

140. Alfred Stock und Oskar Guttman:
Die Zersetzung des Antimonwasserstoffes als Beispiel einer
heterogenen katalytischen Reaction.

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

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

Der Zerfall des Antimonwasserstoffes in Antimon und Wasserstoff erfolgt, wie in der vorbergehenden Mittheilung erwähnt wurde, bereits bei Zimmertemperatur und zwar mit einer für die Beobachtung sehr günstigen Geschwindigkeit. Wir nahmen in folgedessen Gelegenheit, den Gang der Reaction genauer zu studiren.

In der nachstehenden Zeichnung sind die Resultate unserer ersten orientirenden Versuche graphisch dargestellt. Wir erhielten sie, indem wir ein birnenförmiges Glasgefäß mit Antimonwasserstoff füllten und bei constantem Volumen und constanter Temperatur die Druckzunahme maassen. Sobald aller Antimonwasserstoff zersetzt war, betrug der Druck ungefähr das Anderthalbfache des Anfangsdruckes. Wegen der Einzelheiten verweisen wir auf die weiter unten gegebene, ausführliche Beschreibung unserer genaueren Versuche.

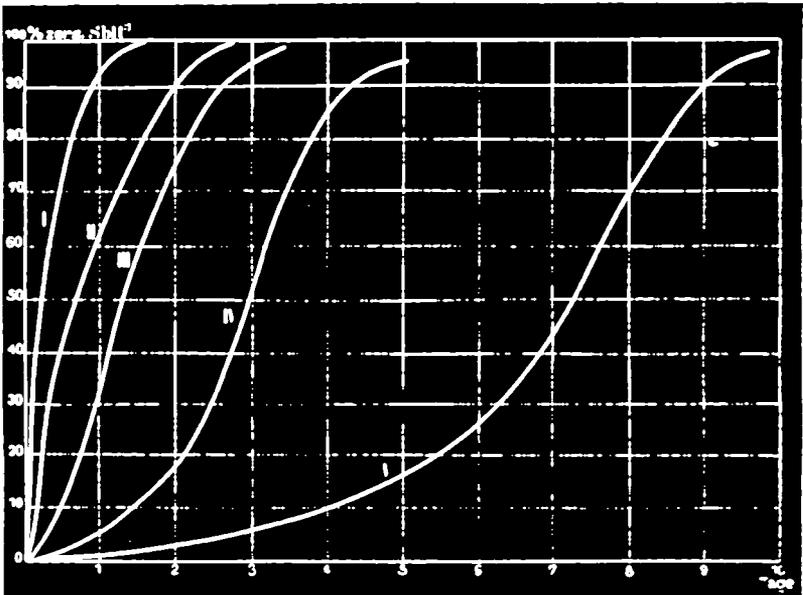


Fig. 1.

Befindet sich der Antimonwasserstoff in einem recht sorgfältig gereinigten Glasgefäss (Curve V), so ist die Zersetzung im Anfange eine äusserst langsame, steigt aber in dem Maasse, wie die Menge des abgeschiedenen Antimons grösser wird. Sie beginnt immer an einer kleinen Unebenheit der Glasoberfläche, z. B. an der Stelle, wo der letzte Tropfen des Wassers verdunstet war, mit welchem man das Gefäss ausgespült hatte. Auch wenn man mit blossen Auge nicht die geringste Spur einer Verunreinigung wahrnehmen kann, giebt sich deren Anwesenheit durch Bildung des Antimonansatzes kund. Mit steigender Antimonmenge werden derartige Unregelmässigkeiten der Gefässoberfläche gewissermaassen »entwickelt«. Gleichzeitig erfolgt der Zerfall des Antimonwasserstoffes schneller, und die Curve geht aus der S-Form in eine hyperbolische Form über. Zum Schluss bekleidet der Antimonspiegel fast die ganze innere Oberfläche des Zersetzungsgefässes.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaction wird erheblich beschleunigt, sobald man das Glas künstlich rauh macht. Curve III zeigt den Verlauf in einem Gefässe, dessen Wandungen mit Flusssäuredämpfen angeätzt und dann durch tagelanges Auskochen mit Königswasser, Waschen mit Wasser und Trocknen gereinigt waren. Hier überzieht der Antimonspiegel die ganze Birne schon nach kurzer Zeit, und die Curve nimmt bald die regelmässige Gestalt an.

Curve IV, die zwischen III und V verläuft, wurde mit einem Gefäss erhalten, welches inwendig ganz und gar mit Arsen überzogen war. Es wurde zu dem Zweck mit Arsenwasserstoff gefüllt und dieser durch Erhitzen der Gefässwandungen unter Bildung eines gleichmässigen Arsenspiegels zersetzt. Man ersieht aus der Curve, dass die katalytische Wirkung des Arsens ganz verschieden ist von derjenigen des Antimons. Es scheint kaum anders zu wirken, wie die durch Anätzen rauh gemachte Glasfläche, d. h. es bewirkt nur langsam eine Antimonabscheidung, welche ihrerseits dann erst den stärkeren Zerfall des Gases veranlasst, wobei die Curve ihre regelmässige Gestalt bekommt.

Da aus den bisherigen Versuchen klar hervorging, dass die Zersetzung immer erst regelmässig zu verlaufen begann, sobald das Zersetzungsgefäss vollständig mit Antimon überzogen war, liess sich annehmen, dass man von Anfang an normale Curven erhalten würde, sobald man schon bei Beginn des Versuches für Anwesenheit eines Antimonspiegels sorgte. Wir füllten also ein Gefäss mit Antimonwasserstoff, zersetzten denselben durch Erwärmen, wodurch ein schöner, gleichmässiger Spiegel entstand, und füllten von neuem mit Antimonwasserstoff. Der Gang der Zersetzung wird durch Curve II veran-

schaulich. Man sieht, die Curve nähert sich sehr der regelmässigen, trotzdem lässt sie aber anfangs die S-Form noch deutlich erkennen. Zunächst erschien uns diese Thatsache überraschend, dann aber kamen wir auf die Vermuthung, dass der in der Wärme gewissermaassen gewaltsam abgeschiedene Antimonspiegel verschieden sein könne von dem in der Kälte langsam entstehenden, und setzten den folgenden Versuch an. Es wurde wieder in einem Gefäss ein Antimonspiegel in der Wärme erzeugt, Antimonwasserstoff eingefüllt und in der Kälte etwa 8 Stunden stehen gelassen. Dann, da man annehmen konnte, dass die Zersetzung in vollem Gange war, wurde frischer Antimonwasserstoff eingefüllt und dessen Zerfall beobachtet (Curve I). Nun zeigt es sich in der That, dass die Curve vom ersten Augenblick an normal ist und die S-Form vollständig verloren hat.

Wir möchten betonen, dass die oben besprochenen Versuche herausgegriffen sind aus einer grösseren Anzahl, welche immer dieselben Resultate gaben. Es sei weiter erwähnt, dass wir auch dann eine allerdings ganz leichte S-förmige Krümmung des ersten Theiles der Zersetzungcurve fanden, wenn wir bei dem zuletzt beschriebenen Versuche die dritte Füllung mit Antimonwasserstoff statt nach 8 Stunden erst nach einigen Tagen vornahmen. Es scheint also, dass auch der in der Kälte dargestellte Antimonspiegel beim längeren Stehen einen Theil seiner Wirksamkeit einbüsst.

Die mitgetheilten Beobachtungen sind besonders bemerkenswerth, sobald man durch quantitative Verfolgung des Zersetzungsganges Einblick in den Charakter einer derartigen Zersetzung sucht. Bekanntlich hat der — aller Wahrscheinlichkeit nach ganz ähnliche Erscheinungen bietende — Zerfall des Phosphor- und Arsen-Wasserstoffes eine bedeutende Rolle in der Geschichte des Studiums der Reaktionsgeschwindigkeiten gespielt. Bevor wir darauf eingehen, möchten wir einige Worte über die Wandelung sagen, welche sich in letzter Zeit in der theoretischen Betrachtung solcher Gasreactionen vollzogen hat.

Früher nahm man mit van't Hoff¹⁾ an, dass eine derartige Gasreaction, sofern sie monomolekular ist, d. h. sich nicht zwischen mehreren Molekülen vollzieht, vollkommen verlaufe wie die schon 1850 von Wilhelmy studirte Inversion des Rohrzuckers. Von Wilhelmy war theoretisch vorausgesehen und experimentell bestätigt worden, dass die Inversionsgeschwindigkeit proportional ist der Concentration der in dem betreffenden Augenblicke vorhandenen Zuckermenge. Ganz ähnlich glaubte van't Hoff, dass die Geschwindigkeit des Zerfalles, z. B. beim Phosphorwasserstoff, proportional sei der

¹⁾ Etudes de dynamique chimique, 1884, 55, 84 ff.

jeweils vorhandenen Concentration des unzersetzten Phosphorwasserstoffes. Es musste also

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

sein, wo a die anfängliche, x die nach der Zeit t zersetzte Menge des Phosphorwasserstoffes und k den Coëfficienten der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet. Die Integration ergibt

$$-1(a - x) = kt + \text{Const.};$$

folglich ist, weil für $t = 0$ auch $x = 0$ wird und man daher $-1a = \text{Const.}$ setzen kann,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}.$$

k muss, monomolekularen Reactionsverlauf vorausgesetzt, constant sein für alle Werthe von x und t . Die Messungen, welche von van't Hoff am Arsenwasserstoff, von Kooy am Phosphorwasserstoff¹⁾ ausgeführt wurden, schienen die Theorie zu bestätigen²⁾. In diesen Fällen wurde, da bei der Zersetzung 2 Volumina der Gase 3 Volumina Wasserstoff geben, die obige Gleichung in der Form

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t}$$

angewandt, wo P_0 den Anfangsdruck, P_t den Druck des Gases nach der Zeit t bei constant gehaltenem Volumen bedeutet.

Man hatte früher schon, speciell beim Arsenwasserstoff, beobachtet, welchen grossen Einfluss Gegenwart eines Arsenspiegels auf die Reaction ausübt, und angenommen, dass derselbe, katalytisch wirkend, die Geschwindigkeit der Reaction erhöhe, ohne jedoch den relativen Gang der Reaction zu verändern.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 155 [1893].

²⁾ Das kam hauptsächlich daher, dass die Beobachtungen nicht lange genug ausgedehnt wurden, worauf Hr. Cohen, der selbst eine grosse Zahl derartiger Versuche mit Arsenwasserstoff veröffentlicht hatte (Zeitschr. für physikal. Chem. 20, 303 [1896] und 25, 483 [1898]), auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie zu Berlin 1903 hinwies (vergl. das Referat in Zeitschr. für Elektrochemie 9, 742 [1903]). Zudem ist, wie in der vorliegenden Arbeit weiter unten auseinandergesetzt wird, die Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t}$ wenig geeignet, Aenderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit hervortreten zu lassen. Auch unsere unten veröffentlichten Zahlen geben für die nach dieser Formel berechneten k -Werthe ziemlich gute Constantz, wenn man nur die ersten Ablesungen (bis etwa 50 pCt. des Antimonwasserstoffes zersetzt sind) berücksichtigt.

Neuere Versuche haben nun zu ganz anderen Anschauungen über derartige Gasreactionen geführt. Es wurden wiederholt Erscheinungen beobachtet, die auf einen viel grösseren Einfluss der Gefässwänden hindeuteten, als man früher vermuthet hatte. Und unsere oben wiedergegebenen Versuche führen zu demselben Schlusse. In einem sorgfältig gereinigten Glasgefäss ist Antimonwasserstoff nach 24 Stdn. erst zu Bruchtheilen eines Procentes, bei Gegenwart eines Antimonspiegels bereits zu 90 pCt. zersetzt; in einem Gefäss, an welchem nur eine kleine Stelle mit Antimon überzogen ist, vollzieht sich die Reaction nur hier, indem der Antimonspiegel sich allmählich vergrössert; im ganzen übrigen Gefässe aber bleibt der Antimonwasserstoff augenscheinlich ganz unverändert, und es ist dort keine Antimonabscheidung zu beobachten. Es unterliegt also nicht dem geringsten Zweifel, dass sich die Reaction in messbarer Weise nur am Antimon abspielt. Aehnliche Erfahrungen hat man in neuester Zeit wiederholt gemacht; hier wollen wir, da wir später darauf zurückkommen müssen, nur auf die letzte Bodenstein'sche Arbeit¹⁾ hinweisen, in welcher die Knallgaskatalyse durch Platin eingehend studirt ist.

Mit dieser neuen Auffassung fällt natürlich die ältere, oben dargestellte Theorie und die Anwendung der monomolekularen Reaktionsgleichung fort. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird vielmehr abhängig von der Gelegenheit, welche den einzelnen Theilchen des reagirenden Körpers, des Antimonwasserstoffes in unserem Falle, gegeben ist, mit dem Katalysator²⁾, dem Antimon, in Berührung zu kommen, d. h. von Diffusionsvorgängen. Da es wahrscheinlich ist, dass sich die eigentliche Reaction, welche sich an der Grenzfläche des Antimons abspielt, mit sehr grosser, vielleicht unmessbarer Geschwindigkeit vollzieht³⁾, ist das Problem wesentlich allein auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt. Dazu kommen etwaige während der Reaction mit dem Katalysator vor sich gehende Aenderungen. Ehe wir die theoretische Betrachtung fortsetzen, wollen wir zunächst die genaueren Versuche beschreiben, in denen wir die Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen haben.

Wir bedienen uns des auf S. 906 abgebildeten Apparates. *A* ist eine Birne aus schwerschmelzbarem Jenenser Glase von 30 bis 40 ccm Inhalt. Sie trägt oben das enge, zu einer Capillare verjüngte Glasrohr *B*, unten die gebogene Capillare *C*. Diese geht bei *D* in ein weiteres Rohr über, welches sich unten in die beiden Theile *E* und *F* gabelt. *E* steht durch den 50 cm langen Capillarschlauch *G* mit dem Quecksilberniveaugefäss *H* in Verbindung. *F* trägt den Capillar-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 725 [1903].

²⁾ Der Kürze wegen wollen wir den Ausdruck beibehalten.

³⁾ Siehe Nernst, Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 52 [1904].

schlauch *J*. *G* und *J* können durch die Klemmschrauben K^1 und K^2 geschlossen werden. L^1 und L^2 sind auf den Gummischläuchen *G* und *J* befestigte Glasröhrchen, welche,

mit Quecksilber (in der Zeichnung fortgelassen) gefüllt, einen luftdichten Abschluss zwischen den Schläuchen und *E*, bezw. *F* gewährleisten.

Sollte die Birne *A* mit Antimonwasserstoffgas gefüllt werden, so wurde die Klemmschraube K^1 geschlossen, nachdem *G* und *H* mit Quecksilber gefüllt waren, und dem Quecksilbermeniskus in *E* die in der Figur gezeichnete Stellung dicht unterhalb der Verzweigung gegeben war. Am freien Ende des Capillarschlauches *J* wurde das Röhrchen mit festem Antimonwasserstoff befestigt und die Verbindungsstelle mit einer Quecksilberdichtung ähnlich L^1 und L^2 versehen. Der Antimonwasserstoff blieb zunächst mit flüssiger Luft gekühlt. Nun wurde *B* mittelst Siegelack mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und der ganze Apparat unter zeitweiligem Erwärmen der Glasteile vollkommen evacuirt. Alsdann liessen wir den Antimonwasserstoff verdampfen; der Ueberschuss an Gas entwich durch ein mit *B* in

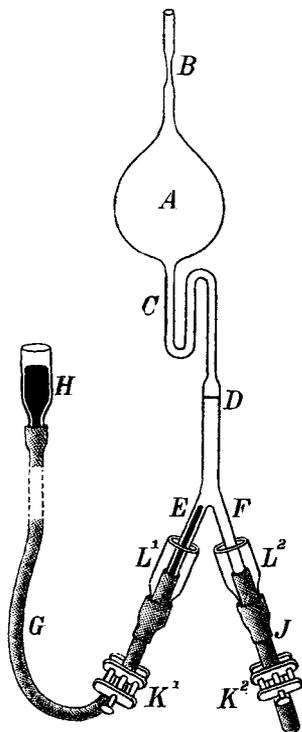


Fig. 2.

Verbindung stehendes, in Quecksilber tauchendes Rohr von 80 cm Länge und wurde wieder condensirt. Sobald alles Gas verdampft war, wurde die Klemmschraube K^2 geschlossen, K^1 geöffnet und durch Heben von *H* das Rohr *F* und *D* bis zur Marke bei *D* mit Quecksilber gefüllt. Darauf wurde für Herstellung von Atmosphärendruck in *A* gesorgt und die Capillare *B* zugeschmolzen¹⁾. Diesen Augenblick notirten wir als Anfangszeit. Nun wurde der ganze Apparat in den im Keller unseres Institutes gelegenen »Raum für constante Temperatur«²⁾ gebracht und nach einer halben Stunde die erste Druck-

¹⁾ Von Anwendung von Hähnen glaubten wir absehen zu müssen (vergl. die vorhergehende Mittheilung).

²⁾ Die Temperatur schwankte in diesem Raume während der Beobachtungszeit nur um einige Zehntel Grade; dass dadurch merkliche Fehler in den Beobachtungsreihen nicht entstanden, zeigte die Regelmässigkeit der erhaltenen Zersetzungscurven und insbesondere die Constanz der Ablesungen, sobald der Zerfall des Antimonwasserstoffes vollständig geworden war.

ablesung vorgenommen. Zu dem Zwecke wurde das Quecksilber in *D* durch Heben von *H* genau auf die Marke eingestellt und der Höhenunterschied der Menisken in *D* und *H* kathetometrisch gemessen. Gleich danach lasen wir an einem in demselben Raume befindlichen Barometer den Barometerstand mit dem Kathetometer ab und notirten die Temperatur. Die weiteren Beobachtungen folgten sich in Abständen von meist zwei Stunden. In der Zwischenzeit blieb die Klemmschraube *K*¹ geschlossen und wurde erst unmittelbar vor der Ablesung geöffnet. Weil Quecksilber Antimonabscheidung aus dem Antimonwasserstoff veranlasst, neigte der Meniskus bei *D* dazu, ein wenig an der Glaswand zu »kleben«. Darum gaben wir der Capillare *C* die gebogene Form, welche verbinde, dass der durch die Einwirkung des Quecksilbers bei *D* freigemachte Wasserstoff in Folge seiner Leichtigkeit in *A* aufstieg und dadurch immer neue Mengen Antimonwasserstoff mit dem Quecksilbermeniskus in Berührung kamen.

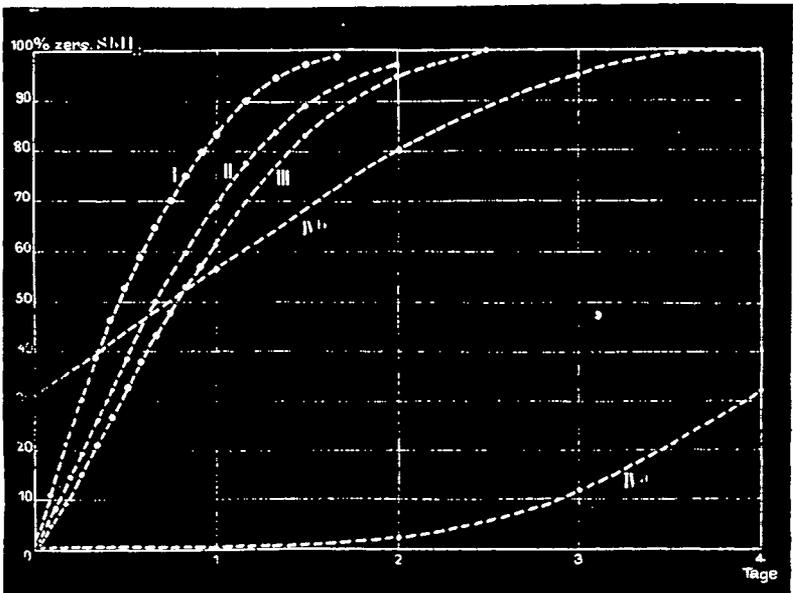


Fig. 3.

Die vorstehende Tafel giebt die Resultate von vier unserer Beobachtungsreihen in Curvenform wieder. IV ist die Zersetzungscurve in einem reinen Glasgefäss. III ist in einem Glasgefäss erhalten worden, welches zuvor mit einem Antimonspiegel überzogen war. Der Antimonspiegel wurde in folgender Weise dargestellt.

Nachdem, wie oben geschildert, das Röhrrchen mit Antimonwasserstoff an J (s. Fig. 2) befestigt war, wurde der Apparat evacuirt, getrocknet und ein Theil des Antimonwasserstoffes verdampft. Der Rest wurde nach Schliessen der Klemmschraube K^2 wieder zum Erstarren gebracht. Beim vorsichtigen Erhitzen mit einem Bunsen-Brenner bekleidete sich die Innenwand von A mit einem gleichmässigen Antimonspiegel. Nun wurde von neuem evacuirt und die Füllung mit Antimonwasserstoff in der gewöhnlichen Weise vorgenommen. Bei Curve I wurde erst ein Antimonspiegel in der Wärme erzeugt, dann Antimonwasserstoff eingelassen und wieder evacuirt, nachdem die Zersetzung acht Stunden lang vor sich gegangen war. Darauf füllten wir den Antimonwasserstoff ein, dessen Zersetzung beobachtet werden sollte.

Curve II endlich stellt einen Versuch dar, bei welchem im Uebrigen wie bei I verfahren wurde, nur liessen wir den in der Kälte erzeugten Antimonspiegel 60 Stdn. lang im Vacuum stehen, ehe wir die endgültige Füllung vornahmen und den eigentlichen Versuch begannen.

Anf der Abscissenaxe unserer Tafel ist die Zeit in Tagen eingetragen (Curve IV ist in zwei Stücke zerschnitten, von denen man sich IVb an IVa angesetzt denken muss), die Ordinaten geben die zersetzten Mengen Antimonwasserstoff in Procenten wieder. Wir bezeichnen jetzt und im Folgenden die Menge des noch unzersetzt vorhandenen Antimonwasserstoffes mit x , die abgelesenen Drucke mit p , die Zeit mit t . Zur Zeit t gehören die Werthe x_t und p_t ; für $t=0$ ist $x_0 = 1$.

Es ist nun nicht statthaft, Proportionalität zwischen $1 - x_t$, der zersetzten Menge, und $p_t - p_0$, der beobachteten Druckvermehrung, anzunehmen, weil beim Antimonwasserstoff in Folge seiner hohen Dichte die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz durch die Molekularattraction M sehr beträchtlich sind¹⁾. Die Molekularattraction beträgt bei 760 mm Druck und 15° etwa 16 mm, wenn man die in der voranstehenden Mittheilung gegebene Dichtebestimmung des Gases zu Grunde legt; man muss also bei reinem Antimonwasserstoff dem abgelesenen Drucke 16 mm zuzählen, um den Druck des »normalen« Antimonwasserstoffes zu erhalten. Um diese 16 mm vermehrten wir den abgelesenen Anfangsdruck p_0 , um den »corrigirten« Anfangsdruck, p_0 corr., zu berechnen. Für $t = \infty$, d. h. wenn die Zersetzung des Antimonwasserstoffes vollständig geworden ist, wird die Molekularattraction $M_\infty = 0$ und in Folge dessen p_∞ corr. = p_∞ . Zur Berech-

¹⁾ Dieser Umstand ist bei den früheren Versuchen mit Phosphor- und Arsen-Wasserstoff ganz unberücksichtigt geblieben.

nung der dazwischen liegenden p_t corr.-Werthe verfahren wir folgendermaassen. Aus den abgelesenen p_t -Zahlen wurden zunächst die uncorrectirten x_t berechnet. Da nach van der Waals die Molekularattraction proportional dem Quadrate der Concentration ist, wird der zu p_t gehörige Werth der Molekularattraction, M_t , angenähert durch $x_t^2 \cdot 16$ mm dargestellt. Addirt man M_t zu p_t , so erhält man einen »halbcorrectirten« p_t -Werth, p_t halbcorr., welcher p_t corr. sehr nahe kommt. Er ist nicht p_t corr. selbst, weil wir uns zur Berechnung von M_t des uncorrectirten x_t bedient haben. Aus p_t halbcorr. berechnet sich ein neuer x_t -Werth, x_t halbcorr. Verfahren wir nun noch ein Mal wie vorher, berechnen von x_t halbcorr. ausgehend die correctirte Molekularattraction M_t corr. = $(x_t$ halbcorr.)² · 16 mm und addiren M_t corr. zu p_t , so erhalten wir p_t corr. und damit auch x_t corr. In der nachstehenden Tabelle ist diese Umrechnung durchgeführt:

Tabelle 1.
Temperatur 12.5°. Antimonspiegel in der Wärme und Kälte.

t Std.	p_t mm	x_t	M_t mm	p_t halbcorr. mm	x_t halbcorr.	M_t corr. mm	p_t corr. mm	x_t corr.	V
0	750.9	1	15.7	766.6	1	15.7	766.6	1	0.063
0.5	763.8	0.968	14.7	778.5	0.969	14.7	778.6	0.969	0.068
2	802.4	0.871	11.9	814.3	0.876	12.0	814.4	0.875	0.074
4	851.8	0.747	8.8	860.6	0.755	8.9	860.7	0.755	0.076
6	895.1	0.639	6.4	901.5	0.648	6.6	901.7	0.648	0.078
8	932.9	0.544	4.6	937.5	0.554	4.8	937.7	0.554	0.088
10	968.5	0.455	3.3	971.8	0.465	3.4	971.9	0.464	0.097
12	1001.3	0.372	2.2	1003.5	0.382	2.3	1003.6	0.382	0.101
16	1051.7	0.246	1.0	1052.7	0.254	1.0	1052.7	0.254	0.127
20	1091.6	0.146	0.3	1091.9	0.151	0.4	1092.0	0.151	0.143
24	1117.6	0.081	0.1	1117.7	0.084	0.1	1117.7	0.084	0.174
30.4	1140.6	0.023	0.1	1140.7	0.024	0.1	1140.7	0.024	0.179
36	1146.9	0.008	0.0	1146.9	0.008	0.0	1146.9	0.008	
∞	1149.9	0	0	1149.9	0	0	1149.9	0	

Wie man sieht, beträgt der Unterschied zwischen x_t corr. und x_t halbcorr. nie mehr als $\frac{1}{10}$ mm; wir haben infolgedessen bei den späteren Tabellen mit den halbcorrectirten Werthen gerechnet.

Der Anfangsdruck, p_0 , konnte, da uns ein geeigneter Thermostat nicht zur Verfügung stand, nicht direct gemessen werden, sondern wurde durch Extrapolation gefunden. Die erste Ablesung wurde nach einer halben Stunde gemacht, sobald die Temperatur des Apparates mit der Umgebung ausgeglichen war. Die zweite Ablesung erfolgte $1\frac{1}{2}$ Stunden später. Ein Drittel der Differenz beider Ablesungen wurde von dem ersten Werthe abgezogen und die so erhaltene Zahl als p_0 in Rechnung gesetzt.

Anfangs benutzten wir, wie es auch Hr. Bodenstein in seiner oben angeführten Arbeit über die Knallgaskatalyse gethan hat, die Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{3p_0 - 2p_t}$, um einen Ueberblick über den Verlauf der Reaction zu gewinnen. Von einer Constanz der k-Werthe war aber keine Rede; dieselben wurden vielmehr mit wachsendem t immer grösser. In Folge dessen bedienten wir uns dann der Formel:

$$V = \frac{x_1 - x_2}{(t_2 - t_1) \frac{x_1 + x_2}{2}} = 2 \frac{x_1 - x_2}{(x_1 + x_2)(t_2 - t_1)}$$

V ist die in der Zeiteinheit, also einer Stunde, zersetzte Antimonwasserstoffmenge, bezogen auf das Mittel der zu Beginn und zu Ende der Beobachtungszeit vorhandenen Mengen unzersetzten Antimonwasserstoffes. Es ist dabei die Voraussetzung gemacht, dass die Zersetzung zwischen t_1 und t_2 gleichförmig verlaufe. Diese Voraussetzung ist nicht richtig, und daher entsprechen die V-Werthe der Wahrheit nur annähernd. Die Abweichung der gefundenen von den wirklichen V-Werthen wird gross gegen das Ende der Beobachtungsreihe, während sie zu Anfang sehr gering ist. Trotzdem, meinen wir, ist diese Art der Berechnung der Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{3p_0 - 2p_t}$ vorzuziehen, weil die Letztere ein noch schlechteres Bild der Erhöhung der Reactionsgeschwindigkeit bietet. Berechnet man die Reactionsgeschwindigkeiten nach ihr, so findet man besonders zuletzt viel zu kleine Zahlen, weil an allen späteren Werthen auch sämtliche früheren wie ein Ballast hängen.

Die nach der obigen Formel berechneten Werthe für V befinden sich in der letzten Columne der Tabelle 1.

Nachstehend folgen die Zahlen für die in der Curventafel auf Seite 907, Fig. 3, dargestellten Versuchsreihen.

Tabelle 2.

S. Curve I. 14°. Antimonspiegel in der Wärme und Kälte.

t	p_t	x_t corr.	V	t	p_t	x_t corr.	V
0	743.5	1	0.060	18	1016.1	0.302	0.088
2	787.7	0.889	0.061	20	1031.7	0.253	0.098
4	828.2	0.787	0.061	22	1051.7	0.208	0.101
6	864.3	0.696	0.063	24	1065.9	0.170	0.125
8	896.2	0.614	0.064	28	1091.4	0.102	0.145
10	924.9	0.540	0.065	32	1108.6	0.056	0.151
12	950.3	0.474	0.071	36	1118.1	0.030	0.167
14	974.8	0.411	0.074	40	1123.9	0.015	
16	996.3	0.354	0.079	∞	1129.3	0	

Tabelle 3.

S. Curve II. 13°. Antimonspiegel in der Wärme und Kälte; Letzterer stand 60 Stunden im Vacuum (s. o.).

t	p _t	x _t corr.	V	t	p _t	x _t corr.	V
0	751.0	1	0.032	16	951.1	0.504	0.056
0.5	757.5	0.984	0.034	20	991.4	0.402	0.063
2.5	784.4	0.919	0.038	24	1026.3	0.312	0.076
4.5	812.2	0.851	0.036	28	1058.1	0.230	0.076
6	830.6	0.806	0.043	32	1081.7	0.169	0.091
8	857.1	0.740	0.045	36	1101.6	0.117	0.092
10	882.6	0.676	0.046	48	1132.9	0.034	
12	906.7	0.616	0.050	∞	1146.1	0	

Tabelle 4.

S. Curve III. 14°. Antimonspiegel in der Wärme.

t	p _t	x _t corr.	V	t	p _t	x _t corr.	V
0	795.7	1	0.024	16	975.3	0.570	0.045
0.5	801.0	0.988	0.026	18	995.1	0.521	0.047
2	816.9	0.950	0.026	20	1014.3	0.474	0.046
4	837.2	0.902	0.033	22	1031.2	0.432	0.051
6	861.2	0.845	0.05	24	1048.6	0.390	0.062
8	885.1	0.788	0.036	36	1133.4	0.178	0.087
10	908.1	0.733	0.041	48	1182.6	0.056	0.139
12	932.0	0.675	0.041	60	1201.5	0.005	
14	953.8	0.622	0.014	∞	1203.5	0	

Tabelle 5.

S. Curve IV. 14°. Ohne Antimonspiegel.

t	p _t	x _t corr.	V	t	p _t	x _t corr.	V
Tage 0	746.8	1	0.0001	Tage 6	1011.3	0.339	0.026
1	747.8	0.997	0.003	7	1074.6	0.176	0.038
2	766.0	0.953	0.001	8	1116.6	0.066	0.040
3	804.5	0.859	0.008	9	1132.9	0.023	
4	863.5	0.713	0.015	∞	1141.7	0	

Die Betrachtung der vorstehenden Tabellen und der zugehörigen Kurven auf Seite 907, Fig. 3, bestätigt die schon oben mitgetheilte Erfahrung, dass nur ein frisch in der Kälte hergestellter Antimonspiegel (Curve I) vollständig wirksam ist und sofort auf die regelmässige Curve überleitet. In allen anderen Fällen zeigen die Curven anfangs wieder die S-Form.

Tabelle I und II stimmen hinsichtlich des Ganges von V ziemlich, aber doch nicht vollständig überein. Es ist aber bemerkenswerth, und andere, von uns hier nicht mitgetheilte Versuche ergaben das gleiche

Resultat, dass bei den einzelnen Beobachtungsreihen, in denen die Form der Gefässe und die Oberfläche der Antimonspiegel stets ziemlich gleich waren, auch die Anfangswerthe von V nicht viel von einander abwichen.

Umsomehr muss es überraschen, wie V zu Beginn der Tabelle 3 kleiner geworden ist. Es hat also der Antimonspiegel dadurch, dass er 60 Stunden im Vacuum gestanden hat, fast die Hälfte seiner Wirksamkeit verloren¹⁾. Noch grösser ist der Verlust bei Tabelle 4, wo nur ein in der Wärme erzeugter Spiegel angewendet wurde.

Wir glauben, diese Unterschiede in der Wirkung der einzelnen Antimonspiegel nur auf ihre verschiedene Oberflächenbeschaffenheit zurückführen zu müssen. Leider sind wir auf diesen Punkt erst ziemlich spät aufmerksam geworden, sodass wir noch nicht viel Beobachtungsmaterial sammeln konnten. Trotzdem haben wir unter dem Mikroskop feststellen können, wie verschieden das Aussehen der Antimonspiegel ist je nach der Art ihrer Darstellung. Wir verglichen z. B. einen in der Kälte auf reiner Glasoberfläche erhaltenen Spiegel mit einem anderen, der durch Erhitzen hervorgerufen war. Dem blossen Auge schienen sie nicht verschieden. Unter dem Mikroskop zeigte Ersterer lauter kleine, durch ziemlich grosse Zwischenräume von einander getrennte Krystalle, während der Letztere eine zusammenhängende, durch kleine Kryställchen chagrinartig aussehende Antimonfläche darbot. Wir haben die Absicht, unsere Versuche in Kürze mit grösseren Hilfsmitteln und mit möglichster Genauigkeit wieder aufzunehmen. Unsere erste Aufgabe wird es dabei sein, nach Regelmässigkeiten in der Oberflächenbeschaffenheit des Antimonspiegels je nach der Methode seiner Entstehung zu forschen, in welcher Weise insbesondere die »Krystallisation« des Antimons bei wechselnder Concentration des Antimonwasserstoffes erfolgt. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, werden wir auf völlig gleiche Versuchsbedingungen bei der Herstellung der ersten Antimonspiegel zu achten haben, also dazu Heißbäder von passender Temperatur anwenden, anstatt wie bisher mit einem Bunsen-Brenner zu erhitzen. Dass Verschiedenheiten in der Beschaffenheit und damit in der Oberflächengrösse des Antimons von grösstem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind, ist wohl zweifellos. Denn bei Gasreactionen spielen sicher auch die allerkleinsten Unebenheiten eine Rolle im Gegensatz

¹⁾ Bei diesem Versuche war, als evacuirt wurde, die Zersetzung des zum zweiten Male eingefüllten Antimonwasserstoffes schon weiter vorgeschritten als sonst. Es entzieht sich zunächst der Beurtheilung, wie weit auch durch diesen Umstand die Wirksamkeit des Antimons geändert war. Vielleicht ist seine Rolle grösser als die des 60-stündigen Stehens im Vacuum.

zu ähnlichen Vorgängen in flüssigen Medien¹⁾. Wir hoffen, bei unseren späteren Untersuchungen über die Antimonabscheidung ein Kriterium für die wahre Grösse der Spiegeloberflächen²⁾ gerade in der Geschwindigkeit zu haben, mit welcher sie *ceteris paribus* reinen Antimonwasserstoff zersetzen.

Erst sobald man über den Wechsel in der Antimonbeschaffenheit Klarheit erlangt hat, wird man die übrigen Einflüsse, d. h. die Diffusionsvorgänge, experimentell studiren können.

Wir sind auch der Nernst'schen Ansicht, dass der eigentliche Reactionsvorgang an der Antimonoberfläche mit unmessbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Die Diffusionserscheinungen welche dem Verlauf der Reaction den wesentlichen Charakter geben, spielen sich unserer Meinung nach hauptsächlich an der dem Antimon adhären- den dünnen Gashaut ab. Dass eine derartige Gashaut allen Körpern anhaftet, und dass an ihr Diffusionsvorgänge sich mit ganz anderer Geschwindigkeit vollziehen als im freien Gase, ist wohl unzweifelhaft. In unserem Falle setzte sich also die Reactionsgeschwindigkeit aus zwei Componenten zusammen. Erstens der Diffusionsgeschwindigkeit des mehr oder minder concentrirten Antimonwasserstoffes in die Gashaut am Antimon hinein, welche unmittelbar am Antimon aus reinem Wasserstoff besteht; die relative Grösse der Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit fallendem Antimonwasserstoffgehalt, sie bedingt also die Beschleunigung der Reaction gegen das Ende hin³⁾. Zweitens der durch »Auskristallisiren« des Antimons in der Grösse der Katalysatoroberfläche hervorgerufenen Aenderung. Diese, nehmen wir an, vollzieht sich so, dass die Antimonabscheidung um so feiner erfolgt und die grossen Unebenheiten der Oberfläche ausgleicht, je geringer die Antimonwasserstoff-Concentration wird. Sie wirkt also der ersten Componente entgegen und lässt die Reaction gegen das Ende hin langsamer verlaufen, als es ohne sie geschehen würde.

Die Annahme der Gashaut auf dem Katalysator scheint uns auch bei den Bodenstein'schen Knallgasversuchen⁴⁾ Theorie und Experi-

¹⁾ Vergl. Brunner, Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 100 [1904].

²⁾ »Spiegel« ist im Grunde ein verkehrter Ausdruck, weil ja die innere Antimonfläche gar keinen Spiegel darstellt.

³⁾ Selbstverständlich wird auch der immer neu gebildete und vom Antimon fort diffundirende Wasserstoff eine gewisse Rolle spielen: doch glauben wir, dass hier sein Einfluss sehr zurücktritt. Anders ist das bei der so viel schneller verlaufenden Knallgaskatalyse; und dadurch erklärt sich wohl auch, dass dort die Reactionsgeschwindigkeit gegen das Ende hin ein noch stärkeres Anwachsen zeigt als bei unseren Versuchen mit dem Antimonwasserstoff.

⁴⁾ Wir sprechen hier natürlich immer nur von den »trocknen« Versuchen der Bodenstein'schen Arbeit.

ment am besten in Einklang zu bringen, besser als der von Hrn. Bodenstein angenommene »Wind von Wasserdampf (loc. cit., S. 763) oder die Wasserhaut. Hr. Bodenstein vermuthet übrigens vielleicht selbst eine solche »Wasserdampfhaut«, wenn er (S. 766) meint: »Vielleicht ist es zweckmässiger, statt an einen hemmenden Diffusionswind des Wasserdampfes an eine mehr oder weniger dicke Schicht weniger lebhaft bewegten Dampfes über dem Platin zu denken.« Nur macht er nicht darauf aufmerksam, dass bei Annahme der Wasserdampfhaut ja ein Umstand leicht erklärt wird, den man unter den anderen Voraussetzungen nicht deuten kann, dass es nämlich für die Wirksamkeit des Platins gleichgültig ist, ob es längere Zeit im Vacuum gestanden hat oder aber mit dem Knallgasometer in Verbindung war (S. 765). Da Hr. Bodenstein sich zum Evacuiren einer Wasserluftpumpe bediente, blieb eben die Wasserdampfhaut auf dem Platin grösstentheils erhalten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Knallgasversuchen muss ja, ganz übereinstimmend mit Hrn. Bodenstein's Resultaten, wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes bestimmt werden. Denn da man a priori annehmen kann, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch die Wasserdampfhaut sehr viel grösser sein wird als die des Sauerstoffes, auch wenn Letzterer im Ueberschuss vorhanden ist, so folgt daraus, dass es auf der Platinoberfläche an Wasserstoff zur Verbrennung des Sauerstoffes nie fehlen wird. Verwendet man statt des reinen Knallgases ein solches mit einem Ueberschuss an Sauerstoff, so wird natürlich die Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion und damit der Reaction selbst vergrössert. Und diese Vergrösserung muss um so bedeutender werden, je mehr überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist; sie wird also speciell gegen Ende der Reaction stark anwachsen, da ja mit dem Verschwinden des Knallgases der relative Sauerstoffüberschuss immer grösser wird. Leider lassen die von Hrn. Bodenstein nach der alten Formel der monomolekularen Reaction berechneten Geschwindigkeitscoefficienten aus den oben dargelegten Gründen nur sehr schwierig die wirkliche Geschwindigkeitszunahme beurtheilen.

Genaueres Studium des Verlaufes der Knallgasreaction bei stark wechselndem Sauerstoffüberschuss müsste unserer Ansicht nach das beste Mittel sein, um in die bei der Reaction eine Rolle spielenden Diffusionsvorgänge Licht zu bringen. Voraussetzung dafür wäre allerdings Constanz der Katalysatorwirksamkeit. Und damit scheint es ziemlich schwach bestellt; denn Hr. Bodenstein weist selbst darauf hin (vergl. S. 757 unten), dass das Platin ohne ersichtliche Veranlassung »verschlechtert« worden wäre.

Der Erfolg nur kann zeigen, welche der beiden Reactionen, die Knallgaskatalyse oder die Zersetzung des Antimonwasserstoffes, geeigneter ist für das Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten bei derartigen heterogenen Gasreactionen. Für den Antimonwasserstoff scheinen einige Umstände zu sprechen: es handelt sich hier um ein einziges Gas, welches an den Katalysator heranzudiffundiren hat, während es beim Knallgas zwei sind, und dann fällt in Folge des langsamen Ganges und des thermischen Charakters der Reaction jede Störung durch locale Erwärmung fort, welche beim Knallgas wahrscheinlich eine ziemliche Rolle spielt und nach der Temperaturerhöhung des Kühlwassers wohl nur unvollkommen beurtheilt werden kann.

Sehr werthvoll für die Erkenntnis des Einflusses, welchen der Wasserdampf-, bezw. Wasserstoff-»Wind« auf den Reaktionsverlauf ausübt, scheint uns der Vergleich zweier Reactionen von so verschiedener Geschwindigkeit, wie sie in der Knallgaskatalyse und dem Zerfall des Antimonwasserstoffes vorliegen.

Wie wir schon bemerkten, ist die Vorbedingung für die Untersuchung der Antimonwasserstoffzersetzung Klarheit über die Aenderungen in der Antimonoberfläche während der Reaction. Ob es gelingt, diese Klarheit zu schaffen, sollen uns unsere weiteren Versuche lehren.

Wir möchten auch diese Stelle benutzen, um Hrn. Prof. van't Hoff unseren besten Dank für das Interesse auszusprechen, welches er unseren Untersuchungen entgegengebracht hat.

141. Rudolf Schenck und E. Buck: Ueber das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffes.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 26. Februar 1904.)

Der feste Phosphorwasserstoff, welcher sich bildet, wenn man das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch concentrirte Salzsäure zersetzt, hat die empirische Zusammensetzung $(P_2H)_n$. Man theilt ihm gewöhnlich die Formel P_4H_2 . Veranlassung zur Aufstellung gerade dieser Formel gab die Thatsache von der Existenz einer Verbindung $P_4H.C_6H_5$, welche von Michaelis¹⁾ dargestellt und als ein Derivat des festen Phosphorwasserstoffs betrachtet wurde. Eine directe Bestimmung des Molekulargewichtes war bisher nicht ausführ-

¹⁾ Diese Berichte 11, 885 [1878].