Versuche er angestellt hat, gibt Voegelen nicht an, doch ist es nach dem Zusammenhang wohl sicher, daß es dieselben waren, die ihn zur Auffindung

¹⁾ K. W. G. Kastner, Grundzüge der Physik und Chemie (Bonn 1821); Archiv für die gesamte Naturlehre, herausgegeben von Dr. K. W. G. Kastner, 19, 423 [1830].

²⁾ E. Voegelen, Z. a. Ch. 30, 325 [1902].

des Germaniumwasserstoffs geführt hatten, also Entwicklung von Wasserstoff in einer Zinnchloridlösung mittels Zink und Schwefelsäure¹⁾. Daß auf diesem Wege eine Synthese des Zinnwasserstoffs möglich sei, wird übrigens bereits durch die Überlegung sehr unwahrscheinlich gemacht, daß sich seine Bildung sonst schon gelegentlich bei der in so zahllosen Varianten und Kombinationen ausgeführten Marshschen Arsenprobe als Störung hätte bemerkbar machen müssen.

Der Vollständigkeit halber sei auch noch erwähnt, daß Duter²⁾ so wie bei vielen anderen Elementen auch bei Zinn aus der Veränderung, die die in destilliertem Wasser kathodisch polarisierten Metalle im Laufe einiger Tage oder Wochen erleiden, auf die Bildung eines festen Zinnhydrürs geschlossen hat, aber ohne stärkere Beweise für seine Ansicht erbringen zu können.

Nach Feststellung der Existenz eines Polonium- und Wismutwasserstoffs lag der Gedanke nahe, auch beim Zinn neuerlich nach einem gasförmigen Hydrid zu suchen, um so mehr, als man hier ebenso wie beim Wismut verschiedene Substitutionsprodukte der noch nicht entdeckten Wasserstoffverbindung, in der nach der Stellung des Zinns im periodischen System 4 H-Atome anzunehmen sind, bereits kannte; die in seinen Legierungen aufgefundenen Verbindungen $\text{Na}_4\text{Sn}^3)$, $\text{Cu}_4\text{Sn}^4)$, $\text{Mg}_3\text{Sn}^5)$, $\text{Mn}_2\text{Sn}^6)$, $\text{Co}_2\text{Sn}^7)$, $\text{PtSn}^8)$ ebenso wie die recht beständigen Tetraalkyl- und Tetraarylderivate des Zinns⁹⁾ entsprechen dem Formeltypus H_4Sn . Allerdings sind beim Zinn auch zahlreiche Metallverbindungen festgestellt worden, die in keiner Beziehung zu diesem Typus stehen, z. B. $\text{Ag}_3\text{Sn}^{10)}$, $\text{Cu}_3\text{Sn}^{11)}$, $\text{AuSn}_4^{12)}$

¹⁾ Vielleicht auch mittels Natriumamalgams.

²⁾ E. Duter, C. r. 109, 108 [1889].

³⁾ P. Lebeau, C. r. 130, 502 [1900]; C. H. Mathewson, Z. a. Ch. 46, 94 [1905]; A. C. Vournasos, B. 44, 3266 [1911]. Die analoge Kaliumverbindung konnte von D. P. Smith (Z. a. Ch. 56, 109 [1908]) nicht aufgefunden werden.

⁴⁾ C. T. Heycock und F. H. Neville, Proc. Royal Soc. 71, 409 [1903]; C. 1903, I 1251.

⁵⁾ G. Grube, Z. a. Ch. 46, 76 [1905]; N. S. Kurnakow und N. I. Stepanow, ebenda 46, 177 [1905]. Eine analoge Calciumverbindung des Zinns existiert nicht (L. Doński, ebenda 57, 185 [1908]).

⁶⁾ Robert S. Williams, ebenda 55, 1 [1907].

⁷⁾ Kurt Lewkonja, ebenda 59, 293 [1908].

⁸⁾ Fr. Doerincel, ebenda 54, 333 [1907].

⁹⁾ P. Pfeiffer, ebenda 68, 102 [1910] (hier siehe die ältere Literatur); Gerhard Grüttner und Erich Krause, B. 50, 1802 [1917].

¹⁰⁾ G. J. Petrenko, Z. a. Ch. 53, 200 [1907].

¹¹⁾ C. T. Heycock und J. H. Neville, loc. cit.

¹²⁾ Rudolf Vogel, Z. a. Ch. 46, 60 [1905].

usw. und auch Dialkylverbindungen¹⁾, scheinen beständig zu sein. Am stärksten sprach nach unserer Meinung für die Möglichkeit einer Zinnwasserstoff-Synthese die Tatsache, daß beim Germanium die Bildung des Hydrids noch so außerordentlich leicht — aus der Lösung des Chlorids durch naszierenden Wasserstoff — erfolgt; es schien uns daraus fast mit Sicherheit hervorzugehen, daß in der Gruppe IVB des periodischen Systems mindestens noch das nächst höhere Homologe des Germaniums sich auf irgend einem Wege würde mit Wasserstoff vereinigen lassen; ebenso wie in den Gruppen VB und VIB auf den leicht darstellbaren Antimon- und Tellurwasserstoff noch der schwer erhältliche Wismut- und Poloniumwasserstoff folgt. Die dort gewonnenen Erfahrungen gaben auch bereits den Hinweis, die Versuchsanordnung so empfindlich zu wählen, daß Tausendstel Prozente noch gefaßt werden konnten. Die auf Grund dieser Überlegungen angestellten Versuche gaben bald das erwartete Resultat²⁾.

2. Nachweis der Existenz eines gasförmigen Zinnwasserstoffs.

Wir möchten gleich zu Beginn hervorheben, daß wir die Darstellung und den Nachweis des Zinnwasserstoffs mit den einfachsten, seit Dezennien in jedem chemischen Laboratorium befindlichen Hilfsmitteln (Rose-Tiegel, Woulfesche Flasche, Marsh-Berzeliusche Röhre usw.) ausführen konnten, so daß es einigermaßen überraschend ist, daß seine Existenz so lange verborgen geblieben, ja sogar geleugnet worden ist.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung wählten wir ebenso wie beim Polonium und Wismut die Magnesiumlegierung; sie empfahl sich deswegen, weil sie die Verbindung Mg_2Sn enthält, die — gerade so wie die entsprechende Wismutverbindung Mg_3Bi_2 — im Schmelzpunktsdiagramm durch einen scharf ausgeprägten dystektischen Punkt ausgezeichnet ist, der sogar höher liegt, als die Schmelzpunkte der reinen Komponenten³⁾. Dies spricht für das Auftreten einer starken chemischen Affinität bei Bildung der Verbindung⁴⁾; man konnte also

¹⁾ E. Frankland, A. 85, 329, 339 [1853]; G. B. Buckton, ebenda 112, 220, 226 [1859]; A. Cahours, ebenda 114, 354, 371 [1860]; E. Frankland und A. Lawrance, Soc. 35, 130 [1879].

²⁾ Vergl. »Die Naturwissenschaften« 7, 482 [1919].

³⁾ G. Grube, loc. cit.; N. S. Kurnakow und N. I. Stepanow, loc. cit. Daß sich diese Verbindung auch bei gewöhnlicher Temperatur bildet, wenn die in stöchiometrischem Verhältnis miteinander gemischten geraspelten Metalle starkem Druck ausgesetzt werden, hat G. Masing (Z. a. Ch. 62, 265 [1909]) nachgewiesen.

⁴⁾ N. S. Kurnakow und N. I. Stepanow, loc. cit., S. 186.

erwarten, daß hier die negativen Valenzen des Zinns, die für die Bindung der H-Atome nötig sind, bereits in Tätigkeit getreten, oder, mehr physikalisch als chemisch ausgedrückt, daß die Zinnatome bereits durch Aufnahme von Elektronen negativ geladen sind.

Bezüglich unserer Methode der Darstellung und Zersetzung der Magnesium-Zinn-Legierung können wir uns sehr kurz fassen, da sie sich in keinem wesentlichen Punkt von dem für Wismut ausgearbeiteten Verfahren unterscheidet¹⁾. In der dort beschriebenen Weise mischten wir Magnesium in Form von Spänen (»nach Grignard« von Kahlbaum) mit Zinnfeilicht im Gewichtsverhältnis 1:1 oder 2:3 in einem Eisentiegel und schmelzten die beiden Metalle in einem durch einen Roseschen Tiegeldeckel eingeführten Wasserstoffstrom zusammen. Als Zinn wählten wir das reinste Kahlbaumsche Präparat, in dem Mylius nicht einmal 0.01 % an Gesamtverunreinigung durch fremde Bestandteile aufgefunden hat²⁾. Außer den dort angegebenen, in einigen Tausendstel Prozent vorhandenen Stoffen (Kupfer, Blei, Eisen, Schwefel) scheinen nach unseren weiter unten besprochenen Leuchtreaktionen auch ganz minimale Spuren von Antimon darin enthalten zu sein. Zu einzelnen Versuchen verwendeten wir statt des Kahlbaumschen Zinns mit demselben Erfolg auch ein Mercksches Zinnpräparat (»chemisch reines Zinn in Platten«).

Die erhaltene Legierung, welche einen bläulichen Farbton zeigt, der jedenfalls von der darin enthaltenen, als »stahlblau«³⁾ beschriebenen Verbindung Mg_2Sn herrührt, wurde rasch gepulvert und in einem Exsiccator aufgehoben. Zu ihrer Zersetzung verwendeten wir meist 4-n. Salzsäure, versuchsweise mit ebenso gutem Ergebnis auch 4-n. Schwefelsäure; gleich starke Salpetersäure erwies sich als unbrauchbar. Als Entwicklungsgefäß wählten wir diesmal nicht wie beim Wismut ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen, sondern eine Woulfesche Flasche von 500 ccm Inhalt mit drei Tubussen, Tropftrichter und Abfluß, um die Möglichkeit zu haben, während des Versuches die Säure beliebig oft erneuern und so größere Quantitäten Legierung zersetzen zu können. Das aus der Flasche entweichende Gasmisch passierte zuerst ein dichtes Wattefilter, sodann ein Chlorkalcium- und ein Phosphorpentoxyd-Rohr und abermals ein Wattefilter, worauf es in eine Hartglasröhre eintrat, die wir in der Regel gar nicht in der von der Marshschen Arsenprobe her bekannten

¹⁾ s. F. Paneth und E. Winternitz, B. 51, 1728, 1730 f. [1918].

²⁾ F. Mylius, Z. a. Ch. 74, 407, 420 [1912].

³⁾ G. Grube, loc. cit. S. 83.

Weise verjüngten, um sie an beliebigen Stellen erhitzen zu können; die Spiegel wurden auch in Röhren von 3--6 mm innerer Weite noch deutlich genug.

Je nach der Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes, die natürlich auch von dem rascheren oder langsameren Eintragen der Legierung abhängt, setzt sich vor oder hinter der unter der Zersetzungsröhre brennenden Bunsen-Flamme ein ringförmiger Metallspiegel ab, und zwar stets sehr nahe neben der erhitzten Stelle, was ihn sofort von dem flüchtigen Arsenspiegel unterscheiden läßt. Solange der Spiegel noch sehr schwach ist, läßt er sich durch Erhitzen mit einem starken Bunsen-Brenner vertreiben, etwas kräftigere Niederschläge widerstehen aber und kommen auch beim stärksten Erhitzen nur ins Glühen, ohne ihre Stellung zu verändern oder auch nur ihre scharfen Ränder einzubüßen. Diese Beobachtungen beweisen, daß sich das hier abgesetzte Metall nur bei sehr hoher Temperatur verdampfen läßt, was gut mit dem Verhalten des Zinns übereinstimmt; denn selbstverständlich darf man nicht aus dem Umstand, daß sich manchmal sowohl vor wie hinter, aber niemals in dem direkt von der Bunsen-Flamme erhitzten Teil der Glasröhre ein Spiegel absetzt, den Schluß ziehen, daß ein Metall vorliege, von dem kompakte Massen bei dieser Temperatur verdampfen, was durchaus gegen Zinn sprechen würde¹⁾. Das durch Zersetzung des Hydrids entstandene elementare Metall befindet sich zunächst ja in atomistischer Verteilung im Wasserstoff schwebend, in einer Formart, die man mit Kohlschütter²⁾ als »Pseudogaszustand« bezeichnen kann, und seine Überführung in den echten Gaszustand ist jedenfalls viel leichter als die molarer Mengen.

Besonders deutlich kann man die Neigung des Zinns, sich unmittelbar neben der heißesten Stelle des Zersetzungsrohres niederzuschlagen, dadurch machen, daß man die Bunsen-Flamme so einstellt, daß der innere blaue Kegel die Glasröhre berührt; auf dem kleinen Fleck der Glaswandung, der dadurch auf etwas tieferer Temperatur als die glühende Umgebung gehalten wird, setzt sich dann auch ein Teil des Metalls ab, eine Reaktion, die bei Arsen überhaupt nicht, bei Antimon nur dann erhalten werden kann, wenn man einen größeren Teil der Glasröhre von dem inneren Kegel des Bunsen-Brenners umspülen läßt. Zinn setzt sich in letzterem Fall nicht mehr auf dem ganzen Fleck ab, sondern nur als Streifen längs der charakteristischen Raumkurve, in der der blaue Flammenkegel das zylindrische Glasrohr schneidet.

¹⁾ Über die Schwierigkeiten der Destillation des Zinns und die ersten gelungenen Versuche s. Franz Fischer und Erich Tiede, B. 44, 1711 und 1717 [1911].

²⁾ V. Kohlschütter, Z. El. Ch. 18, 837, 838 [1912].

Die Farbe des Zinnspiegels ist je nach der Stelle, an der er sich abgesetzt hat, verschieden, und bei starker Ausbildung kann man oft drei Ringe unterscheiden: der unmittelbar der erhitzten Stelle folgende ist weißlichgrau, daran anschließend kommt ein schwarzgrauer bis schwarzer und zuletzt ein brauner, allmählich verlaufender. Falls sich der Spiegel vor der Heizstelle niedergeschlagen hat, sind dieselben Farben in umgekehrter Reihenfolge zu sehen, also — in der Richtung des Gasstroms — zuerst braun, dann grau¹⁾. Der ganze Habitus erinnert ungemein an den Wismutspiegel, wir haben gelegentlich vollständig gleich aussehende und ohne chemische Reaktion nicht zu unterscheidende Zinn- und Wismutringe erhalten. Nächst dem Wismutspiegel kann auch der Antimonspiegel manchmal ähnlich ausfallen, namentlich was die Eigentümlichkeit betrifft, daß stets der graue Teil der Flamme näher liegt als der braune; doch kommt es beim Antimonspiegel überhaupt seltener zur Ausbildung des braunen Ringes und der schwarzgraue Teil überwiegt jedenfalls stark. Der Arsenspiegel ist durch seine bekannte, von braun bis schwarz gehende stark spiegelnde Färbung charakterisiert — bei gleichzeitiger Ausbildung liegt hier der braune Ring der Flamme näher —, noch deutlicher aber durch die um etwa 1 cm größere Entfernung seines Beginns von der erhitzten Rohrstelle; diesem Umstand ist es auch zu verdanken, daß geringe Arsenmengen, die etwa in der zur Zersetzung der Legierung dienenden Säure vorhanden und dann nicht fernzuhalten sind, die typische Ausbildung des Zinnspiegels und seine Reaktionen nicht zu stören vermögen.

Zur Identifizierung des Spiegels können verschiedene für Zinn charakteristische Reaktionen dienen:

Kalte konzentrierte Salpetersäure greift ihn nicht merklich an, während Arsen-, Antimon- und Wismutspiegel durch sie sofort gelöst werden.

Kalte konzentrierte Salzsäure löst ihn augenblicklich; dies bildet eine gute Unterscheidung gegenüber Arsen und Antimon, nicht gegenüber Wismut.

Frisch bereitete Natriumhypochlorit-Lösung verändert ihn ebenso wenig wie einen Antimon- oder Wismutspiegel, während Arsen sofort gelöst wird.

¹⁾ Es wird interessant sein zu untersuchen, ob hier verschiedene Modifikationen des Zinns vorliegen oder ob der ganze Spiegel »weißes« oder »graues« Zinn ist, und ob die Entstehung der einen oder anderen Form von der Temperatur, bei der die Zersetzung des Zinnwasserstoffs erfolgt und die gewiß auch unterhalb des Umwandlungspunktes von 18° gehalten werden kann, abhängt.

Gelbes Ammoniumsulfid löst ihn langsam, etwa so wie Arsen, während Antimon deutlich rascher verschwindet, Wismut dagegen seine Farbe vertieft.

Trockenes Salzsäure-Gas macht auch starke Zinnspiegel fast augenblicklich unsichtbar; Wismut reagiert langsamer und die Spiegel sind auch nach der Umwandlung ins Chlorid in weißlicher Farbe leicht wahrzunehmen; kräftige Arsen- und Antimonspiegel werden nicht sichtbar angegriffen.

Die nicht oder nur sehr schwer mehr zu erkennenden mit Salzsäure-Gas behandelten Zinnspiegel geben sämtliche Reaktionen des Zinnchlorürs:

Eine verdünnte, nur schwach bräunliche Mischung von Kaliumferricyanid und Ferrichlorid läßt beim Hineinsaugen in die Röhre den ganzen Spiegel sofort in der starken Farbe des Berlinerblaus wiedererscheinen; ein mit Salzsäure-Gas behandelter Antimonspiegel zeigt oberflächlich auch, aber in viel schwächerem Maß, Berlinerblau-Bildung.

1-proz. Goldchlorid-Lösung ergibt beim Eintreten in die Röhre an der Stelle des Spiegels die schönen und charakteristischen Farben des Cassiusschen Goldpurpurs, je nach der Stärke von violett bis rotbraun variierend; bei Antimon tritt diese Reaktion niemals auf, man beobachtet nur an einzelnen Punkten Weißfärbung infolge Bildung von Antimonsäure¹⁾.

Eine Lösung von Quecksilberchlorid bewirkt das Erscheinen eines weißen Spiegels von Kalomel; dieser läßt sich noch eigens dadurch sicherstellen, daß er nach dem Ausspülen der Röhre beim Durchblasen von Ammoniak sich augenblicklich dunkel grünlichbraun färbt, in demselben Ton, den auch das durch Zinnchlorür aus Lösungen von Quecksilberchlorid gefällte Gemisch von Stannihydrat und Kalomel unter Ammoniak-Einwirkung annimmt und der sich von dem »schönen Schwarz« des reinen mit Ammoniak behandelten »Kalomel« etwas unterscheidet. Beim Liegen an der Luft verblaßt der Spiegel allmählich und wird im Laufe einiger Tage wieder weiß, kann aber durch neuerliches Darüberleiten von Ammoniak sofort wieder dunkel gefärbt werden — ein Verhalten, daß auch an dem mit Ammoniak behandelten Kalomel-Niederschlag beobachtet werden kann²⁾. Antimontrichlorid ist nicht imstande, Quecksilberchlorid zu Kalomel zu reduzieren³⁾, noch weniger natürlich Wismuttrichlorid.

¹⁾ s. z. B. H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie, herausgegeben von R. Finkener (Leipzig 1867), S. 428.

²⁾ s. z. B. Jatindranath Sen, Z. a. Ch. 33, 197, 200 [1903].

³⁾ H. Rose, loc. cit. S. 429.

Schwefelwasserstoff-Gas führt das unsichtbare Zinnchlorür in braunes Zinnsulfür über; dabei ist schwaches Erwärmen mit der Bunsen-Flamme günstig. Farbloses Ammoniumsulfid ist nicht imstande, das Sulfür zu lösen. Salzsäure-Gas bewirkt Rückverwandlung in Zinnchlorür, Chlorgas dagegen Überführung in Zinnchlorid; beide Umsetzungen gehen augenblicklich vor sich und namentlich das Chlor-Durchleiten muß wegen der Flüchtigkeit des Zinnchlorids sofort unterbrochen werden, wenn man noch weitere Reaktionen anstellen will, z. B. die sehr charakteristische, daß neuerliches Durchleiten von Schwefelwasserstoff-Gas unter schwachem Erwärmen ein gelbes Sulfid erscheinen läßt, das sich nunmehr, dem Verhalten des Zinnsulfids entsprechend, in farblosem Ammoniumsulfid sehr leicht löst. Wismutsulfid kommt sowohl nach Salzsäure- wie nach Chlor-Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder unverändert braun zum Vorschein, Antimonsulfid in beiden Fällen manchmal gelb (als Sulfochlorid?), doch geht diese Farbe schon bei schwachem Erwärmen im Schwefelwasserstoffstrom sofort in das typische rot über; Arsensulfid wird zwar von Chlor, nicht aber von Salzsäure-Gas angegriffen.

Zur Unterscheidung des Zinnspiegels speziell vom Antimon- und Wismutspiegel kann auch noch die Donausche Leuchtreaktion Verwendung finden. Eine Perle reinsten Calciumoxyds in der Wasserstoff-Flamme am Ende der Zersetzungsröhre geglüht, läßt weder die kornblumenblaue Lumineszenz, die für Wismut¹⁾, noch die himmelblaue, die für Antimon²⁾ charakteristisch ist, erscheinen. Auch wenn man sie mit der in Salzsäure gelösten Spiegelsubstanz tränkt, bleibt sie in der Regel frei von jedem Aufleuchten; in einzelnen Fällen konnten wir dann allerdings ganz schwach die himmelblaue Antimon-Lumineszenz wahrnehmen, was sich wohl durch einen ganz geringen und direkt nicht nachweisbaren Antimongehalt des verwendeten Zinns erklärt. Man muß ja bedenken, daß auf dem Weg über die Magnesiumlegierung Antimon fast quantitativ hydriert wird, von Zinn dagegen nur ein verschwindend kleiner Bruchteil; im Spiegel muß daher Antimon gegenüber Zinn außerordentlich stark angereichert sein und der positive Ausfall der sehr empfindlichen Leuchtreaktion wird dadurch verständlich³⁾.

¹⁾ J. Donau, M. 34, 949 [1913].

²⁾ F. Paneth und E. Winternitz, loc. cit. S. 1739 und 1741.

³⁾ Über die Empfindlichkeit der Antimon-Leuchtreaktion bei Gegenwart von Zinn haben wir einige orientierende Versuche angestellt; sie scheint durch größere Mengen herabgesetzt zu werden.

Von den hier angeführten Reaktionen dürfte die Unlöslichkeit in kalter konzentrierter Salpetersäure und die Bildung von Goldpurpur und von Kalomel nach vorausgegangener Behandlung mit trockenem Salzsäure-Gas für die rasche Identifizierung des Zinnspiegels am meisten zu empfehlen sein.

Die Ausbeute, in der man Zinnwasserstoff — um eine andere Zinnverbindung kann es sich ja nach Entstehungsart, Gasnatur und Zersetzlichkeit nicht handeln — aus der Magnesiumlegierung gewinnt, ist bei dem bisher von uns verwendeten Verfahren ebenso schlecht, wie beim Wismutwasserstoff; wie sich aus Wägungen des Spiegels ergab, die ganz in der dort beschriebenen Weise durchgeführt wurden, werden nur einige Tausendstel Prozent des Zinns in die Wasserstoffverbindung übergeführt. Wir hoffen, noch wesentlich bessere Darstellungsmethoden ausarbeiten zu können, aber auch schon bei der bisher erzielten Ausbeute ist die Gewähr gegeben, daß man genügende Mengen reinen Zinnwasserstoffs für chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen wird gewinnen können, da uns der Versuch der Kondensation und Wiederverflüchtigung dieses Gases bereits in sehr zufriedenstellender Weise gelungen ist. Wenn man während des Eintragens der Legierung vor der Zersetzungsröhre ein in flüssige Luft tauchendes U-Rohr mit kugelförmigen Erweiterungen einschaltet, entsteht in der Röhre nur ein ganz schwacher Spiegel; wenn man dann den Wasserstoffstrom direkt in das U-Rohr eintreten läßt — um die Möglichkeit eines nachträglichen Entweichens von Zinnwasserstoff-Gas aus dem Entwicklungsgefäß auszuschließen — und die Zersetzungsröhre an einer anderen Stelle erhitzt, so bemerkt man im Verlauf einiger Minuten das allmähliche Entstehen eines neuen Spiegels, was beweist, daß auch der kondensierte Zinnwasserstoff noch eine merkliche Dampftension besitzt. Wenn man das Gefäß mit flüssiger Luft entfernt, so entweicht kurz darauf die gesamte kondensierte Menge und es entsteht ein Spiegel von solcher Stärke, daß man schon aus diesen vorläufigen Versuchen mit Sicherheit schließen kann, daß mindestens der größte Teil des kondensierten Gases wieder verflüchtigt worden ist.

Da wir durch Versuche auch bereits festgestellt haben, daß das Resultat unverändert bleibt, wenn man den kondensierten Zinnwasserstoff einige Stunden bei der Temperatur der flüssigen Luft aufbewahrt, ist die Möglichkeit gegeben, das Gas anzusammeln, und es dürfte keine prinzipielle Schwierigkeit mehr bieten, größere Mengen frei von Wasserstoff darzustellen und zu prüfen, ob seine Zusammensetzung der erwarteten Formel SnH_4 entspricht und ob für seinen Zerfall

analoge Gesetze wie für die verwandten Hydride gelten. Wir hoffen darüber in einiger Zeit berichten zu können.

Anhangsweise möchten wir noch erwähnen, daß Versuche, die wir gemeinsam mit Hrn. A. Marschall ausgeführt haben, dafür sprechen, daß auch ein gasförmiger Bleiwasserstoff existiert. Er bildet sich aus der Magnesiumlegierung in noch wesentlich geringerer Menge als der Wismut- oder Zinnwasserstoff; bessere Ausbeuten erzielten wir durch ein elektrolytisches Reduktionsverfahren, das auch für die Gewinnung von Wismutwasserstoff empfehlenswert ist. Näheres wird in einer demnächst erscheinenden Mitteilung angegeben werden.

227. Hugo Haehn: Die Zerlegung der Kartoffel-Tyrosinase in Komponenten.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 24. September 1919.)

In einer längeren Arbeit über die »Melanin-Bildung im autolyisierenden Kartoffelpreßsaft«, die soeben in der Biochemischen Zeitschrift¹⁾ erscheint, habe ich kurz darauf hingewiesen, daß in der Tyrosinase vermutlich ein Enzymkomplex vorliegen müsse, so daß man die Tyrosinase-Reaktion, die Umwandlung von Tyrosin in Melanin durch die Tyrosinase, in 3 Phasen zerlegen müsse: erstens in eine Oxydation des Benzolkerns, zweitens in einen Abbau des Alaninrestes nach der Streckerschen Reaktion, und drittens müsse eine Synthese aus den Spaltprodukten zum großen Melaninmolekül stattfinden. Diese drei Reaktionen würden drei verschiedene Enzyme erfordern, und man müßte in der Tyrosinase ein Gemenge von Enzymen annehmen, wie es auch schon Bach und Chodat²⁾ getan haben.

Die praktische Melanin-Reaktion zerfällt in zwei sichtbare Phasen. Gibt man zu 5 ccm einer 0.05-proz. Tyrosinlösung mit 0.04 % Soda-gehalt 3—5 Tropfen Kartoffelpreßsaft, so erhält man sehr bald, in etwa 30—60 Minuten, eine rosarote Färbung, die mit der Zeit stärker wird. Diesen roten Stoff will ich mit Prämelanin bezeichnen. Später, nach Stunden, aber ganz langsam, geht die rote Färbung in Violett, dann in Bräunung bis Schwärzung über. Der schwarze Stoff, das Melanin, bildet sich an der Oberfläche und erfüllt allmählich das

¹⁾ Dort auch ausführliche Literatur.

²⁾ C. Oppenheimer, Die Fermente, II S. 770 [1913].