

363. Alfred Stock und Walther Doht: Ueber die Darstellung des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juni 1902.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 34, 2339 [1901]) berichteten wir über die Reindarstellung des gasförmigen Antimonwasserstoffes, SbH_3 . Wir bedienten uns damals der auch von den meisten früheren Autoren angewandten Darstellungsmethode des Gases, der Zersetzung von Antimonzinklegierungen durch verdünnte Säuren. Diese Methode liefert nur sehr geringfügige Ausbeuten an SbH_3 . Wir haben nun inzwischen, wie wir es seiner Zeit ankündigten, die früher vorgeschlagenen Darstellungsweisen des Antimonwasserstoffes nachgeprüft und zugleich neue Versuche angestellt, um die Entwicklung grösserer Mengen des Gases zu erleichtern. Wie wir vorausschicken wollen, hatten wir dabei Erfolg: Man erhält sehr befriedigende Ausbeuten an Antimonwasserstoff, wenn man auf Antimonmagnesiumlegierungen Säuren einwirken lässt.

Die grosse Mehrzahl der früher zur Antimonwasserstoffdarstellung benutzten Methoden basirt auf der Zersetzung von Antimonlegierungen durch Wasser oder Säuren. Ihnen allein schenkten auch wir unsere Aufmerksamkeit, zumal wir schon in unserer ersten Arbeit festgestellt hatten, dass die sonst noch vorgeschlagene Einwirkung von Antimonchloridlösung auf Natriumamalgam¹⁾, ebenso wie die von Wasser auf ein Gemenge von Antimon und Natriumamalgam²⁾, stets ein durch Kohlensäure verunreinigtes Gas ergiebt, welches infolgedessen in hohem Grade zur Selbstzersetzung neigt. Unsere Versuche erstreckten sich auf Legierungen des Antimons mit Natrium, Thallium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Blei, Aluminium und Eisen. Wir haben aus ihrer grossen Zahl eine kleine charakteristische Auslese in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, die nun kurz besprochen werden soll. Ausser der angewandten Legirung geben wir den Gehalt des entwickelten Wasserstoffes an Antimonwasserstoff an und daneben die Menge Antimonwasserstoff in Grammen, welche aus fünf Gramm angewandter Legirung erhalten werden. Die letztere Zahl ist die praktisch wichtigere; denn manche Legirung entwickelt ein zwar verhältnissmässig antimonwasserstoffreiches Gas, aber in so geringer Menge, dass sie für die Darstellung des SbH_3 nicht in Betracht kommen kann. Die Säuren, welche zur Zersetzung dienen und über die sich die Angaben in der letzten Spalte der Tabelle

¹⁾ Humpert, Journ. f. prakt. Chem. 94, 398 [1865].

²⁾ Poleck und Tümmel, Monatsh. für Chemie 7, 371 [1886].

finden, kamen in äquivalenten Lösungen zur Anwendung. Die zu meist benutzte verdünnte Salzsäure enthielt 12 pCt HCl. Zur Analyse wurde das entwickelte, mit Chlorcalcium getrocknete Gas durch ein mehrfach verengtes erhitztes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase geleitet, das abgeschiedene Antimon gewogen und der entweichende Wasserstoff über Wasser aufgefangen und gemessen.

No.	Legirung	Das Gas enthält Vol.-Proc. SbH_3	5 g Legirung liefern g SbH_3	Zersetzt durch	
I. Antimon und Zink.					
1.	5 pCt. Sb, 95 pCt. Zn	0.56	0.0354	} Verd. HCl b. gew. Temp.	
2.	10 » » 90 » »	0.57	0.0400		
3.	25 » » 75 » »	0.61	0.0252		
4.	40 » » 60 » »	0.71	0.0147		
5.	54 » » 46 » » (Sb_2)	0.25	0.0028		
6.	25 » » 75 » » (Zn_3)	0.61	0.0252		» HCl » » »
7.	25 » » 75 » »	0.42	0.0183		» HBr » » »
8.	25 » » 75 » »	0.27	0.0087		» HJ » » »
9.	25 » » 75 » »	0.40	0.0041		» H_3PO_4 » » »
10.	25 » » 75 » »	0.98	0.0315		» H_2SO_4 » » »
11.	25 » » 75 » »	0.67	0.0030		» Weinsäure b. gew. Temp.
II. Antimon und Natrium.					
12.	65 pCt. Sb, 35 pCt. Na (SbNa_3)	0.93	0.0075	» H_2SO_4 unter Kühlung.	
13.	65 » » 35 » » »	0.32	0.0095	» HCl » » »	
14.	65 » » 35 » » »	0.5	0.0144	Wasser » » »	
III. Antimon und Calcium.					
15.	Sb + Ca	1.36	0.0119	Wasser b. gew. Temper.	
16.	»	2.5	0.0256	Verd. HCl » » »	
17.	»	8.9—16.3	0.1538—0.2536	» » unter Kühlung	
IV. Antimon und Magnesium.					
18.	20 pCt. Sb, 80 pCt. Mg	6.6	0.8015	} Verd. HCl unter Kühlung.	
19.	33 » » 67 » »	10.4—14.0	1.0634—1.2127		
20.	50 » » 50 » »	11.5	0.7708		
21.	33 » » 67 » »	4.9	0.5140		» H_2SO_4 » » »

Unsere ersten Versuche galten den Antimonzink-Legirungen. Die besten Resultate ergaben, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, Legirungen mit etwa 40 pCt. Antimon. Wenig Unterschied machte es, ob die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur oder unter guter Kühlung mit einer Kältemischung vorgenommen wurde. Gross ist dagegen die Differenz in der Ausbeute bei Anwendung verschiedener Säuren. Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure geben in dieser Reihenfolge abnehmenden SbH_3 -Gehalt. Phosphor- und Wein-Säure liefern ein etwa ebenso antimonreiches Gas, aber nur in sehr geringer Quantität. Am vortheilhaftesten erweist sich die verdünnte Schwefelsäure; doch auch bei ihr erreicht der Gehalt des entwickelten Gases

an SbH_3 noch nicht einmal ein Volum-Procent. Die Antimonzink-Legirungen sind also zur Darstellung von Antimonwasserstoff sehr wenig geeignet, und es kann uns nicht wundern, wenn es früheren Autoren, z. B. Jones ¹⁾, nicht gelang, bei der Zersetzung des aus ihnen entwickelten Gases durch elektrische Funken die erwartete Volumvermehrung zu beobachten.

Keine besseren Resultate gab uns die Untersuchung des Antimonnatriums, von dem sich das Antimonkalium wohl kaum unterscheiden dürfte. Vom Antimolithium konnten wir absehen, da erst ganz kürzlich Lebeau ²⁾ festgestellt hat, dass dasselbe mit Wasser gar keinen, mit Säuren nur Spuren Antimonwasserstoff liefert.

Antimon-Calcium-Legirungen hatten Caron ³⁾ ein Gas geliefert, welches bis zu 1.77 g SbH_3 im Liter enthalten sollte. Er stellte diese Legirungen durch Reduction von Calciumchlorid mit Antimonnatrium dar. Aber ebenso wenig wie anderen Autoren ⁴⁾, die sich an Caron's Vorschrift hielten, wollte es uns gelingen, danach gute Ausbeuten zu erzielen. Dieselben besserten sich jedoch, als wir die Methode etwas modificirten, indem wir ein inniges Gemenge von gepulvertem Antimon (40 g) und sorgfältig entwässertem Chlorcalcium (100 g) durch metallisches Natrium (100 g) im Eisentiegel bei Rothgluth reducirten. Mit der so erhaltenen, nicht rein metallischen Masse — dieselbe enthielt neben Antimon und Calcium noch Natrium und Chlornatrium — sind die unter No. 15—17 der Tabelle angeführten Versuche ange stellt. Der Antimonwasserstoffgehalt ist ein weit höherer als nach allen bisher besprochenen Verfahren; leider aber lässt sich auch hier eine geringe Verunreinigung des Gases durch Kohlensäure nicht vermeiden, welche seine Haltbarkeit sehr schädlich beeinflusst. Dies war für uns der Grund, die an sich sehr interessanten Versuche mit Antimoncalcium nicht weiter fortzusetzen. Die Anwesenheit des Alkalimetalls in der Legirung ist zweifellos der SbH_3 -Bildung günstig, denn Moissan hat festgestellt, dass reines Antimoncalcium überhaupt keinen Antimonwasserstoff liefert ⁵⁾. Ersatz des Calciums durch Baryum und Strontium gab uns schlechtere Ausbeuten.

Antimon-Aluminium-Legirungen entwickelten sehr wenig Antimonwasserstoff, während aus gleichen Gewichtstheilen Antimon und Eisen durch Erhitzen bis zum Schmelzen des Ersteren dargestellte Verbindungen mit Säuren nur verschwindend kleine Mengen eines Gases lieferten, welches bis zu $2\frac{1}{2}$ Volum-Procent Antimonwasserstoff enthielt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 29, 641 [1876].

²⁾ Compt. rend. 134, 23 und 284 [1902].

³⁾ Compt. rend. 48, 440 [1859].

⁴⁾ z. B. Christofle, Inaugur.-Dissert. Göttingen 1863: »Les combinaisons de l'antimoine avec les métaux«.

⁵⁾ Compt. rend. 127, 584 [1898].

In dem aus Antimonhallium und Antimonblei dargestellten Wasserstoff liessen sich nur Spuren Antimon nachweisen.

Alle bisher angeführten Legirungen eignen sich zur praktischen Darstellung von Antimonwasserstoff sehr wenig, weil die Ausbeuten zu geringe sind oder, wie beim Antimoncalcium, schädliche Verunreinigungen sich nicht vermeiden lassen. Vorzüglich geeignet zur Entwicklung des Gases dagegen sind Legirungen von Antimon mit Magnesium, die bisher noch garnicht untersucht waren und hier nun kurz besprochen werden sollen. No. 18—20 der Tabelle zeigen, dass Legirungen mit 33 pCt. Antimon am besten wirken. Fein gepulvertes Antimon und Magnesium verbinden sich bei mässigem Erhitzen unter Glüherscheinung. Operirt man mit grösseren Quantitäten, so steigert sich dabei die Erwärmung leicht bis zum Schmelzen der Masse. Da die Legirung in geschmolzenem Zustande aber schlechtere Ausbeuten an Antimonwasserstoff giebt, als wenn man sie in Form eines nur gesinterten Pulvers anwendet, empfiehlt es sich, das Gemenge von Antimon und Magnesium, auf mehrere eiserne Schiffchen vertheilt, im Wasserstoffstrom einige Zeit auf Rothgluth zu erhitzen. Man erhält so eine bröcklige, braune Masse, welche mit verdünnter Salzsäure unter heftiger Erwärmung reagirt. Wir verfahren daher bei der Darstellung des Antimonwasserstoffes so, dass wir die Legirung in kleinen Portionen in die mittels Kältemischung gut gekühlte, vorher ausgekochte Salzsäure eintragen. Man erzielt auf diese Weise ein Gas, welches bis zu 14 Volum-Procent Antimonwasserstoff enthält, d. h. fast 75 pCt. des angewandten Antimons sind in SbH_3 verwandelt, und im Uebrigen aus reinem Wasserstoff besteht. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und einer langen Schicht Phosphorperoxyd, Condensation mit Hülfe flüssiger Luft und Wiederverdampfen des verflüssigten Antimonwasserstoffes erhält man den Letzteren vollständig rein, wie sich bei der Zersetzung im Eudiometerrohr durch den elektrischen Funken zeigte.

8.95 cem SbH_3 ergaben 13.5 cem H; berechnet 13.43 cem H.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei -88° , der Siedepunkt unter 760 mm Druck bei -17° . Der reine Antimonwasserstoff schmilzt zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche ohne Hinterlassung eines Rückstandes verdampft. Das Gas hält sich in gut gereinigten, von Alkali befreiten und sorgfältig getrockneten Glasgefässen lange unverändert und beginnt erst nach Stunden Antimon abzusecheiden. Oberhalb 150° zersetzt es sich rasch, wie schon Brunn ¹⁾ an den stark wasserstoffhaltigen Gemengen festgestellt hatte.

Die chemischen Eigenschaften des reinen Antimonwasserstoffgases werden den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3202 [1889].

Zum Schlusse unserer heutigen Publication wollen wir Hrn. Olszewski einige Worte auf die Bemerkungen ¹⁾ erwidern, zu welchen derselbe durch unsere erste Veröffentlichung sich veranlasst fühlte.

Hr. Olszewski nimmt die Priorität der Reindarstellung des Antimonwasserstoffes für sich in Anspruch. Wir hätten uns vielleicht vorsichtiger ausdrücken und unsere erste Abhandlung betiteln sollen: Die Reindarstellung des gasförmigen Antimonwasserstoffes. Denn es ist ja immerhin möglich, dass Hr. Olszewski im Laufe seiner Versuche reinen, festen Antimonwasserstoff unter den Händen gehabt hat. Derjenige, an welchem er den Schmelzpunkt bestimmt hat, verdiente das Prädicat »rein« wohl kaum, wie die Differenz des Schmelzpunktes zeigt. Höchst wahrscheinlich hat ein Gehalt an Kohlensäure (Hr. Olszewski giebt nicht an, dass er sich ausgekochter Säure und carbonatfreien Antimonzinks zur Darstellung bedient habe ²⁾) den Schmelzpunkt beeinflusst und hätte sich Hrn. Olszewski bei einer Analyse leicht bemerkbar gemacht.

Weiter macht uns Hr. Olszewski zum Vorwurf, dass wir seine Angaben über die Zersetzung des Antimonwasserstoffes bei niedriger Temperatur als irrtümlich bezeichnen. Hr. Olszewski sagt in seiner Arbeit über die Verflüssigung des Antimonwasserstoffes ³⁾ klar und deutlich, dass derselbe sich bei sehr niedriger Temperatur zersetze — er bestimmte dieselbe sogar zu etwa -60° —, und dass darum auch das Gas nach allen bekannten Methoden nur immer in sehr verdünntem Zustande zu erhalten sei. Dass diese Zersetzung dem Einflusse beigemengter Luft zuzuschreiben sei — der Gedanke ist ihm sicher erst beim Lesen unserer Arbeit gekommen, wo wir auf diesen Umstand besonders hinwiesen. Denn wenn Hr. Olszewski schon früher der Meinung gewesen wäre, dass da kein einfacher Zerfall des Antimonwasserstoffes in seine Elemente, sondern eine Zersetzung unter dem Einflusse der Luft vorlag, den er ja ohne grosse Schwierigkeiten hätte vermeiden können, so würde er wohl etwas darüber gesagt haben. Er erwähnt aber mit keinem Worte, dass überhaupt bei seinen Versuchen Luft Zutritt zu dem verflüssigten Antimonwasserstoff hatte; seine Angaben konnten also nur so aufgefasst werden, dass bei -60° ein Zerfall des Antimonwasserstoffes in seine Componenten erfolgt, und in diesem Sinne sind sie auch in die gesammte Literatur übergegangen (vergl. z. B. Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie II, 1. Theil 1894, S. 194; Graham-Otto, Lehrbuch der anorgan. Chem. 5. Aufl., 4. II., S. 1539; Ostwald, Grundlinien der anorgan. Chem. 1900, S. 714). Da wir nachgewiesen haben, dass sich reiner Anti-

¹⁾ Diese Berichte **34**, 3592 [1901].

²⁾ Vergl. unsere erste Abhandlung: diese Berichte **34**, 2342 [1901].

³⁾ Monatsb. für Chem. **7**, 371 [1886].

monwasserstoff bei Zimmertemperatur stundenlang unzersetzt hält, so sind eben die entgegengesetzten Angaben des Hrn. Olszewski falsch, und wir haben sie mit Fug und Recht als irrtümlich bezeichnet. Wir haben bei unseren weiteren Versuchen festgestellt, dass die Trocknung mit Chlorcalcium, die Hr. Olszewski anwandte, durchaus ungenügend ist, um ein wasserfreies Gas zu erhalten, und dass ein derartig mangelhaft getrockneter Antimonwasserstoff allerdings weit unter seinem Siedepunkte Zersetzung erleidet. Diesem Vorhandensein von Feuchtigkeit viel mehr als der Einwirkung der Luft schreiben wir es heute zu, dass es Hrn. Olszewski vor 16 Jahren nicht gelang, reinen, gasförmigen Antimonwasserstoff darzustellen.

364. A. Ladenburg: Ueber das Atomgewicht des Jods.

(Eingegangen am 24. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Es kann wohl kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass unter den allgemeinen Gesichtspunkten, von denen aus man neuerdings die anorganische Chemie betrachten kann, das periodische Gesetz einer der wichtigsten ist. Wenn es auch in einzelnen Fällen versagt hat, und wenn auch die bisher gefundenen Thatsachen nicht immer in den Rahmen jenes Gesetzes hineinpassen, so ist doch die allgemeine Bedeutung desselben und die Förderung, welche die Wissenschaft im Ganzen durch dasselbe erfahren hat, nicht zu bestreiten.

Das Gesetz enthält aber eine Forderung, welche von den Thatsachen nicht bestätigt wird, und welche deshalb schon lange die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen hat, nämlich die Forderung, dass das Atomgewicht des Jods grösser als das des Tellurs sei, während gerade das Umgekehrte gefunden wurde.

Mendelejeff, in seiner kühnen, durchgreifenden Art, nahm 1871, als er seine Gedanken und Ansichten zum ersten Male vollständig darlegte, das Atomgewicht des Tellurs zu 125 an, obgleich sowohl Berzelius¹⁾, wie auch v. Hauer²⁾ dasselbe zu 128 bestimmt hatten.

Freilich sagt er, dass »neue Experimente erforderlich seien, um zu einem Begriff über den Grad der Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes zur Correction der Atomgewichtsgrössen zu gelangen«³⁾.

¹⁾ Pogg. Ann. 28, 395 [1833].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 73, 93 [1858].

³⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 8, 210 [1872].