

zu verwenden; jedoch scheint ein Bedürfniss hierfür nicht vorzuliegen, da wir in Dionin, Codein, Heroin zuverlässigere und weniger bedenkliche Mittel gleicher Richtung besitzen.

Das Dibenzoylcevinacetat lässt auch beim Warmblüter nichts von Veratrinwirkung erkennen. Es wirkt selbst in Dosen von 0.1 g subcutan beim Kaninchen nicht toxisch; es erzeugt nur gelinde Betäubung, sonst keine bemerkenswerthen physiologischen Wirkungen.

290. Alfred Stock und Oskar Guttman: Ueber die Zersetzung des Antimonwasserstoffes.

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

(Eingegangen am 9. Mai 1904.)

Im vorletzten Heft der »Berichte« (S. 1361) veröffentlichte Hr. Bodenstein eine Reihe von Bemerkungen zu unserer kürzlich¹⁾ erschienenen Abhandlung »Ueber die Zersetzung des Antimonwasserstoffes als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaction«. Wir hatten eine »Berechnung unserer Messungsergebnisse« absichtlich vermieden; denn, wie wir mittheilten, beabsichtigen wir, unsere Versuche in erweitertem Maasstabe und mit grösserer Genauigkeit zu wiederholen. Ehe die neuen Ergebnisse vorliegen, halten wir die theoretische Discussion der untersuchten Vorgänge für unfruchtbar. Wir beschränken uns in Folge dessen heute auf einige kurze Einwendungen, welche wir gegen Hrn. Bodenstein's Darlegungen zu machen haben.

Die von Ostwald entwickelte Theorie der »Autokatalyse« bezieht sich zunächst doch nur auf homogene Systeme, und nur in solchen hat man sie bisher messend verfolgt und bestätigt gefunden (vgl. die Schilow'schen Arbeiten). Es erscheint uns ausgeschlossen, dass dieselben Erwägungen auch auf den Zerfall des Antimonwasserstoffes Anwendung finden könnten, und dass auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge des Katalysators proportional sei. Wäre das der Fall, dann liesse es sich, wie Hr. Bodenstein selbst anführt, nur dadurch erklären, dass das Antimon sich in sehr vielen kleinen Theilchen absetzt; in diesem Falle könnte man mit mittleren Korngrössen und mittleren Oberflächen rechnen. Diese Annahme ist aber unhaltbar angesichts der erheblichen Dicke des verwendeten Antimonüberzuges. Setzen wir wirklich voraus, dass er zu irgend einer Zeit

¹⁾ Diese Berichte 37, 901 [1904].

aus lauter kleinen Antimontheilchen zusammengesetzt, also porös sei, und dass die »Katalyse« sich an der Oberfläche aller dieser Theilchen gleichmässig vollziehe, so würde in kurzem doch eine Verstopfung der Zwischenräume durch Antimon erfolgen, und mit der Proportionalität zwischen Oberfläche und Antimonmenge wäre es vorbei¹⁾.

Dass unsere Resultate sich annähernd durch die Formel $\frac{dx}{dt} = k(m+x)(a-x)$ darstellen lassen, will wenig beweisen.

Hr. Bodenstein erwähnt selbst, dass die meisten unserer Versuche auch durch eine Formel $\frac{dx}{dt} = k(m+x^2)(a-x)$ »in sehr befriedigender Weise« wiedergegeben werden. Passen sich die von uns erhaltenen Curven den Formeln einigermaassen an, so müssen natürlich auch die Wendepunkte ungefähr den berechneten Maxima entsprechen.

Auch im Einzelnen lässt sich gegen die von Hrn. Bodenstein veröffentlichten Berechnungen und Annahmen mancherlei anführen. Bei drei Tabellen hat Hr. Bodenstein m durch Probiren ermittelt, d. h. er hat es so lange variirt, bis k einigermaassen constant wurde (Tab. 4 u. 5; C. IV²⁾). Aber auch da ist die »Constanz« noch sehr fragwürdiger Natur. Allerdings verändert sich $k \cdot 10^6$ z. B. in Tab. 5 (S. 1364) nur zwischen 96 und 103, wenn man es von $t = 0$ bis $t = t_n$ berechnet. Rechnet man aber von $t = t_n$ bis $t = t_n + 1$, so schwankt k zwischen 85 und 121, ist also als »constant« kaum noch zu bezeichnen. Diese Art der Berechnung ist aber, darin stimmt Hr. Bodenstein mit uns überein, die einzig rationelle, und es ist schwer verständlich, dass Hr. Bodenstein trotzdem der Mehrzahl seiner Tabellen die andere zu Grunde gelegt hat, durch welche die Thatsachen sehr mangelhaft wiedergegeben werden. Gegen Ende der Tabellen (vgl. Tab. 1 u. 2, S. 1364) steigt k auch trotz dieser Berechnung noch stark an.

m soll die Menge des zu Beginn des Versuches vorhandenen Antimons sein. Auf Seite 1364 oben stellt Hr. Bodenstein die m -Werthe für unsere verschiedenen Versuche zusammen. Für Tab. 4, wo nur ein — in der Wärme dargestellter — Antimonspiegel benutzt wurde, ist $m = 200$. Für Tab. 1 und 2 ist $m = 525$ und 500 berechnet, also über doppelt so gross wie bei Tab. 4. Das lässt sich verstehen, denn hier waren zwei Antimonspiegel über einander erzeugt. Dasselbe aber war bei Tab. 3 der Fall, und doch findet Hr. Bodenstein hier nur $m = 267$.

¹⁾ Schon vorher hätte die erschwerte Diffusion des Gases in die porösen Theile des Katalysators hinein Complicationen veranlasst.

²⁾ Curve IV entsprach, wie Hr. Bodenstein richtig vermuthete, einer anderen Versuchsreihe als Tab. 5.

Der Tabelle 5 (S. 1364) legt Hr. Bodenstein $m = 4$ zu Grunde und berechnet daraus v für $t = 0$ zu 0.00048. Nun war aber die bei diesem Versuche anfangs vorhandene Antimonmenge¹⁾ so gering, dass von ihr durchaus nichts zu sehen war. Es ist ausgeschlossen, dass sie 2 pCt. von derjenigen betragen hat, mit welcher Versuch 4 ($m = 200$) begonnen worden war. Andererseits ist von uns für die ersten 24 Stunden $v = 0.0001$ gefunden worden, unter der Annahme, dass v während dieser Zeit constant sei. In Wirklichkeit ist aber v zu Beginn sicher viel kleiner als gegen Ende der 24 Stunden (das mittlere v für die zweiten 24 Stunden beträgt 0.003). Es kann also unmöglich für $t = 0$ $v = 0.0005$ sein, wie Hr. Bodenstein herausrechnet.

S. 1366 spricht Hr. Bodenstein von der Wichtigkeit des Temperaturcoefficienten der Reaction; wir stimmen ihm darin bei und werden selbstverständlich bei unseren späteren Versuchen den Temperaturcoefficienten zu ermitteln suchen. Im Gegensatz zu Hrn. Bodenstein müssen wir aber die Temperaturcoefficienten der Zersetzungsgeschwindigkeiten von Phosphor- und Arsen-Wasserstoff als auffällig klein bezeichnen. Sie betragen für 10^0 (S. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie 1898, I, 225) 1.2 und 1.23, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit vermehrt sich bei einer Temperaturerhöhung von 10^0 nur um $1/5$ ihres Betrages, anstatt sich zu verdoppeln oder zu verdreifachen, wie es bei den meisten chemischen Reactionen geschieht. Das spricht doch gerade für physikalische (Diffusions-) Vorgänge. Kaum anders wird es beim Antimonwasserstoff sein.

Wir haben übrigens den Einfluss des Gas-»Windes« auf den Gang der Reaction nicht so gering geschätzt, wie Hr. Bodenstein annimmt (S. 1367). »Sehr werthvoll für die Erkenntniss des Einflusses, welchen der Wasserdampf-, bezw. Wasserstoff-»Wind« auf den Reactionsverlauf ausübt, scheint uns der Vergleich zweier Reactionen von so verschiedener Geschwindigkeit, wie sie in der Knallgaskatalyse und dem Zerfall des Antimonwasserstoffes vorliegen« äusserten wir in unserer ersten Abhandlung (S. 915). Daraus geht auch hervor, dass wir durchaus nicht der Meinung waren, dass das Studium einer einzigen Reaction das anderer entbehrlich machen könne.

¹⁾ In den Worten des Hrn. Bodenstein (S. 1362): »Von diesem« (katalytisch wirkenden Antimon) »ist ein, in reinen Glasgefässen sehr kleines, aber immer merkliches Quantum vorhanden (oder was auf dasselbe hinauskommt, die Reaction geht sehr langsam auch ohne Katalysator)« liegt doch wohl ein Widerspruch.

Wir sagten nur, einige Umstände schienen dafür zu sprechen, dass die Antimonwasserstoffzersetzung wohl zunächst geeigneter sei zum Studium derartiger heterogener Gasreactionen als die Knallgaskatalyse, und dachten dabei in erster Linie an die Störungen, welche die ausserordentlich starke Wärmeentwicklung bei der Knallgasvereinigung veranlassen muss. Die grosse Wärmemenge, welche bei den Versuchen des Hrn. Bodenstein frei wird und in der Temperaturerhöhung des Kühlwassers zum Ausdruck kommt, entstammt einer Reaction, welche sich — anfangs wenigstens — in einer unmessbar dünnen Schicht am Platin abspielt. Die locale, leider kaum direct zu ermittelnde Erwärmung muss also ausserordentlich gross sein. Die entstandene Wärme wird nun aber nicht nur nach der Seite des Platins, sondern auch in den Gasraum hinein abgeleitet und erhitzt die benachbarten Gasschichten. Auch in diesen wird also mit vom Platin aus abnehmender Geschwindigkeit die Wasserbildung noch vor sich gehen. Bei Erhöhung der Kühlwassertemperatur steigert sich die Reaction in den dem Platin benachbarten Gasschichten so sehr, dass sie sich durch den ganzen Gasraum fortpflanzt, d. h. zur Explosion wird. Es lässt sich doch jedenfalls nicht annehmen, dass bei einer gewissen Temperatur des Kühlwassers Explosion erfolgt, bei einer um 10^0 niedrigeren Temperatur aber die Reaction wirklich nur auf die unmittelbar dem Platin anliegende Schicht beschränkt bleibt. Es werden sich vielmehr alle dazwischen möglichen Gleichgewichtszustände herstellen, und die »Reactionsschicht« wird sich mit wachsender Temperatur immer weiter in den Gasraum hinein erstrecken. Beim Antimonwasserstoff muss die Antimonschicht bis zur Rothgluth erhitzt werden, ehe die Reaction zur Explosion wird. Die thermische Störung wird also bei unseren Versuchen, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden, sehr geringfügig sein und praktisch wahrscheinlich fortfallen. Mit diesem Unterschiede erklären wir uns die ausserordentlich grosse Differenz in der Reactions geschwindigkeit beim Knallgas gegenüber dem Antimonwasserstoff, welche ja durch die Diffusionscoëfficienten der in Betracht kommenden Gase schwerlich zu begründen wäre.
