

139. Alfred Stock und Oskar Guttman: Ueber den Antimonwasserstoff und das gelbe Antimon<sup>1)</sup>.

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

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Zur Entwicklung des Antimonwasserstoffes benutzten wir das früher von Stock und Doht beschriebene Verfahren, d. h. die Einwirkung von kalter, verdünnter Salzsäure auf eine pulverförmige Legirung von 1 Theil Antimon mit 2 Theilen Magnesium. Zur Darstellung derselben wurden 20 g fein gepulvertes, reines Antimon mit 40 g Magnesiumpulver innig gemengt, in eine aus Eisenblech gebogene, 70 cm lange Rinne gebracht und in einem Eisenrohr von 25 mm innerem Durchmesser in einer Wasserstoffatmosphäre möglichst schnell auf Rothgluth erhitzt. Sobald das ganze Rohr glühte, wurden die Flammen des Verbrennungsofens gelöscht. Zur Trennung des allein brauchbaren pulverigen Antheils von den geschmolzenen Stücken wurde das im Wasserstoffstrom erkaltete Reactionsproduct durch ein Sieb von  $\frac{1}{2}$  mm Maschenweite getrieben. Wir konnten die frühere Angabe bestätigen, dass man zur Darstellung des Antimonwasserstoffs die Magnesiumlegirung in die Säure eintragen muss, nicht aber Letztere zur Legirung treten lassen darf. In diesem Falle erhält man nicht nur einen sehr schwierig zu regelnden Gasstrom, sondern auch ein Gas, welches verhältnissmässig arm an Antimonwasserstoff ist. Wir führen dies darauf zurück, dass bei der Einwirkung der Säure auf eine grössere Menge der Legirung starke örtliche Erwärmung stattfindet, welche einen Theil des gebildeten Antimonwasserstoffes wieder zersetzt.

Stock und Doht verfahren zur Darstellung des Gases so, dass sie die Legirung aus einem mit weitem Gummischlauch und Klemmschraube versehenen Reagensglase durch Klopfen mit der Hand in die gekühlte Säure in kleinen Portionen eintrugen. Weil wir für unsere Versuche grössere Mengen Antimonwasserstoff brauchten, erschien uns die geschilderte Methode zu mühselig, und wir construirten den nachstehend abgebildeten Apparat, welcher das Einbringen der Legirung in die Säure mechanisch besorgt und den wir für alle ähnlichen Fälle empfehlen können. Die Antimonmagnesiumlegirung wird durch den

---

<sup>1)</sup> Diese und die folgende Mittheilung bilden eine Fortsetzung der vor einiger Zeit erschienenen beiden Arbeiten von Stock und Doht (diese Berichte 34, 2339 [1901] und 35, 2270 [1902]). Hr. W. Doht hat auch noch einige der in der vorliegenden Abhandlung besprochenen chemischen Reactionen des Antimonwasserstoffes ausgeführt und in seiner Inaugural-Dissertation (Berlin, 1903) veröffentlicht.

seitlichen Stutzen *A* in das Rohr *B* eingefüllt, dessen Boden mit einer 4 mm weiten Durchbohrung *C* versehen ist. In der Mitte befindet sich der 4.5 mm starke, runde Hartgummistab *D* (derartige Hartgummistäbe sind als Stricknadeln zu kaufen), welcher unten bei *C*

schraubenförmig zugefeilt ist. An seinem oberen Ende trägt er eine Laufscheibe, welche unter Zwischenschaltung einer Uebertragung von einer Wasserturbine oder dergl. in langsame Umdrehung versetzt werden kann. Das Rohr *B* endigt oben in eine tiefe Rinne *E*, welche mit Quecksilber gefüllt wird. In das Quecksilber taucht die kleine mit Gummischlauch an dem Hartgummistab befestigte Glasglocke *F*, welche auf diese Weise zum gasdichten Abschluss des Rohres *B* dient.

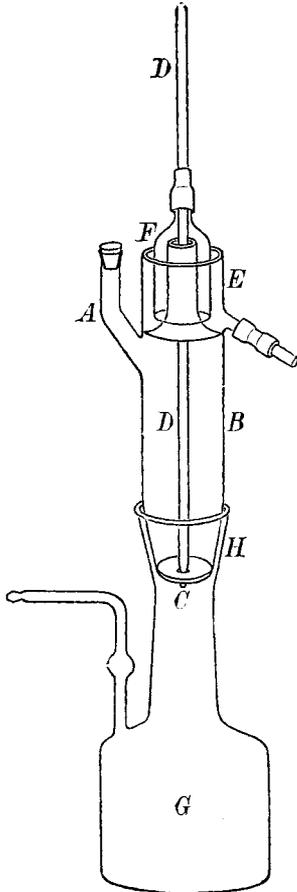


Fig. 1.

Sobald man den Stab *D* in Umdrehung versetzt, lässt die Schraube *C* die Legirung in ganz gleichmässigem und durch die Schnelligkeit der Drehung leicht regulirbarem Strome in die auf 0° gehaltene Salzsäure (spec. Gewicht 1.06) fallen, welche sich in dem Gefäss *G* befindet. Letzteres trägt das Rohr *B* im Schliff *H*. Sobald die Legirung mit der Säure in Berührung kommt, wird sie zersetzt, und es entwickelt sich ein Gasstrom von grosser Constanz, sodass man den Apparat stundenlang ohne Aufsicht gehen lassen kann. Das Gas passirt zwei kleine enge Chlorcalcium- und Phosphorpenoxydröhren (Phosphorpenoxydröhren werden am besten so gemacht, dass man das Rohr mit Glaskugeln füllt und Phosphorpenoxyd darauf schüttet; dadurch wird die trocknende Oberfläche sehr vergrössert und das Zusammenbacken des Phosphorpenoxydes verhindert). Der Antimonwasserstoff wird dann in einem U-Rohr mit flüssiger Luft condensirt und schliesslich in ein anderes, auf  $-65^{\circ}$  abgekühltes Röhrchen hineinfractionirt, wobei man die ersten Antheile, welche Spuren Kohlensäure enthalten können, verwirft. Mit so dargestelltem Gase wurden die folgenden Versuche aus-

geführt. Blieb uns einmal ein Rest Antimonwasserstoff übrig, so liessen wir ihn im Röhrchen erstarren und hoben das Letztere in flüssiger Luft auf. Er hält sich unter diesen Umständen unbegrenzt lange ohne Veränderung.

#### Physikalische Constanten des Antimonwasserstoffes<sup>1)</sup>.

Unsere ersten Versuche galten der Feststellung einiger physikalischer Constanten des Antimonwasserstoffes, seiner Dichte als Gas und Flüssigkeit und seiner Löslichkeit in mehreren Lösungsmitteln. Die Gasdichte hatten Stock und Doht früher schon einmal annähernd bestimmt (diese Berichte 34, 2344 [1901]); dabei war es ihnen hauptsächlich um die Controllirung der Formel  $\text{SbH}_3$  zu thun gewesen, und sie führten die Bestimmung in ziemlich roher Weise aus, indem sie ein mit Wasserstoff gefülltes Pyknometergefäss durch Verdrängung mit Antimonwasserstoff füllten und wogen. Damals schon waren die für die Dichte gefundenen Werthe höher, als die für »normales« Gas berechneten. Bei unseren neuen Versuchen verfahren wir sorgfältiger. Wir bedienten uns eines erheblich grösseren Gefässes von über 60 ccm Inhalt, evacuirten es vollständig mit der Quecksilberluftpumpe und leiteten längere Zeit Antimonwasserstoff durch, ehe wir es schlossen. Das Schliessen geschah durch rasches Abschmelzen von dünnen Capillaren, zu denen Zuleitungs- und Ableitungsrohr des Gefässes ausgezogen waren. Bei dieser Methode sind die Fehler, welche durch die geringfügige Antimonabscheidung an den Schmelzstellen der Capillaren entstehen, verschwindend klein und jedenfalls viel geringer als bei Verwendung von Hähnen, die bei den früheren Versuchen benutzt waren. Das zur Dichtung verwendete Fett absorbirt und zersetzt nämlich den Antimonwasserstoff sehr schnell, wobei es sich schwarz färbt. Wir nahmen die Füllung des Gefässes in einem Wasserbade von  $15^\circ$  vor und ermittelten seinen Inhalt durch Auswägen mit Quecksilber. Einer unserer Versuche gab uns folgende Zahlen:

Gefäss mit Antimonwasserstoff ( $15^\circ$ , 754 mm)	30.2410 g,
» » Luft ( $21^\circ$ , 754 mm) . . . . .	29.9826 »,
Gewicht des Quecksilbers ( $15^\circ$ ) . . . . .	852.26 ».

Daraus berechnet sich, dass 62.86 ccm Antimonwasserstoff 0.3333 g wiegen; 1 ccm Antimonwasserstoff wiegt also bei  $15^\circ$  und 754 mm Druck 5.302 mg, d. h. die Dichte des Antimonwasserstoffes ist unter diesen Umständen 4.360-mal grösser als die der Luft und 62.95-mal grösser als die des Wasserstoffes von gleichem Druck und gleicher

<sup>1)</sup> Siehe auch diese Berichte 35, 2273 [1902].

Temperatur. Andere Bestimmungen ergaben die auf Luft bezogenen Dichten 4.385 (15°, 754 mm) und 4.344 (15°, 760 mm). Unter Zugrundelegung des Mittelwerthes 4.360 (3.944 bezogen auf Sauerstoff) findet man, dass die Dichte des Antimonwasserstoffes um 2.95 pCt. grösser ist, als die für »normalen« Antimonwasserstoff berechnete. Das entspricht völlig der Theorie, welche ja für ein so hochmolekulares Gas eine grössere Dichte in Folge der Molekularattraction voraussehen liess. Mit der grösseren Dichte steht in Zusammenhang, dass ein Theil Antimonwasserstoff bei der Zersetzung nicht genau 1.5 Theile, sondern mehr, und zwar 1.544 Theile Wasserstoff liefern muss. Diesen Schluss konnten wir bei den in der folgenden Mittheilung beschriebenen Versuchen bestätigen.

Die Bestimmung der Dichte des flüssigen Antimonwasserstoffes führten wir aus, indem wir den Auftrieb maassen, welchen ein in mehreren Cubikcentimetern Antimonwasserstoff frei schwimmender Glaskörper von etwa 1 ccm Inhalt bei  $-25^{\circ}$  und  $-50^{\circ}$  erfuhr. Um die Zersetzung des Antimonwasserstoffes durch die Luft zu verhüten, leiteten wir auf die Oberfläche der Flüssigkeit einen langsamen Kohlen säurestrom. Das Volumen des Glaskörpers bei den niedrigen Temperaturen ermittelten wir, indem wir ihn gleichfalls bei  $-25^{\circ}$  und  $-50^{\circ}$  in reinem Schwefelkohlenstoff wogen, dessen Dichte unter diesen Umständen bekannt ist. Wir fanden so die Werte  $D^{-25} = 2.26$  und  $D^{-50} = 2.34$ .

Ein Volumen Wasser löst bei Zimmertemperatur  $\frac{1}{3}$  Volumen Antimonwasserstoff<sup>1)</sup>. Die Lösung hält sich ziemlich lange, wenn das Wasser rein und ganz luftfrei ist; bei Gegenwart von Luft erfolgt rasch Trübung, Braun- und Schwarz-Färbung.

Grösser ist die Löslichkeit in Alkohol, 15 Theile Gas in 1 Theil Alkohol; die alkoholische Lösung zersetzt sich weit schneller als die wässrige. Dasselbe gilt von den Lösungen in Aether, Petroläther und Benzol, welche gleichfalls erhebliche Mengen des Gases absorbiren.

Bei weitem das beste Lösungsmittel für Antimonwasserstoff scheint Schwefelkohlenstoff zu sein; von ihm löst ein Volumen bei  $0^{\circ}$  nicht weniger als 250 Volumina Antimonwasserstoffgas. Diese grosse Löslichkeit liess uns an eine chemische Einwirkung der beiden Körper

<sup>1)</sup> Jones (Journ. chem. Soc. 29, 641 [1876]) fand, die Löslichkeit betrage 5.32 ccm im Liter. Der Unterschied erklärt sich dadurch, dass er mit Wasserstoff arbeitete, welcher nur sehr wenig Antimonwasserstoff enthält. In »Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, 1894, Band II, 1, S. 194« steht unter Berufung auf Jones (?) die irrtümliche Angabe, ein Volumen Wasser löse 4—5 Volumina Antimonwasserstoff.

denken; es ergaben sich jedoch keinerlei Anhaltspunkte für diese Annahme. Beim Kochen der Lösung entweicht zunächst der Antimonwasserstoff, und der Rückstand ist reiner Schwefelkohlenstoff. Uebrigens stellt sich auch in der Schwefelkohlenstofflösung bald Antimonabscheidung ein.

#### Reactionen des Antimonwasserstoffes.

Von den chemischen Reactionen des Antimonwasserstoffes ist die einfachste sein Zerfall in Antimon und Wasserstoff. Bei dem stark endothermischen Charakter der Verbindung ist es nicht wunderbar, dass dieser Zerfall explosionsartig vor sich gehen kann. Das geschieht, wie bereits früher mitgetheilt wurde, beim Durchschlagen elektrischer Funken. Es genügt aber auch schon, eine Stelle des Glasgefässes, in welchem sich das Gas befindet, schnell zur Rothgluth zu erhitzen. Will man, wie wir es oft thaten, mit Antimonwasserstoff gefüllte Gefässe durch Abschmelzen von Capillaren schliessen, so muss man die Capillaren ganz eng wählen. Anderenfalls liegt immer die Gefahr einer Explosion vor. Einmal eingeleitet, pflanzt sich die Explosion unter Feuererscheinung durch den gesammten Apparat, selbst lange, nur  $\frac{1}{2}$  mm weite Capillaren, fort und zertrümmert dünnwandige Glastheile unter starkem Knall. Meist verläuft ein derartiger Zwischenfall ganz unschädlich, da die Gewalt der Explosion nur mässig ist und den — immer ziemlich grossen — Sprengstücken nur eine geringe Geschwindigkeit ertheilt. Trotzdem ist Vorsicht beim Arbeiten mit dem Gase geboten; vor allem soll man die Augen stets durch eine Brille schützen. Als wir einmal etwa 1 ccm flüssigen Antimonwasserstoff verdampfen liessen, trat plötzlich ohne jede ersichtliche Veranlassung — es war keine Flamme oder dergl. in der Nähe — Explosion des Gases ein, die sich auch auf die Flüssigkeit fortpflanzte. Unter lautem Knall und mit dunkelrother Flamme wurde das Glasgefäss zertrümmert. Aber auch hier geschah weiter nichts, als dass die Hand, welche das Röhrchen gehalten hatte, von abgeschiedenem Antimon geschwärzt wurde. Brandwunden entstanden nicht; die bei der Explosion auftretende Feuererscheinung ist also nur von geringer Wärmeentwicklung begleitet. In Folge dessen wird auch nur ein kleiner Theil des plötzlich massenhaft frei werdenden Antimons oxydirt, und der gleichzeitig entstehende Wasserstoff entzündet sich nicht.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Zersetzung des Antimonwasserstoffes mit sehr verschiedener Geschwindigkeit je nach der Art des Gefässes, in welchem man ihn aufbewahrt. Trocken und in ganz sorgfältig gereinigten Glas- oder Quarz-Gefässen zerfällt innerhalb

24 Stunden nur ein kleiner Bruchtheil eines Procentes. Sobald aber die Antimonabscheidung einmal begonnen hat, steigert sich die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr erheblich. Infolgedessen ist die Haltbarkeit des Gases in einem vorher mit einem Antimonspiegel überzogenen Gefässe weit geringer; im Laufe eines Tages sind bei gewöhnlicher Temperatur schon 90 pCt. gespalten. Aehnlich wie Antimon wirken Mattätzung der Gefässwände, Arsen- und Silber-Spiegel oder Quecksilber. Näheres über deren Einfluss sowie über den Gang der Zersetzung bringt die folgende Mittheilung.

Das Licht ist ohne Wirkung auf den Selbstzerfall des Gases. Drei gleichzeitig mit Antimonwasserstoff gefüllte Glasrohre, von denen je eines im Dunkeln, im zerstreuten Tageslicht und in der hellen Sommersonne aufgehoben wurde, blieben lange klar und begannen dann ungefähr zur selben Zeit, sich mit Antimon zu beschlagen.

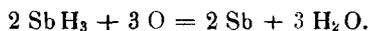
Auch durch Radiumstrahlung, wenigstens den durch Glas hindurchgehenden Theil, findet keine Beschleunigung der Spaltung statt, wie wir teststellten, indem wir einige Radiumbromidkrystalle an der Aussenseite eines mit Antimonwasserstoff gefüllten dünnwandigen Glases befestigten.

Ausserordentlich beschleunigt wird die Antimonabscheidung durch Gegenwart von Wasser als Flüssigkeit oder Dampf. In einem feuchten Glasrohr zersetzt sich das Gas schon in 24 Stunden fast vollständig.

Flüssiger Antimonwasserstoff zerfällt bei Zimmertemperatur sehr schnell. Wir schmolzen etwa  $\frac{1}{4}$  ccm in ein gereinigtes und getrocknetes, starkwandiges Capillarrohr ein: Nach wenigen Stunden schon trübte sich die anfangs wasserklare Flüssigkeit, und ein Antimonspiegel setzte sich an den Wandungen ab. Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit verschwunden; das Antimon bekleidete den unteren Theil des Rohres in dicker Schicht, die auf der Innenseite schon mit blossem Auge Krystalle erkennen liess.

Um festzustellen, ob nicht der Zerfall des  $\text{SbH}_3$  zunächst zu einem Antimonwasserstoff mit niedrigerem Wasserstoffgehalt führe, füllten wir ein mit einem Antimonspiegel überzogenes Glasgefäss mit Antimonwasserstoff, evacuirten es nach mehreren Stunden, als man annehmen konnte, dass der Zerfall des Gases im besten Gange war, und erhitzten es bis zum Sublimiren des Antimons. Es wurde kein Gas frei, sodass also Bildung eines nicht flüchtigen Antimonwasserstoffes ausgeschlossen ist.

Besonderes Interesse bietet die Einwirkung von Sauerstoff auf Antimonwasserstoff. Die beiden Gase reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung



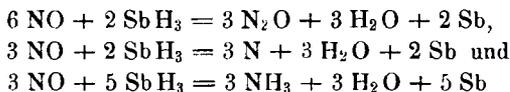
Die Vereinigung ist bei Zimmertemperatur erst nach 24 Stunden einigermaßen vollständig. In Folge dessen hat ein Theil des angewandten Antimonwasserstoffes Zeit, in Antimon und Wasserstoff zu zerfallen, sodass stets ein kleiner Gasrest zurückbleibt, auch wenn man die theoretische Menge Sauerstoff zum Antimonwasserstoff zugegeben hatte. Das Antimon scheidet sich bei diesem Versuche als dicker Spiegel am Glase ab, an dem sich bei Anwendung nicht zu geringer Gasmengen die gebildeten Wassertröpfchen erkennen lassen.

Luft oxydirt das Gas gleichfalls, natürlich entsprechend langsamer als reiner Sauerstoff. Die Reaction tritt, wenn auch sehr langsam, noch bei  $-90^{\circ}$ , der Schmelztemperatur des Antimonwasserstoffes, ein und führt dann zur Abscheidung gelben Antimons. Hierauf kommen wir ausführlicher am Schlusse dieser Mittheilung zurück.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist keine Veränderung des Antimonwasserstoffes mehr zu beobachten. Er sinkt in flüssiger Luft als weisse, flockige Masse zu Boden und bleibt nach dem Verdampfen der Luft unangegriffen zurück.

Wir möchten darauf hinweisen, dass auch der Arsenwasserstoff, obgleich selbst bei gewöhnlicher Temperatur gegen Sauerstoff indifferent, in Form der Doppelverbindung  $BBr_3, AsH_3$ <sup>1)</sup> so oxydabel ist, dass an der Luft Selbstzündung erfolgt.

Wie Sauerstoff werden auch Stickoxydul und Stickoxyd vom Antimonwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, und zwar NO schneller als  $N_2O$ . Die Reaction mit Stickoxyd ist in 24 Stdn. beendet und liefert neben Antimon und Wasser Stickoxydul, Stickstoff und Ammoniak. Es scheinen die drei Reactionen



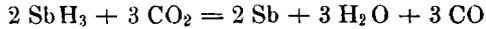
neben einander herzugehen, wobei Letztere etwas zurücktritt. Es sei hervorgehoben, dass wir mit einem grossen Ueberschuss an Stickoxyd arbeiteten.

Indifferent gegenüber dem Antimonwasserstoff verhalten sich Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniakgas, d. h. es erfolgt bei ihrer Gegenwart nur die gewöhnliche Spaltung des Gases. Sie wird durch Anwesenheit von Ammoniak aber sehr beschleunigt. Erhitzt man ein Gemenge der genannten Gase mit Antimonwasserstoff schnell, so erfolgt Explosion, wenn die Menge des Letzteren genügend war.

Auch Kohleensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung. Lässt man durch eine Mischung von Kohlendioxyd und Anti-

<sup>1)</sup> Stock, diese Berichte 34, 949 [1901].

monwasserstoff mehrere Stunden lang elektrische Funken schlagen. so findet die Reaction



statt.

Gasförmiger Chlorwasserstoff erhöht die Geschwindigkeit des Selbsterfalles. Daraus ergibt sich die Nothwendigkeit, bei der Darstellung des Antimonwasserstoffes mit Hülfe von Salzsäure deren Dämpfe durch Waschen mit Wasser sorgfältig zu absorbiren, um ein haltbares Gas zu bekommen.

Beim Zusammentreten mit Chlor bildet der Antimonwasserstoff unter starkem Knall und Feuererscheinung weisse Nebel. Brom reagirt dampfförmig und flüssig gleichfalls augenblicklich, aber ohne auffallende äussere Erscheinungen. Auch Jod bildet, wenngleich viel langsamer, Jodantimon und Jodwasserstoff.

Schwefelwasserstoff lässt keine Einwirkung auf den reinen Antimonwasserstoff erkennen. Brun<sup>n</sup>'), der eine Bildung von Antimon-sulfid festgestellt haben wollte, hatte wohl nicht nur sehr verdünntes, sondern auch unreines Gas unter den Händen.

Gegen wässrige Lösungen ist Antimonwasserstoff empfindlich, sobald sie oxydirender oder alkalischer Natur sind. Wasserstoffsperoxydlösung, Chlorwasser, starke Salpetersäure wirken heftig ein, letztere beiden unter Explosionserscheinungen. Lösungen von Ammoniak oder fixen Alkalien führen schnellen Zerfall in Antimon und Wasserstoff herbei.

Wir machten Versuche, ob der Antimonwasserstoff mit Borbromid eine dem oben erwähnten  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  entsprechende Verbindung gebe. Als wir über erstarrtem Borbromid bei  $-80^\circ$  einige Tropfen Antimonwasserstoff verflüssigten und dann die Temperatur steigen liessen, trat beim Schmelzen des Borbromides unter Feuererscheinung eine explosionsartige Zersetzung ein, die von starker Antimonabscheidung begleitet war. Keine besseren Resultate erzielten wir, als wir Borbromiddämpfe bei  $-90^\circ$  in flüssigen Antimonwasserstoff leiteten. Auch hier erfolgte bei der niedrigen Temperatur Schwarzfärbung durch Antimon. Das beim Verdampfen des überschüssigen Antimonwasserstoffes zurückbleibende dunkle Product liess an der Luft keine Oxydation erkennen, sodass also die dem  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  entsprechende Antimonverbindung, wenn sie sich überhaupt bildet, wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht darstellbar erscheint.

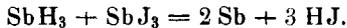
Von den Reactionen fester Körper mit Antimonwasserstoff beansprucht zunächst aus praktischen Gründen das Verhalten der gebräuchlichen Trockenmittel Interesse. Kalkfreies Chlorcalcium und Phosphor-

') Diese Berichte 22, 3202 [1889].

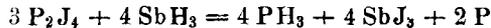
pentoxyd eignen sich gut zum Trocknen des Gases. Zersetzend wirken auch hier die alkalisch reagirenden Körper, Alkalihydroxyde, Alkalicarbonat, Baryumhydroxyd und Kalk, deren Wirkung in dieser Folge abnimmt. Besonders schnell reagirt der Antimonwasserstoff mit Natronkalk, von dem schon eine ganz kurze Schicht genügt, um das Gas unter starker Erwärmung zu spalten. Diese Reaction dient mit Vortheil zur Zerstörung unbenutzbarer Gasreste oder auch, um ein Gas auf seinen Gehalt an  $\text{SbH}_3$  qualitativ zu prüfen.

Leitet man Antimonwasserstoff über fein vertheilten Schwefel, so wird er vollkommen umgesetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und orangefarbenem Antimonsulfid, das später in Folge Abscheidung von Antimon aus dem Antimonwasserstoff missfarben wird.

Mit Antimonhalogenen treten ähnliche Reactionen ein, wie bei den entsprechenden Phosphor- und Arsen-Verbindungen; so giebt Antimonwasserstoff mit einer Lösung von Antimonjodid in Schwefelkohlenstoff Antimon und Jodwasserstoff:



Recht complicirt verläuft die Umsetzung zwischen Antimonwasserstoff und Phosphorjodiden. Das Jodür  $\text{P}_2\text{J}_4$  scheint zunächst nach



zu reagiren, wobei dann das gebildete Antimonjodid nach der obigen Gleichung auf weiteren Antimonwasserstoff einwirkt. Noch verwickelter liegen die Verhältnisse beim Phosphortrijodid. Hier entsteht zuerst unter anderem Phosphorjodür.

#### Die physiologische Wirkung des Antimonwasserstoffes.

Von besonderer Bedeutung erschien uns die Frage nach der Giftigkeit des Antimonwasserstoffes, zumal im Vergleich zum Arsenwasserstoff, der als äusserst starkes und heimtückisches Gift seit langer Zeit bekannt ist.

Die Zahl der früheren Arbeiten, welche sich mit der physiologischen Wirkung des Antimonwasserstoffes befassten, ist nur gering, und ihre Ergebnisse stehen vielfach im Widerspruch zu einander. Das ist darauf zurückzuführen, dass man sich zur Darstellung des Gases immer des Antimonzinks bediente, wobei man nach unseren früheren Versuchen ganz minimale und stark schwankende Ausbeuten erhält. Bellini<sup>1)</sup> und Eulenberg<sup>2)</sup> konnten keinerlei auffallende Wirkung des Gases feststellen und beweisen damit, dass sie ihre Versuche mit fast reinem Wasserstoff vornahmen. Bellini berichtet sogar, dass in

<sup>1)</sup> Vergl. Virchow's und Schmidt's Jahresberichte 1867, 303.

<sup>2)</sup> Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen, Braunschweig 1865.

reinem Antimonwasserstoff (d. h. Wasserstoff!) erstickte Thiere nur die gewöhnlichen Symptome der Asphyxie zeigten. Hannon<sup>1)</sup> hatte immerhin gewisse Wirkungen des Gases bemerkt und seine Anwendung zur Erleichterung der Expectoration bei Pneumonieen und gewissen Fällen von Asthma empfohlen. Jones<sup>2)</sup> giebt in seiner Abhandlung über den Antimonwasserstoff an, dass kleine Fische in Wasser, durch welches das Gas hindurchgeleitet wurde, nach etwa zwei Stunden starben; andere, welche er vorher in frisches Wasser brachte, erholten sich wieder. Auch Kubeler, der sich uuseres Wissens zuletzt mit der Giftwirkung des Gases beschäftigte<sup>3)</sup>, kam zu dem Ergebniss, dass Antimonwasserstoff giftig sei. Doch war er nicht in der Lage, über den Antimonwasserstoffgehalt des von ihm benutzten Gases Angaben zu machen; ihm genügte die nach einiger Zeit eintretende Schwärzung eines mit Silbernitratlösung getränkten Papierstreifens als Nachweis für die Anwesenheit des Antimonwasserstoffes. Kaninchen, die er stundenlang das Gas hatte einathmen lassen, starben nach längerer oder kürzerer Zeit (Stunden bis Wochen). Die neueste Angabe über die physiologische Wirkung des Gases (Lewin-Pouchet, *Traité de Toxicologie*, 1903) lautet: »Les lapins respirent sans inconvénient aucun dans une atmosphère contenant 1 p. 100 d'hydrogène antimonié (SbH<sub>3</sub>), c'est cependant un poison.« Die allgemeine Ansicht scheint bis heute gewesen zu sein, dass diese Giftwirkung des Antimonwasserstoffes auf das in ihm enthaltene Antimon zurückzuführen und in Folge dessen mit der aller übrigen Antimonpräparate<sup>4)</sup> vergleichbar sei.

Wir wollen vorausschicken, dass diese Auffassung nach unseren Versuchen verkehrt ist, und dass der Antimonwasserstoff eine ganz spezifische Giftwirkung besitzt, die derjenigen des Arsenwasserstoffes sehr ähnelt und ihr an Stärke gleichkommt oder sie noch übertrifft. Man kann der an Asthma leidenden Menschheit wirklich Glück wünschen, dass die von Hannon vorgeschlagene therapeutische Verwendung des Gases sich nicht eingebürgert hat.

Zu unseren Versuchen dienten uns weisse Mäuse; mit der Uebertragung ihrer Ergebnisse auf andere Thiere oder den Menschen muss man immerhin vorsichtig sein; trotzdem halten wir die Ausdehnung unserer Beobachtungen auf andere lebende Wesen für unbedenklich,

<sup>1)</sup> Vergl. Schmidt's Jahrbücher 106, 29 [1860].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 29, 642 [1876].

<sup>3)</sup> Archiv für experiment. Patholog. und Pharmakol. 27, 481 [1890].

<sup>4)</sup> Vergl. hierzu Jaksch, Die Vergiftungen (Band I der »Speziellen Pathologie und Therapie«, 1897.

weil wir, wie erwähnt, die fast völlig gleiche Wirkung des Arsenwasserstoffes auf Mäuse experimentell prüften und dessen Gefährlichkeit auch für den Menschen durch zahlreiche Unfälle leider häufig festgestellt worden ist.

Im Folgenden geben wir eine kurze Uebersicht über unsere Versuche, bei denen wir von Hrn. Dr. P. Bergell unterstützt wurden, dem wir auch hier dafür unseren Dank aussprechen.

Lässt man eine Maus reinen Antimonwasserstoff einathmen, so tritt der Tod fast augenblicklich ein. Das Thier fällt um und verendet nach einigen krampfhaften Bewegungen.

Ein 1-procentiges Gas wirkt kaum minder schnell. Das Thier wird unruhig, fällt nieder und stirbt nach wenigen Secunden.

Bevor wir unsere weiteren Versuche mit  $\frac{1}{10}$ - und  $\frac{1}{100}$ -procentigem Gas besprechen, wollen wir einige Worte über die Apparatur sagen, welche wir anwandten, um ihnen die möglichste Genauigkeit zu geben.

Das 18.5 L fassende Glasgefäß *A* (s. die nebenstehende Abbildung) war oben durch den doppelt durchbohrten Stopfen *B* verschlossen. Dessen eine Bohrung gewährte der Axe des mit leichten Flügeln versehenen Rührers *C* Durchgang, die andere trug das Glasgefäß *D*. Dieses Gefäß diente zum Abmessen des reinen Antimonwasserstoffes die Zuleitungscapillare *E* und das Ableitungsrohr *F* waren durch Quetschhähne verschliessbar. An seinem unteren Ende war *D* durch ein mit Siegellack befestigtes Deckgläschen *G* verschlossen. Die Abmessungen von *D* waren so gewählt, dass der freie Raum zwischen den beiden Quetschhähnen gerade 18.5 bzw. 1.8 ccm betrug, je nachdem wir ein  $\frac{1}{10}$ - oder  $\frac{1}{100}$ -procentiges Gas darstellen wollten. Sobald *D* mit reinem Antimonwasserstoff gefüllt war, wurde die Capillare *E* etwas gesenkt und dadurch das Deckgläschen *G* zerstoßen, sodass der schwere Antimonwasserstoff in *A* hinabsinken musste. Nachdem durch minutenlanges Rühren mit *C* für gleichmässige Durchmischung gesorgt war, wurde die Maus unter kurzer Lüftung des Stopfens *H* durch den seitlichen Ansatz des grossen Glasgefässes eingebracht.

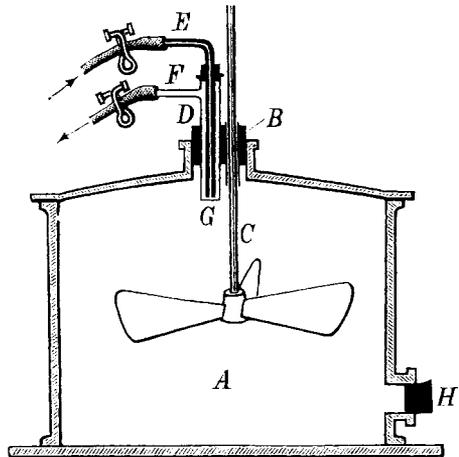


Fig. 2.

Der Wirkung eines Gemisches von Luft mit  $\frac{1}{10}$  Procent Antimonwasserstoff erlagen die Mäuse gleichfalls in kurzer Zeit. Nach einer halben Minute traten krampfartige Erscheinungen ein, die hinteren Gliedmaassen waren gelähmt; nach durchschnittlich zwei Minuten waren die Thiere todt. Sofortige Oeffnung zeigte Stillstand des Herzens in Diastole.

Den grössten Theil unserer Versuche führten wir mit  $\frac{1}{100}$ -procentigem Gase aus; da sie immer sehr ähnlich verliefen, begnügen wir uns, hier das Protocoll eines einzigen wiederzugeben:

- 2 h 48' Lebhaftes Maus, 19 g, wird in  $\frac{1}{100}$ -procentigen  $SbH_3$  gebracht;
- 3 » 5' Dyspnoë, beschleunigte Athmung;
- 3 » 55' liegt auf der Seite, Reflexerregbarkeit erhalten;
- 4 » 20' verlangsamte, unregelmässige Athmung, Reflexe herabgesetzt, hintere Extremitäten starr ausgestreckt;
- 4 » 25' Athmung zeigt Pausen;
- 4 » 26' klonische Zuckungen;
- 4 » 30' tot.

Zum Vergleiche folge das Protocoll eines ganz entsprechend ausgeführten Versuches mit Arsenwasserstoff:

- 12 h 15' Lebhaftes Maus, 21 g, in  $\frac{1}{100}$ -procentigen  $AsH_3$  gebracht;
- 12 » 35' leicht dyspnoisch;
- 1 » 17' sitzt ruhig wie schlafend;
- 2 » 20' unregelmässige Athmung, hintere Extremitäten ausgestreckt;
- 2 » 50' Athmung verlangsamt;
- 3 » 50' aussetzende Athmung mit langen Pausen, leichte klonische Krämpfe der hinteren Extremitäten;
- 4 » 0' ganz flache Athmung;
- 4 » 3' klonische Zuckungen;
- 4 » 7' tot.

Die Wirkung eines  $\frac{1}{100}$ -procentigen Antimonwasserstoffes ist auch bei kürzerem Verweilen der Versuchsthiere in dem Gase noch tödtlich. Eine grosse Anzahl Mäuse, die wir eine Stunde lang in dem Gase belassen und dann in reine Luft brachten, gingen nach einer oder mehreren Stunden, einige auch erst nach 24 Stunden ein. Den gleichen Erfolg hatte ein nur  $\frac{1}{2}$ -ständiger Aufenthalt in der Antimonwasserstoff enthaltenden Luft; von zwei Mäusen, welche nur 20 Minuten lang in dem  $\frac{1}{100}$ -procentigen Gase belassen waren, starb die Eine nach  $6\frac{1}{2}$ , die Andere nach 12 Stunden. Auch darin ist ein Unterschied vom Arsenwasserstoff nicht zu bemerken; halbstündiges Verweilen in Luft, der  $\frac{1}{100}$ -pCt. dieses Gases beigemischt war, führte gleichfalls nach mehreren Stunden zum Tode der Versuchsthiere.

Die Erscheinungen, welche an den kurzer Einwirkung des Antimonwasserstoffes ausgesetzten Mäusen eintraten, waren immer dieselben, stark verlangsamte Athmung, Herabsetzung der Körpertemperatur und

schliesslich Krämpfe, die in einigen Minuten mit dem Tode endigten. Wir machten eine Reihe von Versuchen, derart vergiftete Thiere zu retten, indem wir künstliche Athmung anwendeten und sie in Gefässe brachten, welche mit reinem Sauerstoff gefüllt und auf 35—40° erwärmt wurden. Bei einer Maus (21 g), welche eine Stunde im  $\frac{1}{100}$ -procentigen Gase zugebracht hatte und fast völlige Bewegungsunfähigkeit, schwere Dyspnoë, unregelmässige Herzaction, herabgesetzte Reflexerregbarkeit und Körpertemperatur zeigte, als wir die Behandlung mit warmem Sauerstoff begannen, trat der gewünschte Erfolg ein. Sie erholte sich sehr schnell und blieb auch gesund. In anderen acht Fällen, in denen wir Sauerstoff und Erwärmung anwandten, erlagen die Thiere genau wie ohne diese Behandlung<sup>1)</sup>. In einem von diesen Fällen zeigte das Thier noch nach 12 Stunden aussetzende Athmung; die Oeffnung ergab folgenden Befund: Das Herz schlug noch, das Blut lieferte das Spectrum des reducirten Hämoglobins.

Nach Jaksch (loc. cit., S. 162) sind Chlordämpfe ein empfehlenswerthes Gegenmittel bei Phosphorwasserstoffvergiftungen. Eine Versuchsreihe, in welcher wir die mit  $\frac{1}{100}$ -procentigem Antimonwasserstoff behandelten Mäuse theils kurze Zeit  $\frac{1}{5}$ -procentigem, theils längere Zeit  $\frac{1}{20}$ -procentigem Chlor aussetzten, liess in unserem Falle keine günstige Wirkung des Chlors erkennen.

Weil uns Jones' Angabe auffällig erschien, dass die Lösung des Gases in Wasser, welches doch  $\frac{1}{5}$  Volumen Antimonwasserstoff aufnimmt, weniger giftig sein sollte, wiederholten wir auch seinen Versuch und brachten Goldfische in Wasser, welches zuvor mit Antimonwasserstoff gesättigt war. Sie starben nach einigen Stunden, wobei es keinen Unterschied machte, ob wir sie, nachdem sie nur eine Minute im Antimonwasserstoffwasser gewesen waren, in frisches Wasser setzten oder nicht. Die entgegengesetzte Beobachtung Jones' wird dadurch erklärt, dass er nur mit wenig Antimonwasserstoff enthaltendem Wasserstoff arbeiten konnte.

Aus eigener Erfahrung können wir hinzufügen, dass unvorsichtiges Einathmen des Gases Schwindel, Uebelkeit und Kopfschmerz erzeugt.

Worauf eigentlich die heftige Giftwirkung des Antimonwasserstoffes beruht, ist nicht zu entscheiden. Dass sie nicht in der Veränderung des Blutes zu suchen ist, zeigt die fast augenblickliche Tötung durch das 1-procentige Gas unzweifelhaft. Wir konnten auch mit Ausnahme des einen oben hervorgehobenen Falles niemals eine Veränderung im Blute der vergifteten Thiere feststellen.

<sup>1)</sup> Vielleicht geben Versuche mit grösseren Thieren als Mäusen dabei bessere Erfolge.

Leitet man Antimonwasserstoff in frisches Blut ein, so reagirt er sofort ganz ähnlich dem Arsenwasserstoff<sup>1)</sup>: Das Oxyhämoglobinspectrum verschwindet, es findet Bildung von Hämoglobin und Methämoglobin statt; schliesslich erfolgt Schwarzfärbung. Als wir mit Antimonwasserstoff behandeltes Ochsenblut centrifugirten, zeigte es sich, dass fast vollständige Hämolyse eingetreten war, wie es auch das mikroskopische Bild erkennen liess.

#### Ueber das gelbe Antimon.

Beim Phosphor ist die gelbe oder farblose Modification bei gewöhnlicher Temperatur so beständig, dass sie es war, in welcher der Phosphor 1674 durch Brand entdeckt wurde, und dass es lange dauerte, bis man die allotropen Phosphorarten überhaupt kennen lernte.

Beim Arsen war es anders. Hier wusste man schon seit dem 13. Jahrhundert oder noch früher die metallische Modification darzustellen; erst dem vergangenen Jahrhundert aber blieb die Auffindung des gelben Arsens vorbehalten. Als sein eigentlicher Entdecker ist wohl Bettendorf<sup>2)</sup> zu bezeichnen, obgleich bereits frühere Beobachtungen vorlagen, welche auf seine Existenz hindeuteten. Es wurde dann von Schuller, Geuther, Petersen, McLeod, Linck, sowie Erdmann und v. Unruh ausführlicher untersucht. Letztere<sup>3)</sup> gaben eine bequeme Methode zur Gewinnung grösserer Mengen des interessanten Körpers, indem sie Arsendämpfe in kalt gehaltenem Schwefelkohlenstoff schnell abkühlten. Unter diesen Umständen erhielten sie eine auch am Licht unbegrenzt haltbare Lösung in Schwefelkohlenstoff, welcher bei Zimmer-temperatur etwa 10 pCt. gelbes Arsen aufnimmt. Durch Abkühlen dieser Lösung bekommt man das gelbe Arsen in Form feiner Krystalle, die aber nun sehr dazu neigen, in die schwarze Modification überzugehen, bei gewöhnlicher Temperatur z. B. kaum eine Minute gelb bleiben. Die Umwandlung erfolgt nicht mehr unterhalb  $-70^{\circ}$  und bei Lichtabschluss; im Lichte dagegen noch bei der Temperatur der flüssigen Luft. Das gelbe Arsen krystallisirt wie der gelbe Phosphor regulär in Dodekaëdern; seine Molekulargrösse in Schwefelkohlenstofflösung wurde von Erdmann und v. Unruh nach der Siedemethode zu  $As_4$  bestimmt.

Das Antimon kannte man bis heute nur in der einen, der metallischen Form, wie es schon 1460 im »Triumphwagen des Antimonii«

<sup>1)</sup> Vergl. Joly et de Nabias, Compt. rend. 100, 667 [1890].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 114, 110 [1867].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 437 [1902].

von Basilius Valentinus beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Nur Linck<sup>2)</sup> bemerkte, als er die gelbe Farbe des Arsendampfes mit der Abscheidung feinvertheilten gelben Arsens erklärte, in einer Anmerkung: »Wie der grüne Dampf des Antimons wahrscheinlich nichts weiter ist als die reguläre Modification in feiner Vertheilung.«

Wir konnten nun feststellen, dass thatsächlich auch vom Antimon eine zweite Modification existirt. Sie ist nicht grün, wie Linck vermuthete, sondern gelb, wie die des Arsens.

Man erhält sie, wie oben bereits kurz erwähnt wurde, wenn man in flüssigen Antimonwasserstoff bei  $-90^{\circ}$  Luft oder Sauerstoff einleitet. Es bilden sich dann Wasser und Antimon, genau wie wenn man gasförmigen Antimonwasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt. Das ausfallende Antimon aber stellt bei der niederen Temperatur einen gelben Körper dar, welcher noch viel leichter in die schwarze Form übergeht als das gelbe Arsen. Denn während dieses noch bei Zimmertemperatur kurze Zeit gelb bleibt, schwärzt sich das Antimon schon bei  $-50^{\circ}$  in wenigen Secunden. Auch bei der Darstellungstemperatur ist die gelbe Form nur labil, nach einigen Stunden erfolgt stets Bräunung und Schwärzung.

Die Ausbeuten an gelbem Antimon nach der mitgetheilten Methode sind ausserordentlich gering, denn die Geschwindigkeit der Oxydation des Antimonwasserstoffes, die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beträchtlich ist, ist natürlich bei  $-90^{\circ}$  recht klein. Mehrstündiges Durchleiten von Luft durch  $\frac{1}{2}$ —1 ccm flüssigen Antimonwasserstoff liefert nur wenige Milligramm gelbes Antimon. Um es vom überschüssigen Antimonwasserstoff zu trennen, verdampften wir Letzteren im Vacuum einer Quecksilberluftpumpe in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage hinein, wobei Sorge getragen wurde, dass die Temperatur des Destillationsröhrchens nicht über  $-90^{\circ}$  stieg. Das gelbe Antimon bildet nach dem Verdampfen des Antimonwasserstoffes einen lichtgelben Ueberzug auf der Wand des Röhrchens, der bald anfängt dunkler zu werden.

Das es sich hier nicht etwa um einen unbeständigen, wasserstoffärmeren Antimonwasserstoff handelt, wiesen wir nach, indem wir ein evacuirtes Röhrchen, in welches bei niederer Temperatur gelbes Antimon eingeschmolzen war, unter ausgekochtem Wasser öffneten, nachdem sich die Umwandlung in das schwarze Antimon vollzogen hatte. Das Wasser füllte das Röhrchen bis auf ein winziges Bläschen

<sup>1)</sup> Das durch Elektrolyse erhältliche sogen. »explosive Antimon« enthält stets einen bedeutenden Antheil fremder Beimengungen und wird wohl von niemandem als Antimonmodification angesehen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 894 [1899].

völlig an; es war also kein Wasserstoff frei geworden. Bei anderen Versuchen erhitzen wir vor dem Oeffnen des Röhrchens das umgewandelte schwarze Antimon bis fast zur Rothgluth; auch dadurch wurde keine Gasentwicklung veranlasst. Dagegen entwich dann das Wasser, welches bei der Oxydation des Antimonwasserstoffes gebildet und beim Verdampfen des Antimonwasserstoff-Ueberschusses natürlich mit dem gelben Antimon zurückgeblieben war, und condensirte sich im kälteren Theile des Rohres. Dass der gelbe Körper nicht etwa die Elemente des Wassers enthält, dafür fehlt zwar heute noch der strenge Beweis; nach der ganzen Erscheinung und der Art der Umwandlung ist es uns aber auch schon ohne diesen Nachweis keinen Augenblick zweifelhaft, dass hier wirklich das Analogon des gelben Phosphors und Arsens vorliegt.

Besonders wichtig erschien uns die Frage, ob das gelbe Antimon auch in Schwefelkohlenstoff löslich sei. Der Versuch bejahte sie. Als wir in eine Lösung von Antimonwasserstoff in Schwefelkohlenstoff bei  $-90^{\circ}$  Sauerstoff einleiteten, fielen zwar bald die gelben Flocken des Antimons aus, d. h. die Löslichkeit bei dieser Temperatur ist Null oder ganz gering (bei  $-80^{\circ}$  löst Schwefelkohlenstoff nach Erdmann und v. Unruh auch kein gelbes Arsen mehr), sobald wir aber dann die Temperatur ein wenig steigen liessen, löste sich das gelbe Antimon mit intensiv gelber Farbe auf. Unmittelbar darauf begann aus der Lösung die Abscheidung schwarzen Antimons.

Wir möchten darauf hinweisen, dass man wahrscheinlich beim Antimon genau, wie es z. B. Linck für das Arsen thut, gleichfalls drei Modificationen zu unterscheiden hat. Neben der gelben und metallischen noch eine schwarze, dem schwarzen  $As_{II}$  entropische. Sie entsteht zunächst aus dem gelben Antimon und bildet sich auch immer dann, wenn bei gewöhnlicher Temperatur wenig Antimonwasserstoff durch viel Luft oder Sauerstoff zersetzt wird. Sie hat ein ganz anderes Aussehen als das metallische Antimon, in welches sie beim Erhitzen übergeht.

Nähere Angaben über diese beiden Antimon-Modificationen werden wir später machen; die Existenz der gelben, schwefelkohlenstofflöslichen Form beim Antimon, welches doch in mancher Beziehung ausgesprochen metallischen Charakter zeigt, schien uns interessant genug, unsere bisherigen Versuche bereits heute zu veröffentlichen.