

2 mesoständige Amidogruppen trägt, aber bei 310° schmilzt. (Gimbel<sup>1)</sup>) erhielt dieses Produkt durch Reduktion des Dinitrobianthryls, das er aus Biantthryl erhalten hatte. Das Biantthryl entsteht nach den Angaben von Liebermann und Gimbel<sup>2)</sup> durch energische Reduktion des Anthrachinons mit Zinn und Salzsäure<sup>3)</sup>. Wir haben zum Vergleich nach Gimbel das Diamidobianthryl dargestellt und die Angaben in jeder Beziehung bestätigen können; sein Produkt (goldgelbe Blättchen, Schmp. ca. 310°) ist von unserem (fast farblose Würfel, Schmp. 201—202°) durchaus verschieden; auch ist das Gimbelsche Produkt viel schwächer basisch. Es bleibt daher vorläufig unentschieden, in welcher Beziehung diese beiden Substanzen zueinander stehen, ob sie isomer sind, oder vielleicht eine Differenz von zwei Wasserstoffen zwischen ihnen besteht.

Zürich. Techn.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

### 80. Alfred Stock, Franz Gomolka und Hans Heynemann: Untersuchungen über die Zersetzung des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 24. Jan. 1907; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

In einer früher in den »Berichten« veröffentlichten Mitteilung von Stock und Guttmann »die Zersetzung des Antimonwasserstoffes als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion«<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß es unzulässig ist, Reaktionen wie den Selbstzerfall des Antimonwasserstoffes oder auch des von anderer Seite untersuchten Phosphor- und Arsenwasserstoffes von Standpunkten zu betrachten, welche durch das Studium homogener Reaktionen gewonnen waren. Es wurde damals auf die wichtige Rolle hingewiesen, welche dem abgeschiedenen Antimon zukommt. An ihm allein vollzieht sich die Zersetzung in merklicher Weise, und seine Oberflächen-Größe und Beschaffenheit sind von ausschlaggebendem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In der erwähnten Arbeit war eine genaue quantitative Untersuchung der Reaktion in Aussicht gestellt worden. Erst heute können wir darüber berichten, weil die erforderlichen Versuche viel größeren Umfang angenommen haben, als voranzusehen war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 2433 [1887].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **20**, 1855 [1887].

<sup>3)</sup> Für eine diesbezügliche gütige Privatmitteilung danken wir auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Liebermann auf das beste.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 901 [1904].

Ihre Wiedergabe soll in der Folge geschehen, wie wir sie angestellt haben. Wir beginnen mit der Beschreibung der Apparatur. Unsere ersten Experimente schlossen sich eng an diejenigen von Stock und Guttman an. Nur mit verbesserten Hilfsmitteln maßen wir die Geschwindigkeit des Antimonwasserstoffzerfalles in Glasgefäßen, welche mit einem oder mehreren übereinander geschichteten Antimonspiegeln ausgekleidet waren. Weiter bestimmten wir den Temperaturkoeffizienten der Reaktion. Die nächste Aufgabe bestand in der Ermittlung des Einflusses, welchen der bei dem Zerfall freiwerdende Wasserstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Hierbei entdeckten wir, daß Sauerstoff die Reaktion gänzlich zu lähmen vermag, und unterzogen auch diese Erscheinung eingehender Prüfung. Der letzte, umfangreichste Teil unserer Arbeit beschäftigt sich mit der Wirksamkeit der verschiedenen Arten von Antimonspiegeln.

#### Allgemeines über die Ausführung der Experimente.

Die Mehrzahl unserer Versuche führten wir in ähnlicher Weise aus, wie es Stock und Guttman getan hatten. Wir erzeugten in einem Glasgefäß einen Antimonspiegel, indem wir es mit Antimonwasserstoff füllten und von außen erwärmten<sup>1)</sup>. Um möglichst gleichmäßige Spiegel zu erzielen, erhitzen wir nicht, wie früher Stock und Guttman, mit freier Flamme, sondern in einem Glycerinbade. Wir stellten eine Reihe von Vorversuchen an, um die für die Spiegelbildung günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Ein Bad von 150° lieferte aus Antimonwasserstoff von Atmosphärendruck in fünf Minuten einen gleichmäßigen Antimonspiegel. Diese Bedingungen wurden dann auch später stets zur Darstellung des ersten Spiegels eingehalten. Explosionsartige Zersetzung des Antimonwasserstoffes erfolgte, sobald man bei Atmosphärendruck die Temperatur von 200° überschritt. Wir konnten die Beobachtung von Stock und Guttman bestätigen, daß gasförmiger Antimonwasserstoff gelegentlich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Explosion zerfällt. Das geschah ohne jede ersichtliche Veranlassung einige Male, als wir flüssigen Antimonwasserstoff verdampfen ließen.

Den Antimonwasserstoff, von welchem wir große Mengen brauchten, stellten wir nach den Angaben von Stock und Guttman dar. Es erwies sich als vorteilhaft, das Antimon, welches zur Herstellung des Antimonmagnesiums diente, staubfein zu pulvern und möglichst fein mit dem

<sup>1)</sup> Wir behalten auch hier den Ausdruck »Spiegel« für die Antimonbeschläge bei, weisen aber darauf hin, daß sie im Innern meistens rauh erscheinen und nur auf der dem Glase anliegenden Seite spiegeln.

Magnesium zu mischen. Das Gemenge kann dann im Wasserstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt werden, ohne daß Schmelzen größerer Partien eintritt. Das so gewonnene bräunliche Produkt lieferte beim Eintragen in kalte Salzsäure sehr gute Ausbeuten an Antimonwasserstoff<sup>1)</sup>. Die Entwicklung erfolgte in dem früher abgebildeten Apparat<sup>2)</sup>; nur ersetzten wir den dort empfohlenen Hartgummistab durch einen entsprechend hergerichteten Messingdraht. Aus dem Gemenge von Wasserstoff und Antimonwasserstoff isolierten wir letzteren nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium und Phosphor-pentoxyd in fester Form durch Köhlen mit flüssiger Luft in dem nebenstehend abgebildeten, in seinen engeren Teilen 8 mm weiten Kondensationsrohr (Fig. 1), dessen Form eine Verstopfung durch den abgeschiedenen Antimonwasserstoff verlutete. Aus diesem Gefäß wurde der Antimonwasserstoff zur weiteren Verwendung in ein kleines Kölbchen mit langem Halse hineinfractioniert. Bemerkenswert ist das außerordentlich starke Lichtbrechungsvermögen des flüssigen Antimonwasserstoffes (das dem des Schwefelkohlenstoffes mindestens gleichkommt).

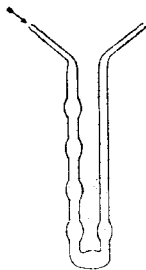


Fig. 1.

Bei den Zersetzungsversuchen befolgten wir das früher angewandte Prinzip, ermittelten also die Druckzunahme, die das Gas bei gleichbleibendem Volumen während seiner Zersetzung zeigt. Wir gaben aber dem Zersetzungs-

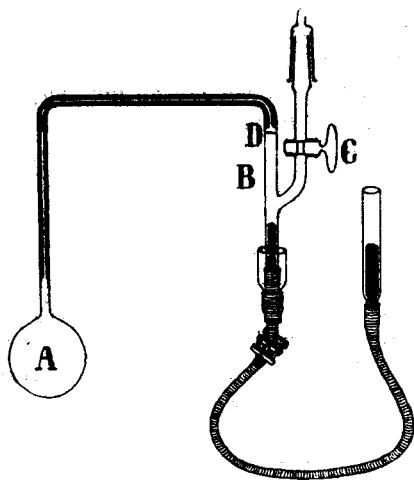


Fig. 2.

gefäß eine Form, welche wiederholtes Evakuieren und Füllen gestattete. An die Kugel A (Fig. 2) ans Jenaer Glas von 60 ccm Inhalt schloß sich ein 5 mm weites Glasrohr von 3 cm Länge, das weiterhin in ein zweimal rechtwinklig gebogenes Capillarrohr von 1 mm innerem Durchmesser übergang. Daran setzte sich das 5 mm weite T-Rohr B, welches einerseits durch eine Quecksilberdichtung mit dem zum Quecksilberniveaugefäß führenden dickwandigen Gummischlauch und andererseits mit dem weit gebohrten Hahn C in Verbindung stand. Oberhalb C befand sich ein Schliff, der beim Füllen zur Verbindung mit dem übrigen

<sup>1)</sup> Antimon und Magnesium bilden die Verbindung  $Sb_2Mg_3$ ; vergl. Grube, Ztschr. f. anorg. Ch. 49, 72 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 886 [1904].

Apparate diente. Dicht unterhalb des Capillarrohres war die Marke *D* eingezätzt.

Zur Füllung mit Antimonwasserstoff wurde das an einem Zahntriebstativ befestigte Niveaugefäß so eingestellt, daß der Quecksilbermeniscus unterhalb der Verzweigung von *B* stand, und dann die am Schlauch befindliche Klemmschraube geschlossen. Wir evakuierten nun den aufs sorgfältigste mit heißem Königswasser gereinigten und getrockneten Apparat. Dann ließen wir Antimonwasserstoff einströmen und schützten *A* in dem zuvor auf 150° gebrachten Glycerinbade. Hierbei sahen wir darauf, daß die Capillare nicht mit erwärmt wurde, um die Bildung eines Antimonspiegels in ihr und eine spätere Verstopfung zu verhüten. Nach 5 Minuten entfernten wir das Heizbad. Jetzt wurde wieder evakuiert und der Antimonwasserstoff eingelassen, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit gemessen werden sollte. Nachdem sich *A* bis zu dem gewünschten Drucke mit Gas gefüllt hatte, ließen wir durch Öffnen der Klemmschraube und Heben des Niveaurohres das Quecksilber bis in die Halbbohrung von *C* treten, schlossen *C* und stellten den Meniscus im Rohr *B* auf die Marke *D* ein. Die Höhendifferenz der beiden Quecksilbermeniscen ergab unter Berücksichtigung des Barometerstandes den Anfangsdruck. Nun wurde durch geringes Anheben des Niveaugefäßes der Meniscus ein wenig in die Capillare hineingedrückt und die Klemmschraube geschlossen. In diesem Zustande blieb der Apparat bis zur nächsten Ablesung; dadurch wurde vermieden, daß der Raum an der Marke *D* durch Antimon verschmiert wurde. Beim Ablesen wurde der Meniscus immer wieder auf die Marke *D* eingestellt. Die Ablesungen erfolgten auf  $\frac{1}{10}$  mm genau mittelst eines Kathetometers, welches auch zur Bestimmung des Luftdruckes an einem neben dem Apparate befindlichen Barometer diente. Die Kugel *A* und der senkrechte Teil des Rohres befanden sich bei allen quantitativen Versuchen in einem Thermostaten. Sollte eine weitere Füllung mit Antimonwasserstoff vorgenommen werden, so ließen wir das Quecksilber nach Öffnen der Klemmschraube bis unter die Verzweigungsstelle von *B* fallen, wobei sich dann auch das Rohr unterhalb *C* von Quecksilber entleerte, und schlossen die Klemmschraube; durch Öffnen von *C* konnte jetzt wieder die Verbindung mit dem Füllapparate hergestellt werden.

Die geschilderte Anordnung bot den Vorteil, daß der Antimonwasserstoff während seiner Zersetzung nur mit einer sehr kleinen Quecksilberoberfläche in Berührung kam. Besonders wichtig war es, daß jede Verbindung mit dem Fett des Hahnes *C* ausgeschlossen blieb. Fett absorbiert, wie schon Stock und Guttman hervorhoben, Antimonwasserstoff sehr stark. Das gebundene Gas zersetzt sich dann und kann erhebliche Fehler veranlassen. Alle Hähne, welche beim Arbeiten mit Antimonwasserstoff verwendet wurden, schwärzten sich nach kurzer Zeit in der Zone ihrer Bohrung. Das abgeschiedene Antimon verminderte bei häufiger Benutzung des Hahnes die Güte des Schließes.

Die für das Evakuieren und Füllen mit Antimonwasserstoff von uns verwandte Apparatur ist in Fig. 3 dargestellt. Man sieht links das Zersetzungsgefäß mit dem zur Verbindung dienenden Schließ, der hier mit *A* bezeichnet ist. An ihm setzte sich eine große Glasfeder, ein Hahn und ein weiterer

Schliff *B* an. Dieser stand durch Hahn *C* mit einem Quecksilberrückschlagventil und einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung; außerdem konnte er durch den Dreiweghahn *E* mit dem Kälbehen *F*, in welchem sich der zunächst in

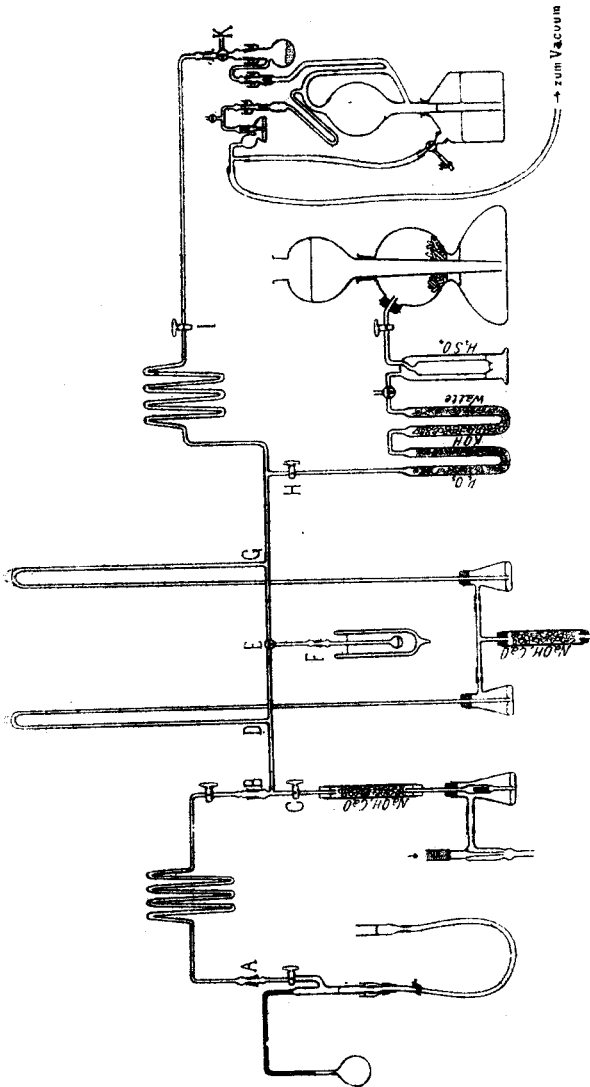


Fig. 3.

flüssiger Luft gekühlte Antimonwasserstoff befand, oder über die Hähne *I* und *K* mit der Quecksilberluftpumpe<sup>1)</sup> verbunden werden. *D* und *G* waren 80 cm lange Röhren, die als Manometer dienten und verhinderten, daß im Apparate Überdruck entstand. Der entweichende Antimonwasserstoff wurde

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2183 [1905].

durch Natronkalk unschädlich gemacht. Bei *H* schloß sich endlich noch ein Wasserstoffapparat an.

Sollte das Zersetzungsgefäß mit Antimonwasserstoff gefüllt werden, so wurde zunächst bei geschlossenen Hähnen *H* und *I* und der in der Figur wiedergegebenen Stellung des Hahnes *E* durch *C* mit der Wasserstrahlpumpe vorevakuuiert. Dann wurde *C* geschlossen, *I* geöffnet und mit der Quecksilberluftpumpe ein absolutes Vakuum erzeugt. Jetzt wurde *I* gesperrt und *E* so gestellt, daß *F* nur mit *G* in Verbindung stand. Durch Entfernen des Weinholdgefäßes mit der flüssigen Luft ließen wir den Antimonwasserstoff sich erwärmen und zum Teil durch *G* fortsieden. Diese Maßregel hatte den Zweck, ein möglichst reines Gas zur Füllung zu erhalten. Jetzt wurde *E* in die alte Stellung zurückgebracht, und es füllte sich nun auch der linke Teil des Apparates einschließlich des Zersetzungsgefäßes mit Antimonwasserstoff. Darauf wurde die Verbindung von *D* mit *F* unterbrochen, das Kõlbehen wieder mit flüssiger Luft gekühlt und der Antimonspiegel im Zersetzungsgefäß durch Erhitzen erzeugt. Der entstehende Überdruck glich sich durch *D* aus. Sobald die Bildung des Antimonspiegels vor sich gegangen war, evakuieren wir von neuem, schlossen den Hahn des Zersetzungsgefäßes unterhalb *A* und lösten die Verbindung bei *A*. Wir brachten nun das Zersetzungsgefäß in den Thermostaten. Der Thermostat war so aufgestellt, daß nach Drehung des Verbindungsrohres *AB* um *B* als Drehpunkt in *A* wieder Zusammenhang mit dem Zersetzungsgefäß hergestellt werden konnte. Wie bei einer weiteren Evakuation und Füllung verfahren wurde, ist wohl ohne weitere Erklärung ersichtlich. Es sei nur hinzugefügt, daß man das ganze Rohrsystem des Apparates unmittelbar nach der Benutzung durch Einleiten von Wasserstoff und Evakuieren mittels der Wasserstrahlpumpe möglichst schnell und vollständig von Antimonwasserstoff befreite, um den komplizierten Apparat, dessen sämtliche Teile aneinander verblasen waren und dessen Säuberung daher große Schwierigkeiten bereite, recht lange rein zu erhalten.

Jetzt einige Worte über die Art der Berechnung unserer Resultate. Wir folgten auch dabei dem Vorgehen von Stock und Guttmann, indem wir aus den abgelesenen Druckänderungen die Werte *V*, d. h. die in einer Stunde zersetzte Menge Antimonwasserstoff, berechneten.

Wir bedienen uns derselben Formel  $V = 2 \frac{C_1 - C_2}{(C_1 + C_2)(t_2 - t_1)}$ ;  $C_1$  und  $C_2$  sind die nach  $t_1$  und  $t_2$  Stunden vorhandenen Mengen Antimonwasserstoff;  $C_0$  wird = 1 gesetzt. Die jeweiligen Konzentrationen an Antimonwasserstoff,  $C_t$ , wurden aus den beobachteten Drucken  $p_t$  unter Berücksichtigung der Molekularattraktionen  $M$  nach der van der Waalschen Formel berechnet. Wegen der Einzelheiten muß hier auf die erste Veröffentlichung<sup>1)</sup> verwiesen werden. Der Berechnung von *V* wurden die dort als »halbkorrigiertes«  $p_t$  bezeichneten Werte zugrunde gelegt. Unsere Versuche boten den Vorteil, den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 908 [1904]. Dort waren die hier mit *C* bezeichneten Antimonwasserstoffkonzentrationen  $x$  genannt.

Wert  $p_0$ , d. h. den Antimonwasserstoffdruck beim Beginn des Versuches, den Stock und Guttman extrapolieren mußten, direkt beobachten zu lassen.

Die für die Rechnung notwendige Größe der Molekularattraktion bestimmten wir neu, weil wir die Mehrzahl unserer Versuche bei  $25^{\circ}$ , also einer um ungefähr  $12^{\circ}$  höheren Temperatur als Stock und Guttman, ausführten. Zudem erschien uns der früher erhaltene Wert von 16 mm für die Molekularattraktion bei  $15^{\circ}$  und 760 mm Druck wenig zuverlässig, da er nur aus der Dichtebestimmung des Gases abgeleitet war.

Wir verfahren jetzt so, daß wir ein sorgfältig gesäubertes Zersetzungsgefäß mit möglichst reinem Antimonwasserstoff im Thermostaten füllten, den Druck des Gases maßen und den Antimonwasserstoff durch mehrstündiges Erhitzen im Glycerinbade auf  $150^{\circ}$  zersetzten. Der Kolben wurde in den Thermostaten zurückgebracht und die Druckzunahme bestimmt. Wir überzeugten uns, daß erneutes Erhitzen den Druck nicht mehr änderte. Weil der hinterbleibende Wasserstoff keine merkliche Molekularattraktion besitzt, so gibt die Differenz zwischen  $\frac{2}{3}$  des Enddruckes und dem Anfangsdruck unmittelbar die Molekularattraktion des Antimonwasserstoffes an. Da der Anfangsdruck nach der Füllung nicht genau 760 mm betrug, wurde aus den gefundenen Zahlen der Wert von M für 760 mm unter Zugrundelegung der van der Waals'schen Formel berechnet. Wir machten zwei Bestimmungen:

	I.	II.
Druck des Antimonwasserstoffes: . . . . .	78.77 cm.	78.40 cm.,
Druck des Wasserstoffes nach der Zersetzung . . . . .	120.19 » ,	119.59 » ,
Molekularattraktion M . . . . .	1.36 »	1.33 »
	für 78.77 cm Druck, für 78.40 cm Druck,	
M für 76 cm Druck . . . . .	1.27 cm,	1.25 cm.

Den Mittelwert dieser beiden Versuche, also M für 76 cm Druck = 1.26 cm, benutzten wir bei unseren Berechnungen.

M	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0	6.77	9.58	11.73	13.54	15.14	16.58	17.91	19.15	20.31
0.1	21.41	22.46	23.45	24.41	25.33	26.22	27.08	27.92	28.73	29.51
0.2	30.28	31.03	31.76	32.47	33.17	33.85	34.52	35.18	35.83	36.46
0.3	37.08	37.70	38.30	38.89	39.48	40.06	40.62	41.18	41.74	42.28
0.4	42.82	43.35	43.88	44.40	44.91	45.42	45.92	46.42	46.91	47.39
0.5	47.88	48.35	48.82	49.29	49.75	50.21	50.67	51.12	51.56	52.01
0.6	52.44	52.88	53.31	53.74	54.17	54.59	55.00	55.42	55.83	56.24
0.7	56.65	57.05	57.45	57.85	58.24	58.64	59.02	59.41	59.80	60.18
0.8	60.56	60.93	61.31	61.68	62.05	62.42	62.79	63.15	63.51	63.87
0.9	64.23	64.59	64.94	65.29	65.64	65.99	66.34	66.68	67.03	67.37
1.0	67.71	68.04	68.38	68.71	69.05	69.38	69.71	70.04	70.36	70.69
1.1	71.01	71.33	71.65	71.97	72.29	72.61	72.92	73.24	73.55	73.86
1.2	74.17	74.48	74.78	75.09	75.40	75.70	76.00	76.30	76.60	76.90
1.3	77.20	77.49	77.79	78.08	78.38	78.67	78.96	79.25	79.54	79.82

Die vorstehende, nach der van der Waalschen Formel berechnete Tabelle gibt die zu den Molekularattraktionen  $M = 0$  bis 1.39 mm gehörenden Antimonwasserstoffdrucke für die Temperatur  $25^{\circ}$  in mm Quecksilber.

#### Einfache Zersetzungskurven.

In der Arbeit von Stock und Guttman war darauf hingewiesen worden, wie sehr die Geschwindigkeit der Reaktion von der Art des verwendeten Antimonspiegels abhängt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung wurde erheblich vergrößert, wenn man über einen in der Wärme erzeugten Antimonspiegel noch einen zweiten in der Kälte aus Antimonwasserstoff abgeschiedenen Spiegel legte. Stock und Guttman sprachen seinerzeit die Ansicht aus, daß die Form, in welcher sich das Antimon bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffes abscheidet, im verdünnteren Gase eine andere werde, wodurch sich die Oberfläche und damit die Wirksamkeit des Spiegels ändere. Daß Proportionalität zwischen Oberflächengröße und katalytischer Wirksamkeit des Spiegels bestehe, nahmen sie als selbstverständlich an. Sie meinten, daß die Änderung der Antimonoberfläche im Laufe der Zersetzung den Charakter der Reaktion sehr erheblich beeinflusse.

Unsere erste Aufgabe sahen wir darin, über die Frage, wie die Wirksamkeit des Antimonspiegels von den geschilderten Umständen abhängt, Klarheit zu schaffen; ehe wir derartige Spiegel bei unseren späteren Versuchen über den Temperaturkoeffizienten usw. benutzen durften.

Bevor wir auf unsere einzelnen Messungen eingehen, möchten wir einiges über die Fehlerquellen voranschicken, die der von uns benutzten Methode trotz aller Vorsichtsmaßregeln anhaften. Einige sind so klein, daß die Resultate dadurch nicht merklich beeinflußt werden können. Das sind z. B. diejenigen, welche durch Schwanken der Thermostattemperatur, den nur geringen Wechsel der Quecksilbertemperatur im Barometer und im Niveaugefäß des Zersetzungskolbens oder endlich durch die kleine Volumvermehrung des Kolbens bei höherem Innendruck, sowie seine Volumverminderung durch abgeschiedenes Antimon verursacht werden. Größere Ungenauigkeiten können dadurch entstehen, daß sich bei einer Druckbestimmung die Fehler der vier notwendigen Kathetometerablesungen addieren. Ist der Gang der Zersetzung ein schneller, so erhält man leicht etwas verkehrte Werte, weil der Druck sich schon in der kurzen, für die Messung der beiden Quecksilbermenisken erforderlichen Zeit ändert. Zwei ungleich größere Fehlerquellen entstehen aber einmal durch die Mangelhaftigkeit der Berechnung, nach welcher die Zersetzungsgeschwindigkeit während einer Stunde als konstant angenommen wird, und zweitens dadurch, daß die Einstellung des Quecksilbers auf die Marke am Zersetzungsgefäß äußerst schwierig wird, sobald bereits größere Mengen von Antimonwasserstoff zersetzt sind. Trotz der oben erwähnten Mittel, mit welchen wir dem vorzubeugen suchten, war einigemal eine sehr



störende Verunreinigung des Quecksilbers durch abgeschiedenes Antimon nicht zu vermeiden. Wir schätzen ihren Einfluß so groß, daß die dadurch veranlaßte Ungenauigkeit der Ablesung im ungünstigsten Falle etwa 1 mm betragen konnte.

Zu unseren Versuchen benutzten wir drei Zersetzungsgefäße, die als I, II, III unterschieden werden sollen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Antimonwasserstoffes war in den einzelnen Gefäßen bei denselben Versuchsbedingungen annähernd die gleiche; bei den verschiedenen zeigten sich etwas abweichende Werte, was sich durch geringe Unterschiede in Größe und Gestalt leicht erklärt.

Wir verzichteten darauf, die Zahlen der vielen, von uns angestellten Versuche sämtlich wiederzugeben, und werden nur einige charakteristische Beispiele anführen<sup>1)</sup>. Es ist selbstverständlich, daß diese mit allen übrigen im Einklang stehen.

Unsere wesentlichen Ergebnisse bei diesem ersten Teile unserer Arbeit sind folgende:

1. Die Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung  $V_0$  ist für dasselbe Gefäß bei gleich erzeugtem Antimonspiegel nur wenig verschieden. Z. B. bekamen wir bei fünf verschiedenen Versuchen mit gleicher Anfangskonzentration, bei denen der erste durch Erhitzen entstandene Antimonspiegel als Katalysator diente, die Werte  $V_0 = 0.041; 0.042; 0.042; 0.042; 0.045$ .

2. Wenn wir in einem Gefäß einen Spiegel durch Erwärmen von Antimonwasserstoff erzeugten, so erhielten wir einen verhältnismäßig niedrigen Wert  $V_0$ . Wurde der Spiegel dadurch verstärkt, daß wir in dem so vorbereiteten Gefäß neu eingefüllten Antimonwasserstoff bei 25° zerfallen ließen, so wurde bei nochmaligem Füllen mit Antimonwasserstoff ein höherer  $V_0$ -Wert gefunden. Lagerten wir auf dieselbe Weise einen dritten Antimonspiegel über die beiden ersten, so erfolgte eine weitere Steigerung von  $V_0$ . Ein vierter Spiegel blieb dann ohne nennenswerten Einfluß (vergl. Tabelle 1).

Sobald also die Antimonschicht eine gewisse Dicke erreicht hat, tritt annähernd Konstanz der Katalysatorwirksamkeit ein.

3. Die Vermutung von Stock und Guttmann, daß die Wirksamkeit der Antimonspiegel abhängig sei von der Konzentration des Antimonwasserstoffes, aus welchem sie entstanden, hat sich nicht bestätigt. Auch durch längeres Stehen werden sie nicht verändert.

4. In einem Gefäß, das mit einem Antimonspiegel von konstanter Wirksamkeit ausgekleidet ist, vollzieht sich die Zersetzung des Antimonwasserstoffes mit großer Regelmäßigkeit; die  $V$ -Werte steigen mit sinkender Antimonwasserstoffkonzentration auch hier sehr stark an.

<sup>1)</sup> Mehr Versuchsdaten finden sich in den Inaugural-Dissertationen von Gomolka und Heynemann, Berlin 1906.

Die folgende Tabelle entstammt einer Versuchsreihe über die Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit bei mehreren übereinander geschichteten Spiegeln.

Tabelle I  
(Kolben III, 25°).

Spiegel in der Wärme.

Die Kurve A wurde nicht beobachtet. Nach 48-stündiger Zersetzung wurde evakuiert und neu gefüllt.

B.

t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korrr.	V	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korrr.	V
0	78.97	1.000		16	105.03	0.380	
1	80.82	0.957	0.044	17	106.30	0.350	0.085
2	82.72	0.912	0.048	18	107.52	0.320	0.088
3	84.52	0.870	0.047	19	108.67	0.292	0.092
4	86.33	0.828	0.050	20	109.77	0.265	0.097
5	88.19	0.784	0.054	21	110.77	0.241	0.097
6	89.94	0.742	0.055	22	111.70	0.218	0.100
7	91.68	0.701	0.057	23	112.59	0.196	0.106
8	93.33	0.662	0.058	24	113.43	0.175	0.112
9	94.96	0.623	0.060	25	114.21	0.156	0.116
10	96.59	0.584	0.065	26	114.93	0.138	0.120
11	98.10	0.548	0.064	27	115.58	0.122	0.125
12	99.57	0.512	0.067	28	116.14	0.108	0.119
13	100.99	0.478	0.069	∞	120.50	—	—
14	102.44	0.443	0.076				
15	103.76	0.411	0.075				
			0.078				

Nach völliger Zersetzung wurde evakuiert und neu gefüllt.

C.

t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korrr.	V	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korrr.	V
0	78.15	1.000		14	104.80	0.359	
1	80.70	0.940	0.062	15	106.09	0.327	0.093
2	83.06	0.884	0.061	16	107.38	0.295	0.102
3	85.31	0.830	0.063	17	108.56	0.266	0.104
4	87.47	0.779	0.064	18	109.71	0.238	0.113
5	89.48	0.731	0.064	19	110.72	0.212	0.112
6	91.45	0.683	0.067	20	111.66	0.189	0.117
7	93.38	0.637	0.070	21	112.57	0.166	0.128
8	95.24	0.592	0.073	22	113.48	0.144	0.146
9	97.00	0.549	0.075	23	114.30	0.123	0.153
10	98.66	0.509	0.076	24	114.91	0.108	0.131
11	100.38	0.467	0.086	25	115.52	0.093	0.153
12	101.97	0.428	0.086	26	116.03	0.080	0.148
13	103.43	0.392	0.088	∞	119.22	—	—
			0.089				

Es wurde sofort evakuiert und neu gefüllt.

## D.

t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
0	78.56	1.000		3	85.93	0.827	
1	81.10	0.940	0.062	4	88.39	0.768	0.073
2	83.58	0.882	0.064 0.065	∞	119.87	0	---

Die letzte Füllung (Tabelle 1, D) wurde drei Monate lang im Zersetzungskolben belassen und dann qualitativ auf Antimonwasserstoff geprüft. Wir beabsichtigten, dadurch die Frage zu entscheiden, ob die Zersetzung des Antimonwasserstoffes bis zu Ende erfolgt oder bei einem Gleichgewicht Halt macht. Die Prüfung auf Antimon nahmen wir so vor, daß wir den größten Teil des im Zersetzungsgefäß enthaltenen Gases in einen zuvor evakuierten Glaskolben übertreten und dort 24 Stunden lang in Berührung mit einigen Kubikzentimetern frisch destillierter rauchender Salpetersäure ließen. Die Salpetersäure wurde eingedampft, der Rückstand mit einem Tropfen Salzsäure und wenig Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Lösung blieb zunächst vollständig klar; bei längerem Zentrifugieren aber setzten sich wenige Flocken eines schmutzigen Niederschlages ab, der zweifellos zum größten Teil aus Schwefelantimon bestand. Seine Menge war so gering, daß es nicht gelang, damit die bekannte Antimonreaktion durch Fällung mit Zink auf einem Platinblech zu bekommen. Der Versuch zeigte also, daß im Zersetzungsgase noch nach drei Monate langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Antimon nachzuweisen ist.

## Bestimmung der Temperaturkoeffizienten.

Die Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Zersetzung des Antimonwasserstoffes durch Temperaturänderungen beeinflußt werde, bot besonderes Interesse, weil die Größe des Temperaturkoeffizienten Aufschluß darüber geben mußte, wodurch eigentlich der Gang der Reaktion bestimmt werde, ob es physikalische, etwa Diffusions-Vorgänge, oder chemische Reaktionen seien.

Wir maßen die Geschwindigkeit der Zersetzung außer bei 25°, der gewöhnlichen Versuchstemperatur, noch bei 35° und 15°, und suchten dabei die Fehler, welche durch die Änderung der Wirksamkeit des Antimonspiegels entstehen konnten, möglichst herabzusetzen.

Wir füllten in ein zuvor in der gewöhnlichen Weise mit Antimon ausgekleidetes Zersetzungsgefäß bei 25° Antimonwasserstoff ein und bestimmten V einige Stunden lang. Dann wurde der Thermostat durch Zugießen von heißem Wasser möglichst schnell auf 35° gebracht und

ein zweiter, bereits auf  $35^{\circ}$  eingestellter Thermoregulator zur Konstanthaltung der Temperatur benutzt. In längstens 5 Minuten war die Temperatureinstellung vollendet. Jetzt wurde V drei Stunden lang bei der höheren Temperatur bestimmt. Alsdann setzten wir die Thermostatentemperatur wieder auf  $25^{\circ}$  herab, schalteten den ersten Thermoregulator ein und beobachteten noch einige V-Werte.

Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten erfolgte für den in der Mitte der bei  $35^{\circ}$  vorgenommenen Messungen gelegenen Zeitpunkt. Als Reaktionsgeschwindigkeit für  $35^{\circ}$  nahmen wir das arithmetische Mittel der drei gefundenen V-Werte. Die Geschwindigkeit bei  $25^{\circ}$  wurde aus den vorher und nachher erhaltenen V-Werten für die angegebene Zeit interpoliert.

Wir vereinfachten die Rechnung dadurch, daß wir die bei der Thermostatentemperatur von  $35^{\circ}$  erhaltenen p-Werte nach dem Gay-Lussacschen Gesetz auf  $25^{\circ}$  reduzierten und damit unmittelbar mit den bei  $25^{\circ}$  beobachteten Zahlen vergleichbar machten. Diese Umrechnung war natürlich nur statthaft, wenn die Molekularattraktion für beide Temperaturen die gleiche war. Das ließ sich von vornherein annehmen, weil ja die Konzentration des Antimonwasserstoffes beim Übergang von einer Temperatur zur anderen nicht wechselte. Wir überzeugten uns aber doch noch durch einige Versuche, daß die Molekularattraktion bei  $35^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  und  $15^{\circ}$  unverändert blieb.

Dazu füllten wir einen sorgfältig gereinigten, antimonfreien Zersetzungskolben mit Antimonwasserstoff und bestimmten den Druck nacheinander bei  $35^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  und  $15^{\circ}$ . Die Messungen waren in  $\frac{3}{4}$  Stunden beendet; von einer Zersetzung des Antimonwasserstoffes ließ sich in dieser kurzen Zeit nicht das geringste bemerken. Später wurde der Antimonwasserstoff durch Erhitzen vollständig zerstört und der Druck des gebildeten Wasserstoffes wiederum bei  $35^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  und  $15^{\circ}$  beobachtet.

Bei zwei weiteren Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten zwischen  $25^{\circ}$  und  $35^{\circ}$  fingen wir mit einer Thermostatentemperatur von  $35^{\circ}$  an, setzten sie dann auf  $25^{\circ}$  herab und später wieder auf  $35^{\circ}$  herauf.

Ganz entsprechend maßen wir den Temperaturkoeffizienten zwischen  $25^{\circ}$  und  $15^{\circ}$ .

Nachstehend geben wir eine Messung der Molekularattraktion und unsere Bestimmungen der Temperaturkoeffizienten:

Bestimmung der Molekularattraktion bei  $15^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  und  $35^{\circ}$ .

Tabelle 2.

	$15^{\circ}$	$25^{\circ}$	$35^{\circ}$
Druck des reinen $\text{SbH}_3$ . . . . .	71.42 cm	73.92 cm	76.44 cm
Druck des H nach der Zersetzung . . .	108.85 »	112.59 »	116.38 »
Molekularattraktion . . . . .	1.15 »	1.14 »	1.15 »

Aus der oben wiedergegebenen Tabelle (S. 538) berechnet sich der Wert 1.19 cm.

## Tabellen zur Temperaturkoeffizienten-Bestimmung.

Erste Bestimmung des  
Temperaturkoeffizienten 25—35°.  
Tabelle 3 (Kolben I).  
Temperatur 25°.

t	Pt	C <sub>t</sub> korr.	V	Mittelwert von V
0	77.39	1.000		
1	79.10	0.959	0.042	
2	80.81	0.918	0.044	0.044
3	82.48	0.879	0.044	
4	84.14	0.839	0.046	

Die Temperatur wird auf 35° erhöht.

4 <sup>1/4</sup>	87.71	0.821	0.100	
5	90.25	0.762	0.107	0.105
6	93.56	0.684	0.108	
7	96.54	0.614		

Die Temperatur wird wieder auf  
25° gebracht.

7 <sup>1/4</sup>	94.01	0.599	0.062	
8	95.13	0.572	0.065	0.065
9	96.60	0.536	0.069	
10	98.04	0.500		

Temperaturkoeffizient: 1.909.

Dritte Bestimmung des  
Temperaturkoeffizienten 35—25°.  
Tabelle 5 (Kolben I).  
Temperatur 35°.

t	Pt	C <sub>t</sub> korr.	V	Mittelwert von V
0	77.76	1.000		
1	81.14	0.920	0.084	
2	84.33	0.843	0.087	0.089
3	87.51	0.767	0.095	

Die Temperatur wird auf 25° gebracht.

3 <sup>1/4</sup>	85.15	0.755	0.052	
4	86.30	0.726	0.054	0.054
5	87.83	0.688	0.057	
6	89.34	0.650		

Die Temperatur wird wieder auf 35°  
erhöht.

6 <sup>1/4</sup>	92.89	0.637	0.115	
7	95.06	0.584	0.121	0.118
8	97.78	0.517		

Temperaturkoeffizient: 1.926.

Zweite Bestimmung des  
Temperaturkoeffizienten 35—25°.  
Tabelle 4 (Kolben II).  
Temperatur 35°.

t	Pt	C <sub>t</sub> korr.	V	Mittelwert von V
0	77.73	1.000		
1	79.85	0.950	[0.062] <sup>1)</sup>	
2	83.17	0.871	0.087	0.091
3	86.47	0.791	0.095	

Die Temperatur wird auf 25° gebracht.

3 <sup>1/4</sup>	84.21	0.778		
4	85.56	0.744	0.059	
5	87.12	0.705	0.054	0.056
6	88.65	0.667	0.056	

Die Temperatur wird wieder auf  
35° erhöht.

6 <sup>1/4</sup>	92.22	0.652	0.118	
7	94.49	0.597	0.122	0.120
8	97.31	0.528		

Temperaturkoeffizient: 1.893.

Erste Bestimmung des  
Temperaturkoeffizienten 25—15°.  
Tabelle 6 (Kolben II).  
Temperatur 25°.

t	Pt	C <sub>t</sub> korr.	V	Mittelwert von V
0	77.01	1.000		
1	78.57	0.963	0.038	
2	80.02	0.928	0.037	0.037
3	81.42	0.894	0.037	

Die Temperatur wird auf 15° gebracht.

3 <sup>1/4</sup>	78.91	0.889	0.019	
4	79.41	0.876	0.021	0.020
5	80.14	0.858	0.019	
6	80.76	0.842		

Die Temperatur wird wieder auf 25°  
erhöht.

6 <sup>1/4</sup>	83.83	0.836	0.043	
7	84.92	0.810	0.044	0.044
8	86.36	0.775	0.045	
9	87.76	0.741		

Temperaturkoeffizient: 2.050.

<sup>1)</sup> Dieser Wert fällt fort, weil die Thermostatentemperatur unter 35° gesunken war.

## Zweite Bestimmung des Temperaturkoeffizienten 25—15°

Tabelle 7 (Kolben III).

Temperatur 25°.

t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V	Mittelwert von V
0	77.10	1.000		
1	78.72	0.961	0.037	
2	80.17	0.927	0.037	0.037
3	81.57	0.893	0.037	
Die Temperatur wird auf 15° gebracht.				
3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	79.02	0.888	0.018	
4	79.51	0.876	0.018	0.020
5	80.13	0.861	0.023	
6	80.88	0.841		
Die Temperatur wird wieder auf 25° erhöht.				
6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	83.96	0.835	0.042	
7	85.04	0.809	0.045	0.044
8	86.51	0.774		

Temperaturkoeffizient: 2.050.

Aus diesen Bestimmungen ergeben sich als Temperaturkoeffizienten für die Zersetzung des Antimonwasserstoffes:

1.909 zwischen 25° und 35°,

2.050 » 15° » 25°.

Es geht daraus wohl unzweifelhaft hervor, daß es — wenigstens im wesentlichen — eine chemische Reaktion ist, welche den Gang der Antimonwasserstoffzersetzung bestimmt und deren Geschwindigkeit gemessen wird. Die Temperaturkoeffizienten chemischer Reaktionen liegen für gewöhnliche Temperatur ja meist zwischen 2 und 3. Auch die Erfahrung findet sich bei unseren Versuchen bestätigt, daß die Temperaturkoeffizienten für niedrigere Temperaturen größer werden<sup>1)</sup>.

Die entsprechenden Zerfallsreaktionen beim Phosphor- und Arsenwasserstoff haben Temperaturkoeffizienten von etwa 1.2<sup>2)</sup>. Das würde sich aber, wie bereits Bodenstein hervorhob, ebenfalls mit der Annahme vereinigen lassen, daß auch da eine chemische Reaktion die Hauptrolle spielt. Denn jene Versuche wurden bei 300—400° vorgenommen, und die Temperaturkoeffizienten nehmen mit steigender Temperatur in der Regel stark ab<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Bei — 80° schon etwa 6 (Plotnikow, Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 608 [1905]).

<sup>2)</sup> van't Hoff, Vorlesungen 1893, I, 225.

<sup>3)</sup> Vergl. allerdings z. B. die kürzlich erschienene Arbeit von Bodenstein und Lind (Ztschr. f. phys. Chem., **57**, 168 [1906], in welcher für die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen bei 250° der Temperaturkoeffizient 2 gefunden wurde.

## Die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Antimonwasserstoffkonzentrationen und der Einfluß des Wasserstoffes.

Demnächst untersuchten wir, welchen Einfluß der bei der Antimonwasserstoffzersetzung sich bildende Wasserstoff auf den Gang der Reaktion ausübte. Die Klärung dieser Frage mußte zeigen, ob überhaupt Diffusionsvorgänge bei der Reaktionsgeschwindigkeit eine wesentliche Rolle spielten.

Wir beabsichtigten, für verschiedene Antimonwasserstoffkonzentrationen die Zersetzungsgeschwindigkeit reinen Antimonwasserstoffes mit derjenigen eines Gemenges von Antimonwasserstoff und Wasserstoff zu vergleichen; dazu diente folgende Versuchsanordnung:

Es wurde zunächst Antimonwasserstoff in der gewöhnlichen Weise zersetzt. Einige Stunden, ehe die Zersetzung bei der Antimonwasserstoffkonzentration angelangt war, welche dem betreffenden Versuche zu Grunde gelegt werden sollte, begannen wir mit der Bestimmung der  $V$ -Werte. Der Zeitpunkt ließ sich aus der Druckzunahme leicht erschen. Nachdem die Zersetzungsgeschwindigkeit drei Stunden beobachtet war, wurde der Versuch abgebrochen, das Zersetzungsgefäß vollständig evakuiert und von neuem mit reinem Antimonwasserstoff gefüllt. Wir ließen jedoch nicht wie sonst Antimonwasserstoff bis auf Atmosphärendruck, sondern nur soviel Gas ein, daß seine Konzentration im Zersetzungsgefäß etwa die gleiche war wie in dem bei Beendigung des vorhergehenden Versuches vorhandenen Gemisch von Antimonwasserstoff und Wasserstoff. Der Druck, bis zu welchem Antimonwasserstoff eingefüllt werden mußte, war aus dem Enddruck des ersten Versuches ohne Schwierigkeit zu berechnen. Die  $V$ -Werte wurden für den reinen Antimonwasserstoff drei Stunden lang bestimmt. Um die Wirksamkeit des Spiegels für jede Versuchsreihe in Rechnung bringen zu können, bestimmten wir in einer dritten Füllung die Geschwindigkeit, mit der reiner Antimonwasserstoff von Atmosphärendruck durch den benutzten Spiegel zersetzt wurde. Durch diesen »Kontrollversuch«, den wir wieder drei Stunden beobachteten, machten wir uns von der ungleichen Wirksamkeit verschiedener Spiegel unabhängig und erhielten die Möglichkeit, die einzelnen Versuche mit einander vergleichen zu können.

In der geschilderten Weise führten wir 6 Versuche durch, bei denen wir die Antimonwasserstoffkonzentrationen,  $C$ , zwischen 0.54 und 0.18 veränderten. Über diese Grenzen hinauszugehen, hielten wir nicht für ratsam. Bei kleineren Antimonwasserstoffkonzentrationen werden die experimentellen Fehler aus den früher angeführten Gründen zu erheblich, bei größeren Werten von  $C$  entstehen leicht dadurch Ungenauigkeiten, daß wegen des nur geringen Anstiegens der Zersetzungsgeschwindigkeiten zu Beginn das gefundene Verhältnis zu sehr durch unerhebliche Fehler in der Bestimmung der  $V_0$ -Werte beim Antimonwasserstoff von Atmosphärendruck in Mitleidenschaft gezogen wird.

Eine gewisse rechnerische Schwierigkeit ergab sich dadurch, daß die Füllungen bei den »Kontrollversuchen« nicht stets bis zu gleichen Drücken vorgenommen wurden, daß also gleichen C-Werten verschiedener Versuche teilweise verschiedene Konzentrationen von Antimonwasserstoff entsprachen. Deshalb legten wir den Berechnungen einen Normalanfangsdruck von 76 cm zu Grunde.

Die unmittelbar aus den Versuchsdaten abgeleiteten C-Werte mußten daher umgerechnet werden, indem die 76 cm Druck entsprechende Konzentration gleich 1 gesetzt wurde. Diese umgerechneten C-Werte nennen wir  $C^{76}$ . Es sollen hier die zu einem bestimmten Wert von  $C^{76}$  gehörigen V-Werte als  $V^C$  bezeichnet werden. Der zu dem Normalanfangsdruck, d. h. zu  $C^{76} = 1$ , gehörige V-Wert,  $V^1$ , wurde aus den beim »Kontrollversuch« ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten durch Interpolation bestimmt; dies ließ sich leicht ausführen, weil die Anfangsdrucke bei diesen Versuchen stets höher als 76 cm lagen.  $V^1$  schwankte bei den verschiedenen Versuchsreihen zwischen 0.047 und 0.054; diese Schwankungen lassen sich durch Verschiedenheit der Antimonspiegel erklären. In welcher Weise ihr Einfluß für die Vergleichung unserer Resultate unschädlich gemacht wurde, soll an einem bestimmten Beispiel gezeigt werden. Handelte es sich etwa um die Zersetzungsgeschwindigkeit in dem Zeitpunkte, in welchem die Antimonwasserstoffkonzentration nur die Hälfte der Normalanfangskonzentration,  $C^{76}$  also gleich 0.5 war, so wurde im ersten Teile des Versuches  $V^{0.5}$  bei Gegenwart des durch die Zersetzung entstandenen Wasserstoffes, im zweiten Teile  $V^{0.5}$  für reinen Antimonwasserstoff und im dritten Teile  $V^1$ , die Zersetzungsgeschwindigkeit von reinem Antimonwasserstoff bei einem Drucke von 76 cm an demselben Antimonspiegel bestimmt. Es ergaben sich so zwei Quotienten  $\frac{V^{0.5}}{V^1}$ , welche also ausdrückten, um wieviel schneller Antimonwasserstoff von der Konzentration 0.5 einmal bei Gegenwart und einmal bei Abwesenheit von Wasserstoff zersetzt wird als Antimonwasserstoff von der Konzentration  $C^{76} = 1$ ). Der Quotient  $\frac{V^C}{V^1}$  sei als  $A$  bezeichnet. Die Werte von  $A = \frac{V^C}{V^1}$  sind nun auch für alle weiteren Versuche, in denen C andere Werte als 0.5 hat, vergleichbar, obwohl  $V^1$  seinem absoluten Betrage nach dabei schwankt.

In den folgenden Tabellen sind die Zahlen von 6 Versuchsreihen und die daraus berechneten Werte von C und V zusammengestellt.

1) »Abwesenheit« von Wasserstoff bezieht sich natürlich nur auf den Augenblick, in dem die Zersetzung beginnt; denn es wird ja gleich wieder Wasserstoff gebildet. Richtiger müßte man daher bei diesen Versuchen von einer Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Anwesenheit von wenig Wasserstoff sprechen. Der Kürze halber wollen wir sie aber auch weiterhin »Versuche bei Abwesenheit von Wasserstoff« nennen.



Einfluß des Wasserstoffes auf die Reaktions-  
geschwindigkeit.

Tabelle 8. (Kolben I.) Temperatur 25°.

	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
A.	0	78.63	1.000	
Erste Füllung	20	108.82	0.276	0.099
	21	109.88	0.250	0.100
	22	110.84	0.227	0.105
	23	111.76	0.204	

Aus dem abgelesenen Enddrucke berechnet sich der Teildruck des SbH<sub>3</sub> zu 16.32 cm korr. Druck. Es wird evakuiert und mit SbH<sub>3</sub> von 16.40 cm korr. Druck gefüllt.

B.	0	16.34	1.000	0.124
	1	17.31	0.883	0.125
	2	18.17	0.779	0.130
	3	18.96	0.684	

Es wird evakuiert und mit SbH<sub>3</sub> von Atmosphärendruck gefüllt.

C.	0	79.36	1.000	0.054
	1	81.61	0.948	0.055
	2	83.78	0.897	0.055
	3	85.82	0.850	

Tabelle 9. (Kolben III.) Temperatur 25°.

	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
A.	0	78.24	1.000	
Erste Füllung	21	106.75	0.314	0.082
	22	107.75	0.289	0.088
	23	108.74	0.265	0.090
	24	109.67	0.242	

Aus dem abgelesenen Enddrucke berechnet sich der Teildruck des SbH<sub>3</sub> zu 19.26 cm korr. Druck. Es wird evakuiert und mit SbH<sub>3</sub> von 20.90 cm korr. Druck gefüllt.

B.	0	20.81	1.000	0.096
	1	21.79	0.908	0.105
	2	22.75	0.817	0.104
	3	23.60	0.737	

Es wird evakuiert und mit SbH<sub>3</sub> von Atmosphärendruck gefüllt.

C.	0	78.13	1.000	0.051
	1	80.22	0.951	0.053
	2	82.28	0.902	0.056
	3	84.34	0.853	

Tabelle 10. (Kolben I.) Temperatur 25°.

	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
A.	0	76.66	1.000	
Erste Füllung	16	100.49	0.416	0.084
	17	101.90	0.380	0.085
	18	103.08	0.351	0.085
	19	104.22	0.322	

Aus dem abgelesenen Enddrucke berechnet sich der Teildruck des  $\text{SbH}_3$  zu 25.12 cm korr. Druck. Es wird evakuiert und mit  $\text{SbH}_3$  von 24.20 cm korr. Druck gefüllt.

B.	0	24.07	1.000	0.094
	1	25.18	0.910	0.096
	2	26.21	0.826	0.095
	3	27.14	0.751	

Es wird evakuiert und mit  $\text{SbH}_3$  von Atmosphärendruck gefüllt.

C.	0	77.05	1.000	0.055
	1	79.29	0.946	0.052
	2	81.29	0.898	0.058
	3	83.37	0.848	

Tabelle 11. (Kolben I.) Temperatur 25°.

	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
A.	0	77.74	1.000	
Erste Füllung	16	99.61	0.473	0.064
	17	100.78	0.444	0.065
	18	101.94	0.416	0.068
	19	103.05	0.388	

Aus dem abgelesenen Enddrucke berechnet sich der Teildruck des  $\text{SbH}_3$  zu 30.70 cm korr. Druck. Es wird evakuiert und mit  $\text{SbH}_3$  von 31.13 cm korr. Druck gefüllt.

B.	0	30.92	1.000	0.068
	1	31.97	0.935	0.072
	2	33.00	0.870	0.076
	3	34.01	0.806	

Es wird evakuiert und mit  $\text{SbH}_3$  von Atmosphärendruck gefüllt.

C.	0	78.81	1.000	0.047
	1	80.77	0.954	0.048
	2	82.69	0.909	0.048
	3	84.51	0.867	

Tabelle 12. (Kolben I.) Temperatur 25°.

A.	t	p	C <sub>t</sub> korr.	V
Erste Fällung	0	77.49	1.000	
	12.75	98.78	0.485	
	13.50	99.87	0.458	0.076
	14.25	100.90	0.433	0.076
	15	101.95	0.407	0.082

Aus dem abgelesenen Enddrucke berechnet sich der Teildruck des  $\text{SbH}_3$  zu 32.08 cm korr. Druck. Es wird evakuiert und mit  $\text{SbH}_3$  von 34.82 cm korr. Druck gefüllt.

B.	0	34.56	1.000	0.084
	1	36.00	0.920	0.079
	2	37.24	0.850	0.085
	3	38.48	0.781	

Es wird evakuiert und mit  $\text{SbH}_3$  von Atmosphärendruck gefüllt.

C.	0	77.88	1.000	0.052
	1	80.03	0.949	0.053
	2	82.11	0.900	0.056
	3	84.15	0.851	

Tabelle 13. (Kolben I.) Temperatur 25°.

A.	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
Erste Fällung	0	77.89	1.000	
	12	96.57	0.552	
	13	98.06	0.516	0.068
	14	99.50	0.480	0.070

Aus dem abgelesenen Enddrucke berechnet sich der Teildruck des  $\text{SbH}_3$  zu 38.05 cm korr. Druck. Es wird evakuiert und mit  $\text{SbH}_3$  von 37.93 cm korr. Druck gefüllt.

B.	0	37.62	1.000	0.073
	1	38.99	0.930	0.070
	2	40.26	0.865	0.073
	3	41.45	0.804	

Es wird evakuiert und mit  $\text{SbH}_3$  von Atmosphärendruck gefüllt.

C.	0	78.13	1.000	0.051
	1	80.22	0.951	0.051
	2	82.22	0.903	0.052
	3	84.16	0.857	

Im folgenden sind die aus den Versuchsdaten berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten zusammengestellt. Die Berechnung erfolgte, ähnlich wie früher bei der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten, für das der Mitte des Beobachtungsintervalles entsprechende C.

Reaktionsgeschwindigkeit bei  
 Abwesenheit von Wasserstoff.  
 Tabelle 14.

Druck SbH <sub>3</sub> in cm	V <sup>c</sup>	C <sup>70</sup>	V <sup>1</sup>	A
13.81	0.125	0.182	0.054	2.32
18.15	0.101	0.239	0.051	1.98
21.19	0.095	0.279	0.053	1.79
28.11	0.072	0.370	0.047	1.52
31.00	0.082	0.408	0.0525	1.56
34.21	0.073	0.450	0.051	1.42

 Reaktionsgeschwindigkeit bei  
 Gegenwart von Wasserstoff.  
 Tabelle 15.

Druck SbH <sub>3</sub> in cm	V <sup>c</sup>	C <sup>70</sup>	V <sup>1</sup>	A
19.21	0.100	0.253	0.054	1.86
22.12	0.086	0.291	0.051	1.69
28.76	0.084	0.378	0.053	1.59
34.05	0.066	0.448	0.047	1.40
35.16	0.078	0.463	0.0525	1.48
40.89	0.069	0.538	0.051	1.36

In Fig. 4 sind die A-Werte der beiden vorstehenden Tabellen graphisch wiedergegeben. Es läßt sich kaum ein Unterschied zwischen den Versuchen bei Abwesenheit und denen bei Gegenwart von Wasser-

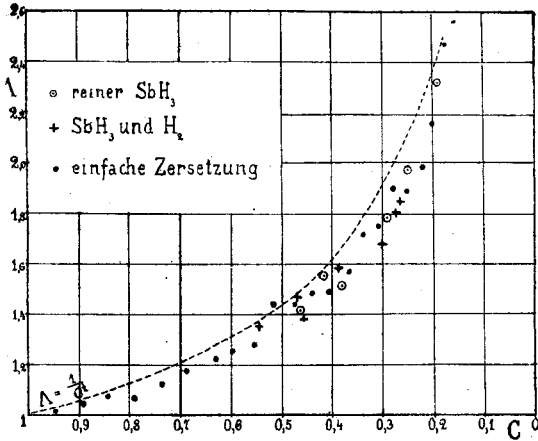


Fig. 4.

stoff erkennen. Die Anwesenheit der großen Menge Wasserstoff, welche bei der gewöhnlichen Zersetzung des Antimonwasserstoffs entsteht, übt also offenbar keinen merklichen Einfluß auf den Gang der Reaktion aus<sup>1)</sup>. Diese Folgerung wird bestätigt, wenn man die in

<sup>1)</sup> Ebensovienig spielen augenscheinlich Diffusionsvorgänge merklich mit: denn auch in diesem Falle müßte die gemessene Geschwindigkeit durch Beimischung von viel Wasserstoff beeinträchtigt werden. Das Resultat entspricht dem von Cohen beim Arsenwasserstoff gefundenen (vergl. Ztschr. für physik. Chem. **25**, 483 [1898]).

den besprochenen Einzelversuchen erhaltenen  $\mathcal{A}$ -Werte mit denjenigen vergleicht, die bei der einfachen Zersetzung von Antimonwasserstoff erhalten werden. In Fig. 4 sind außer den schon genannten  $\mathcal{A}$ -Werten noch diejenigen eines Versuches<sup>1)</sup> eingetragen, bei welchem wir die Zersetzung reinen Antimonwasserstoffs von Atmosphärendruck an einem Antimonspiegel verfolgten, dessen Wirksamkeit durch Übereinanderlagerung von drei Spiegeln konstant geworden war. Auch die so erhaltenen Punkte stimmen aufs beste mit den anderen überein. Alle drei graphisch dargestellten  $\mathcal{A}$ -Werte liegen offenbar auf der gleichen Kurve. Daß die einzelnen Bestimmungen teilweise ziemlich stark von den Mittelwerten abweichen, erklärt sich durch die Empfindlichkeit der  $\mathcal{A}$ -Werte gegenüber kleinen experimentellen Fehlern. Aus diesem Grunde haben wir es auch vermieden, einzelne der für gleiches C bei Anwesenheit und Abwesenheit von Wasserstoff gefundenen Zahlen einander gegenüber zu stellen.

Die graphische Wiedergabe der  $\mathcal{A}$ -Werte zeigt besonders deutlich, wie weit die Reaktion von monomolekularem Verlauf entfernt ist.  $\mathcal{A}$  müßte ja bei einer monomolekularen Reaktion für alle C-Werte konstant sein. Die bei unseren Versuchen bestehende Beziehung zwischen  $\mathcal{A}$  und C läßt sich recht gut durch die Gleichung  $\mathcal{A} = \frac{1}{C^{1/2}}$  wiedergeben<sup>2)</sup>, deren Kurve in Fig. 4 gleichfalls eingezeichnet ist.

Bei den besprochenen Versuchen ist also die relative Reaktionsgeschwindigkeit nahezu der Wurzel aus der Antimonwasserstoffkonzentration umgekehrt proportional. Diese Tatsache wird in der folgenden Mitteilung von Stock und Bodenstein näher erörtert.

#### Die Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch Sauerstoff.

Bevor wir den Einfluß des Wasserstoffs auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Antimonwasserstoffs nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode maßen, hatten wir dasselbe Ziel auf anderem Wege zu erreichen gesucht. Wir bestimmten die Wirksamkeit eines in der Wärme erzeugten Antimonspiegels, indem wir reinen Antimonwasserstoff von Atmosphärendruck an ihm einige Stunden zerfallen ließen. Das Gemenge von Antimonwasserstoff und Wasserstoff wurde dann entfernt und durch reinen Antimonwasserstoff von

<sup>1)</sup> Tabelle I, C.

<sup>2)</sup> Noch besser, wenn der Exponent von C etwas kleiner als  $\frac{1}{2}$  genommen wird.

etwa  $\frac{1}{3}$  Atmosphärendruck ersetzt. Wir beobachteten jetzt V drei Stunden und ließen dann Wasserstoff bis auf Atmosphärendruck ein. Der Wasserstoff war in einem Kippschen Apparat aus Aluminium und Kalilauge entwickelt, über erhitzten Platinasbest und durch mehrere Phosphorpentoxydrohre geleitet worden. Zu unserem Erstaunen sank der Wert von V durch die Zugabe des Wasserstoffs auf etwa  $\frac{1}{3}$ . Wir führten diese merkwürdige Schwächung der Katalysatorwirksamkeit sofort auf eine Verunreinigung des benutzten Wasserstoffs zurück und verließen diese Methode zur Ermittlung des Wasserstoffeinflusses.

Die nähere Untersuchung der Erscheinung ergab, daß es Sauerstoff war, der die Reaktionsgeschwindigkeit so sehr herabsetzte. Sobald wir in ein Zersetzungsgefäß, in welchem Antimonwasserstoff zerfiel, Sauerstoff oder Luft einströmen ließen, fand eine auffällige Unterbrechung der Antimonwasserstoffzersetzung statt. Das zeigen z. B. zwei Versuche, bei denen wir in Zersetzung begriffenen Antimonwasserstoff aus dem Zersetzungsgefäß zum größten Teil mit der Luftpumpe entfernten und dann Luft einströmen ließen. Nach einigem Stehen wurde der Kolben vollständig evakuiert und mit Antimonwasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Es ergab sich bei beiden Versuchen, daß einige Stunden hindurch überhaupt keine bemerkbare Zersetzung des Antimonwasserstoffs stattfand, daß also der Spiegel durch den Sauerstoff vollständig »vergiftet« war. Später setzte dann die Reaktion mit allmählich gesteigerter Geschwindigkeit ein. Wir beobachteten sogar schließlich etwas höhere V-Werte, als sie sonst bei gleichen Konzentrationen an einfachen Antimonspiegeln von uns gefunden worden waren.

Die Tabellen 16 und 17 geben die Resultate wieder.

»Vergiftung« des Antimonspiegels durch Sauerstoff.

Tabelle 16. (Temperatur 25 °)

t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
0	78.56	1.000		8 <sup>10</sup>	88.00	0.778	
1	78.56	1.000	0	9	90.15	0.726	0.082
2	78.56	1.000	0	10	92.50	0.670	0.080
3	78.56	1.000	0	13 <sup>15</sup>	99.29	0.507	0.086
4	78.56	1.000	0	26	114.96	0.118	
5	79.00	0.987	0.013	28 <sup>10</sup>	116.16	0.090	0.124
6	81.86	0.923	0.068	30	117.22	0.065	0.178
7	85.04	0.848	0.085 0.074	32	118.01	0.046	0.172

Tabelle 17. (Temperatur 25°.)

t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
0	77.95	1.000	0	7	84.91	0.835	0.086
1	77.96	1.000	0	8	87.79	0.766	0.086
2	77.94	1.000	0.006	9	90.43	0.703	0.093
3	78.20	0.994	0.014	10	93.01	0.640	0.092
4	78.79	0.980	0.032	11	95.33	0.584	0.088
5	80.10	0.949	0.053	12	97.35	0.535	0.089
6	82.15	0.901	0.076	13	99.22	0.489	

Besonders deutlich kommt der Verlauf der Zersetzung in Fig. 5 zum Ausdruck, in der die Werte der Tabellen 16 und 17 graphisch dargestellt sind.

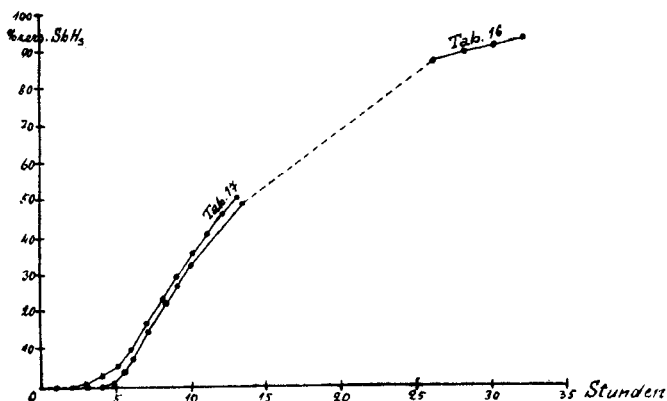


Fig. 5.

Bei den letzten beiden Versuchen war, wie erwähnt, noch Antimonwasserstoff im Zersetzungskolben, als wir die Luft Zutreten ließen. Um zu entscheiden, ob die Antimonspiegel auch nach völliger Entfernung des Antimonwasserstoffes durch Sauerstoff vergiftet würden, stellten wir eine Reihe weiterer Versuche an. Wir evakuierten einen Kolben, in welchem sich Antimonwasserstoff zersetzte, vollständig, füllten mit Luft, pumpten sie wieder aus und maßen danach die katalytische Wirksamkeit des Spiegels. Sie hatte genau denselben Wert wie vor der Behandlung mit Sauerstoff. Selbst wenn wir nach Entfernung des Antimonwasserstoffes den Antimonspiegel bei 150° längere Zeit mit Luft in Berührung ließen, verlor er nichts von seiner Wirkung.

Weil die Vergiftung des Antimonspiegels durch Sauerstoff, nicht aber durch ein indifferentes Gas wie Wasserstoff erfolgte, erscheint es selbstverständlich, daß sie durch eine Oxydationswirkung zu erklären ist. Ein metallischer Antimonspiegel ist nicht so leicht zu oxydieren, wie die zuletzt besprochenen Versuche zeigen. Es bleibt also nur die Annahme, daß die Vergiftung auf Oxydation des Antimonwasserstoffes selbst oder eines bei seinem Zerfall entstehenden Zwischenproduktes zurückzuführen ist. Durch Bildung einer — natürlich äußerst dünnen — Oxydschicht wird die Berührung zwischen Antimonwasserstoff und Antimon verhindert. Größere Schwierigkeiten macht die Erklärung der Tatsache, daß der »vergiftete« Spiegel sich so außerordentlich schnell wieder »erholt«. Wie aus der graphischen Darstellung (Fig 5) hervorgeht, dauert es nur etwa 2 Stunden von dem Augenblicke an, in welchem überhaupt wieder eine Zersetzung zu beobachten ist, bis die Wirksamkeit annähernd normal hohe Werte angenommen hat und die Zerfallskurve ihre gewöhnliche konvexe Form zeigt. Der vergiftete Spiegel wirkt also keineswegs etwa nur wie ein Glasgefäß mit rauher Oberfläche (vergl. die Arbeit von Stock und Guttman, diese Berichte **37**, 901 [1904]). Man hat hier vielmehr den Eindruck, daß es sich um eine auf der ganzen Gefäßoberfläche ziemlich gleichmäßig erfolgende Entfernung des störenden Mittels handelt. Es ist vielleicht die reduzierende Wirkung des Antimonwasserstoffes, die hierbei eine Rolle spielt und die katalysierende Antimonfläche wieder herstellt. Dabei müßte etwas Wasser entstehen. Dieser Schluß ließ uns vermuten, daß die höheren V-Werte, welche wir an »erhaltenen« Spiegeln bekamen, auf Anwesenheit von Wasserdampf zurückzuführen seien. Stock und Guttman hatten ja gefunden, daß Antimonwasserstoff in reinen Glasgefäßen bei Gegenwart von Feuchtigkeit besonders schnell zerfällt. Wir stellten daher folgenden Versuch an: In einem Zersetzungskolben wurde ein Antimonspiegel wie gewöhnlich erzeugt. Die Wirksamkeit dieses Spiegels war uns aus früheren Messungen genau bekannt. Er zersetzte Antimonwasserstoff von Atmosphärendruck mit der Anfangsgeschwindigkeit von etwa 0.04. Nach dem Evakuieren ließen wir zunächst luftfreien Wasserdampf bis zu einem Druck von 5 mm und dann erst Antimonwasserstoff bis auf Atmosphärendruck ein. Wir fanden  $V_0 = 0.038$ . Die Gegenwart von Wasserdampf äußerte also keinen merklichen Einfluß. Jedenfalls ist daher die Beschleunigung der Zersetzung nach Erholung eines vergifteten Spiegels nicht durch Anwesenheit von Wasserdampf zu erklären. Sie würde aber verständlich, wenn man annimmt, das die Oberfläche des Katalysators bei der Oxydation und Reduktion eine Änderung erfährt.



Wie schon gesagt wurde, konnte bei der Vergiftung entweder Antimonwasserstoff selbst oder ein Zwischenprodukt oxydiert werden. Antimonwasserstoff reagiert ja mit Sauerstoff und Luft bereits bei gewöhnlicher Temperatur <sup>1)</sup>. Die Einwirkung vollzieht sich freilich nicht so schnell, daß sie eine ungezwungene Erklärung für die Vergiftung des Spiegels bei unseren Versuchen liefert <sup>2)</sup>.

War es ein bei der Antimonwasserstoffzersetzung vorübergehend auftretendes Zwischenprodukt, welches durch Sauerstoff oxydiert wurde, so konnte es nur ein sehr unbeständiger Körper sein. Denn unseren oben besprochenen Versuchen zufolge genügte die zum Evakuieren des Gefäßes erforderliche Zeit, um ihn wieder verschwinden zu lassen. Wir vermuteten, daß das Antimon vielleicht nicht gleich als Metall, sondern in einer anderen oxydierbaren Form zur Abscheidung gelangte. Es sind ja drei Modifikationen des Antimons bekannt <sup>3)</sup>. Schwarzes, wahrscheinlich amorphes Antimon bildet sich immer zunächst, wenn Antimondämpfe schnell abgekühlt werden <sup>4)</sup>. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur labil; in Berührung mit metallischem wandelt es sich in dieses um. Nach Stock und Siebert zeigt das schwarze Antimon eine größere Oxydationsfähigkeit als das metallische. Die Annahme lag unter diesen Umständen nahe, daß bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffes zunächst schwarzes Antimon entsteht, welches dann erst in metallisches übergeht. Mochte diese Umwandlung auch noch so schnell verlaufen, die jeweils vorhandene Schicht von schwarzem Antimon also noch so dünn sein, so konnte sie doch die Vergiftung des Antimonspiegels bei Gegenwart von unzersetztem Antimonwasserstoff erklären. Ob eine solche Annahme der Wahrheit entsprach, ließ sich experimentell prüfen. Wir erzeugten nach dem von Stock und Siebert angegebenen Verfahren Spiegel von schwarzem Antimon und untersuchten deren Verhalten gegenüber Sauerstoff und Antimonwasserstoff. Dazu gaben wir dem Zersetzungsgefäß in Anlehnung an den von Stock und Siebert benutzten Apparat eine etwas andere Form (Fig. 6).

<sup>1)</sup> Stock und Guttman, diese Berichte **37**, 890 [1904].

<sup>2)</sup> Allerdings liegen hier die Verhältnisse anders als bei den Versuchen von Stock und Guttman, die in reinen Glasgefäßen ausgeführt wurden. Man kann eine stärkere Adsorption und dadurch bedingte größere Reaktionsfähigkeit des Antimonwasserstoffes an der Antimonschicht annehmen.

<sup>3)</sup> Stock und Siebert, diese Berichte **38**, 3837 [1905].

<sup>4)</sup> Höchst wahrscheinlich ist das erste Kondensationsprodukt sogar gelbes Antimon, das wegen seiner Unbeständigkeit nur der Beobachtung entgeht (vergl. die entsprechenden Verhältnisse beim Arsen, dessen gelbe Form haltbarer ist).

Der Kolben *A* war eiförmig gestaltet und setzte sich nach oben in ein längeres Rohr von 5 mm lichter Weite fort, welches am Ende den Schliff *B* und an der Seite das Capillarrohr trug.

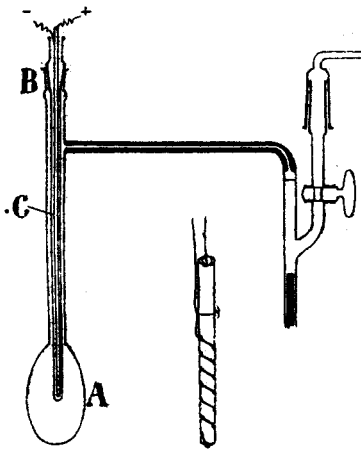


Fig. 6.

Der Teil des Apparates, welcher sich am anderen Ende des Capillarrohres befand, entsprach ganz und gar dem früher benutzten (siehe Fig. 2). Im Schliff *B* war das innere, unten geschlossene Heizrohr *C* von 4 mm äußerem Durchmesser eingesetzt. Sein unteres Stück konnte durch eine elektrische Heizvorrichtung, deren Ende in Figur 6 noch einmal in natürlicher Größe wiedergegeben ist, erwärmt werden. Diese Heizvorrichtung wurde durch einen 0,15 mm starken Platindraht gebildet, der auf ein dünnes Porzellanrohr spiralförmig aufgewickelt war. Die Anordnung ist aus der Zeichnung ersichtlich.

Der Kolben *A* wurde evakuiert, Antimonwasserstoff bis zu 15 cm Druck eingelassen und das untere Ende von *C* soweit erwärmt, daß es sich mit einer Schicht Antimon überzog. Dann wurde wieder evakuiert, der Kolben *A* in flüssige Luft getaucht und das auf dem Innenrohr abgeschiedene Antimon so hoch erhitzt, daß es langsam an die Wandung von *A* sublimierte. Es entstand in 1 bis 2 Stunden ein gleichmäßiger Spiegel von schwarzem Antimon. Nach dem Abstellen des Heizstromes blieb der Kolben noch etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde in der flüssigen Luft gekühlt, die dann entfernt wurde. Sobald das Gefäß Zimmertemperatur-angenommen hatte, ließen wir Luft einströmen, evakuierten nach längerer Zeit wieder, füllten mit Antimonwasserstoff und maßen die Zersetzungsgeschwindigkeit. Bei einem zweiten Versuche ließen wir die Luft in den Kolben ein, während er noch in flüssiger Luft gekühlt war.

In beiden Fällen war durchaus nichts von einer „Vergiftung“ zu bemerken. Der Zerfall des Antimonwasserstoffes setzte sofort mit großer Regelmäßigkeit ein. Es ging aus diesen Versuchen hervor, daß auch die schwarze Modifikation des Antimons zersetzend auf den Antimonwasserstoff einwirkt, daß aber eine Vergiftung, d. h. Oxydation durch Luft, nicht erfolgt. Wir möchten bei der Benutzung der schwarzen Antimonspiegel eine neue, sehr merkwürdige Beobachtung, durch welche die Annahme, daß bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffes die schwarze Antimonmodifikation als faßbares Produkt aufträte, hinfällig wurde: sogleich nach dem Einfüllen des Antimonwasserstoffes begann sich der Spiegel von schwarzem Antimon in metallisches umzuwandeln. Es erschienen zunächst überall kleine, runde, metallisch aussehende Flecke, die sich zusehends vergrößerten

und ineinander wuchsen, bis nach einigen Minuten der ganze Spiegel das Aussehen eines gewöhnlichen metallischen hatte. An den Stellen, wo der schwarze Antimonspiegel sehr dünn, mit rauchbrauner Farbe durchsichtig gewesen war, vollzog sich die Umwandlung langsamer als an den dickeren Partien. Sie war hier im durchfallenden Lichte sehr gut zu beobachten, denn beim Übergang in Metall verwandelte sich die bräunliche Farbe in ein schönes Blau. Die allerdünnsten Stellen des schwarzen Spiegels, an denen der Beschlag gerade noch zu erkennen war, blieben monatelang unverändert<sup>1)</sup>. Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung dürfte schwer zu geben sein.

Von der Verwandlung des schwarzen in metallisches Antimon werden wir im nächsten Abschnitt noch ausführlicher zu sprechen haben; hier sei noch einmal zusammengefaßt, was wir über die Beeinflussung der Antimonwasserstoffzersetzung durch Sauerstoff ermitteln konnten:

1. Der Antimonspiegel wird durch Sauerstoff »vergiftet«, wenn sich im Zersetzungsgefäß noch Antimonwasserstoff befindet. Wird dieser vollständig entfernt, so findet keine Einwirkung statt.

2. Ein »vergifteter« Antimonspiegel bleibt in Berührung mit reinem Antimonwasserstoff eine Zeitlang unwirksam und »erholt sich« dann außerordentlich schnell.

3. Die etwas größere Wirksamkeit des »erholten« gegenüber dem gewöhnlichen Antimonspiegel ist nicht auf die Gegenwart von gleichzeitig gebildetem Wasserdampf zurückzuführen.

4. Schwarzes Antimon leitet die Zersetzung des Antimonwasserstoffes gleichfalls ein, wobei es sich in metallisches verwandelt. Eine »Vergiftung« des schwarzen Antimons durch Sauerstoff findet nicht statt.

5. Sonach geht es nicht an, das Verhalten des bei der Antimonwasserstoffzersetzung gebildeten Antimonspiegels auf primäre Abscheidung von schwarzem Antimon zurückzuführen.

#### Die Wirksamkeit verschiedener Arten von Antimonspiegeln.

Bei den zuletzt beschriebenen Versuchen mit schwarzen Antimonspiegeln, deren Daten wir bisher noch nicht wiedergegeben haben, fanden wir auffallend hohe Werte für die Geschwindigkeit, mit welcher der Zerfall des Antimonwasserstoffes einsetzte.  $V_0$  lag bei den einzelnen Versuchen zwischen 0.10 und 0.14, während es bei allen früheren Beobachtungen zwischen 0.04 und 0.06 geschwankt hatte. Teilweise

<sup>1)</sup> Dann verschwanden sie allmählich, wohl da sie verdampften.

ließ sich das daraus erklären, daß der Kolben, der zu den Versuchen mit schwarzem Antimon diente, keine Kugel war, wie sonst, sondern ovale Gestalt, also im Verhältnis zu seinem Inhalt eine größere Oberfläche hatte; diese wurde auch dadurch noch etwas vermehrt, daß sich das Innenrohr *C* (Fig. 6) ebenfalls zum Teil mit Antimon überzog. Dennoch erschien uns die Differenz der *V*-Werte zu bedeutend, als daß sie allein dadurch hätte erklärt werden können. Wir stellten daher in demselben Gefäß einen Versuch in der alten Weise an, d. h. erzeugten den Antimonspiegel durch Erhitzen von Antimonwasserstoff. Es ergab sich für  $V_0$  der Wert 0.07; es bestand also wirklich ein bedeutender Unterschied in der Wirksamkeit des »gewöhnlichen« und des »schwarzen« Spiegels im selben Gefäße, ein Unterschied, der um so merkwürdiger erschien, als der schwarze Spiegel auch innen vollständig glatt und spiegelnd, der gewöhnliche aber durch zahlreiche Krystalle rauh aussah. Der letztere hatte also anscheinend eine größere Oberfläche, so daß man bei ihm auch die größere Wirksamkeit hätte erwarten sollen. Offenbar waren die Beziehungen zwischen Art des Antimonspiegels und seiner Wirksamkeit nicht so einfach, wie wir es bisher stets angenommen hatten; denn über die chemische Identität des metallischen Antimons im gewöhnlichen und im umgewandelten schwarzen Antimonspiegel konnten wohl keine Zweifel bestehen.

Zur Klarstellung des Zusammenhanges zwischen Art des Spiegels und seiner Wirkung unternahmen wir in dem durch Fig. 6 wiedergegebenen Apparate zahlreiche Versuche mit Spiegeln, welche auf möglichst verschiedene Weise erzeugt waren. Wir maßen für einen jeden Antimonspiegel die Geschwindigkeit, mit der er Antimonwasserstoff von etwa Atmosphärendruck bei 25° zersetzte, und untersuchten außerdem sein Aussehen und seine Oberflächenbeschaffenheit unter dem Mikroskope bei 70- bis 350-facher Vergrößerung. Hierzu dienten Kolben, die nach Beendigung des Versuches zerschlagen wurden, während wir die quantitativen Versuche sämtlich in demselben Zersetzungsgefäß ausführten. Wir begannen diesen Teil unserer Arbeit damit, daß wir mikroskopisch beobachteten, in welcher Weise die Zersetzung des Antimonwasserstoffes an reinen Glasflächen erfolgte. Diese Untersuchung bot dadurch Vorteile vor derjenigen von Antimonspiegeln, daß wir unter dem Mikroskop auch im durchfallenden Licht und daher bei stärkerer Vergrößerung beobachten konnten, weil die Antimonabscheidung an reinen Glasgefäßen in nichtkontinuierlicher Schicht stattfindet. Wir haben eine Anzahl besonders charakteristischer Bilder photographiert (vergl. Tafel I und II zwischen S. 564 und 565).

In einem sorgfältig gereinigten Glasgefäße scheidet sich das Antimon, — zunächst langsam — in Form lauter einzelner kleiner Krystalle ab. Fig. 1, Tafel I, ist das etwa 800-fach vergrößerte Bild eines solchen Antimonbeschlages. Es lassen sich deutlich die einzelnen, augenscheinlich rhomboedrischen Antimonkrystalle erkennen. Sie zeigen in ihrer Anordnung vielfach eine gewisse Regelmäßigkeit, reihenförmige Lagerung und dergl.. Das ist vermutlich auf minimale Unregelmäßigkeiten, vielleicht Verunreinigungen, der Glasoberfläche zurückzuführen. Entsprechende Erscheinungen sind ja immer bei Kondensationen von Flüssigkeiten oder festen Substanzen zu beobachten. Überhaupt hat die Abscheidung des Antimons aus dem Antimonwasserstoff die allergrößte Ähnlichkeit mit der Kondensation eines Dampfes an einer kalten Fläche. Es erweckt vollkommen den Anschein, als wenn sich das Antimon aus übersättigtem Antimondampf niederschlägt. Zeigt die Glasoberfläche etwas größere Unregelmäßigkeiten, so nimmt die Antimonabscheidung Gestalten an, wie sie in Tafel I, Fig. 2 (Vergrößerung 70-fach) wiedergegeben sind. Es hat hier doppelte Ringbildung um ein größeres Antimonstück herum stattgefunden, das unmittelbar von einer fast ganz antimonfreien Zone umgeben ist. Auch dies ist dasselbe Bild, das man bei der Kondensation anderer Stoffe, z. B. Schwefel<sup>1)</sup>, beobachtet. Die Tension größerer Antimonstücke ist geringer als die der kleinen, und es findet daher Aufsaugung des Antimons in ihrer Nähe statt. Um die Analogie recht deutlich zu machen, geben wir in Tafel I, Fig. 3 (Vergrößerung 150-fach) die Erscheinung bei der Kondensation von Schwefeldämpfen wieder. Der Schwefel hat sich zum grossen Teile in Form feiner Tröpfchen niedergeschlagen. Überall wo ein größerer Tropfen entstanden ist, hat er sich mit einem kleinen schwefelfreien Hofe umgeben. Auch hier sind die Tröpfchen vielfach reihenweise angeordnet, was wohl sicher auf Verunreinigung des Glasplättchens zurückzuführen ist, an dem die Krystallisation erfolgte<sup>2)</sup>. Ein Teil des Schwefels hat bereits Krystallform angenommen: an diesen Stellen sind die benachbarten Tröpfchen auf große Entfernungen hin aufgesaugt worden, weil der Unterschied in der Tension des unterkühlten flüssigen und des krystallisierten Schwefels sehr bedeutend ist.

Tafel I, Fig. 4 (Vergrößerung 120-fach) wurde in einem Glasgefäße erhalten, von dem ein Teil durch Erwärmen mit einem zusammenhängenden Antimonspiegel überzogen war. Das Bild gibt diejenige Stelle nach der Zersetzung des Antimonwasserstoffes wieder, an welcher vorher die Grenze zwischen Spiegel und reiner Glasfläche gewesen war. Die Antimonabscheidung wird nach dem Spiegel zu immer dichter; sicherlich hatten sich bei der Her-

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie 1900, 265. Wie Hr. Prof. van't Hoff mitteilte, hat auch er diese Ringbildung bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffes bereits mit bloßem Auge beobachtet, und wir begegneten ihr ebenfalls gelegentlich, als wir Antimon im Vakuum sublimierten.

<sup>2)</sup> Es sei hier daran erinnert, daß die Anordnung der Wassertropfchen, die sich beim Behauchen einer kalten, zuvor geputzten Glasscheibe niederschlagen, deutlich die Streichlinien erkennen läßt.

stellung des Spiegels schon Antimonkeime in ähnlicher Verteilung abgesetzt, da die Erwärmungszone ja selbstverständlich nicht völlig scharf begrenzt werden konnte. Die anfangs vorhandenen winzigen Antimonkeime sind dann weiter »entwickelt« worden.

Auf diese »Entwicklung« einmal vorhandener Antimonkeime hatten schon Stock und Guttman hingewiesen. Wir haben sie eingehender ebenfalls unter Zuhilfenahme des Mikroskopes studiert. Eine Reihe photographischer Aufnahmen einer derartigen »Entwicklung« ist in Tafel II, Fig. 1 bis 12 (Vergrößerung 100-fach) wiedergegeben. Diese Aufnahmen sind folgendermaßen zustande gekommen:

Die obere Öffnung eines flachen, linsenförmigen Gefäßes (Fig. 7 stellt es im Durchschnit dar) war durch ein aufge kittetes Deckgläschen verschlossen. Das Gefäß wurde durch das seitliche Ansatzrohr evakuiert und mit Antimonwasserstoff von 10 cm Druck<sup>1)</sup> gefüllt. Auf die Innenseite des Deckgläschens war vor dem Aufkitten ein kleines Antimonstückchen gebracht worden (siehe Tafel II, Fig. 1). Wir hatten erwartet, daß von ihm aus die Zersetzung bald weiter vorschreiten würde. Als das aber im Verlaufe von 6 Stunden nicht merklich geschehen war, riefen wir ein neues Zersetzungszen trum hervor, indem wir die Spitze einer erhitzten Nadel in geringer Entfernung von dem Antimonstückchen auf das Deckglas aufsetzten. Fig. 2—12 zeigen, in welcher Weise sich nun der Zerfall des Antimonwasserstoffes abspielte, und zwar wurden die einzelnen Aufnahmen in folgenden Zwischenräumen gemacht:



Fig. 7.

Fig. 2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
nach 1	3	6	8	10	12	14	18	26	36	56

Bei den Aufnahmen 8—12 ist das Objekt verschoben, um die Ringbildung um das Antimonstück herum deutlich zu zeigen. Den Bildern ist wenig hinzuzufügen. Sie lassen die Entwicklung anfangs unsichtbarer Antimonkeime aufs deutlichste erkennen. Bemerkenswert ist die Langsamkeit, mit der sich einmal in der Antimonschicht entstandene Löcher schließen. Sie stellt, wie man vielfach an den Aufnahmen beobachten kann, außer jedem Verhältnis zu der Geschwindigkeit, mit der die Grenze der Antimonschicht sonst vorrückt. Auf diesen Umstand ist es auch zurückzuführen, daß zunächst kein Fortwachsen eines Antimonspiegels auf der Glasfläche von dem großen Antimonstücke aus erfolgte. Wie sich deutlich durch Beobachtung dieses Stückes bei stark seitlich auffallendem Lichte erkennen ließ, lag es nur mit der Mitte seiner unteren Fläche am Glase auf. Auch in dem engen Zwischenraum rings um diese Berührungsstelle herum erfolgte die Antimonabscheidung äußerst langsam. Erst nach 18 Stunden (Tafel II, Fig. 9) hatte sich, wie im auffallenden Lichte zu sehen war, der Zwischenraum mit Antimon gefüllt, und von nun an erfolgte auch ein schnelleres Anwachsen (Fig. 10—12). Um das große Antimonstück herum blieb das Glas fast ganz frei.

<sup>1)</sup> Wir füllten bei so stark vermindertem Druck, um die Menge des ab geschiedenen Antimons zu verringern.

Es folge nun die Beschreibung unserer Versuche mit zusammenhängenden Antimonspiegeln, die in dem oben beschriebenen Apparate (Fig. 6<sup>1</sup>) vorgenommen wurden. Wir verglichen in der besprochenen Weise folgende drei Arten von Antimonspiegeln:

1. den gewöhnlichen, durch Erhitzen von Antimonwasserstoff erhaltenen Metallspiegel.

2. den durch Sublimation von Antimon im Vakuum unter Kühlung mit flüssiger Luft dargestellten schwarzen Antimonspiegel.

3. den metallischen Antimonspiegel, der entsteht, wenn man Antimon wie bei 2 im Vakuum sublimiert, das äußere Gefäß aber nicht mit flüssiger Luft kühlt, sondern auf etwa 70° erwärmt.

### 1. Der »gewöhnliche« metallische Spiegel.

Diese Beobachtungen bieten nichts prinzipiell Neues: sie sind eine Wiederholung der früheren einfachen Zersetzungsversuche (s. Tab. I). Wir mußten sie anstellen, um die Wirksamkeit des gewöhnlichen Spiegels in dem benutzten Gefäß zu ermitteln. In dem mit dem ersten durch Wärme erzeugten Spiegel ausgekleideten Kolben wurden nacheinander drei Füllungen mit Antimonwasserstoff vorgenommen und jedesmal die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt.

Tabelle 18. (Temperatur 25°).

	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> kor.	V
A.	0	75.60	1.000	
Erste Füllung	1	77.20	0.961	0.040
	2	78.60	0.927	0.036
	3	80.01	0.892	0.038
	∞	115.28	0	—
	Nach 24 Stunden wurde evakuiert und neu gefüllt.			
	0	73.75	1.000	
B.	1	75.66	0.952	0.049
	2	77.66	0.902	0.054
	3	79.66	0.851	0.058
	∞	112.41	0	—
	Nach 24 Stunden wurde evakuiert und noch einmal neu gefüllt.			
	0	74.71	1.000	
C.	1	77.55	0.930	0.073
	2	80.27	0.862	0.076
	3	82.84	0.798	0.077
	4	85.32	0.736	0.081
	∞	113.90	0	—

Bei den drei Füllungen ergab sich auch hier wieder ein starkes Ansteigern der V<sub>0</sub>-Werte. Nach den früheren Erfahrungen konnten wir annehmen, daß ein vierter Antimonspiegel die Wirksamkeit nicht erheblich geändert haben würde.

<sup>1</sup>) Gefäß A hatte wieder wie früher Kugelform.

Unter dem Mikroskop zeigte die Innenseite des Spiegels das uns bekannte Aussehen; sie bestand aus unregelmäßigen Antimonkrystallen von sehr verschiedener, teilweise recht beträchtlicher Größe. Tafel I, Fig. 5 (Vergrößerung 200-fach) gibt das mikroskopische Bild im auffallenden Lichte wieder. Die stark spiegelnden Krystallflächen sind in der Aufnahme trotz Verwendung von Isolierplatten durch Lichthöfe entstellt.

## 2. Der »schwarze« Antimonspiegel.

Wir müssen hier nachtragen, daß die Darstellung der schwarzen Spiegel durch Sublimieren im Vakuum unter Kühlung mit flüssiger Luft nicht immer glatt verlief. In der Mehrzahl unserer Versuche wandelte sich der zunächst entstandene, offenbar schwarze Spiegel in wenigen Minuten in metallisches Antimon um, sobald er auf Zimmertemperatur erwärmt wurde. Man konnte nicht entscheiden, ob diese freiwillige Umwandlung darauf zurückzuführen war, daß bei lange fortgesetzter Sublimation die Kühlung durch die Glaswand und die Antimonschicht hindurch weniger wirksam wurde und sich infolgedessen der Antimondampf innen als Metall niederschlug, oder ob vielleicht Teilchen metallischen Antimons vom Heizrohre aus verstäubten und beim Erwärmen die Umwandlung des schwarzen Spiegels einleiteten. Daß die Ursache nicht etwa in Antimonkeimen zu suchen war, welche von der vorhergehenden Füllung mit Antimonwasserstoff am Zersetzungskolben zurückblieben, zeigte uns ein Versuch, bei dem wir nach Erzeugung des Antimonbeschlages auf *C* (Fig. 6) und vollständigem Evakuieren das Gefäß *A* einige Stunden lang auf 400° erhitzen und gleichzeitig das Innenrohr *C* durch fließendes Wasser kühlen. Wären wirklich noch Antimonteilchen auf *A* vorhanden gewesen, so mußten sie unter diesen Umständen mit Sicherheit an das Innenrohr *C* sublimieren. Aber auch bei diesem Versuch verwandelte sich der schwarze Spiegel beim Erwärmen ohne äußere Veranlassung in metallisches Antimon. Das Bild dieses Überganges war in allen Fällen das gleiche, als wenn man Antimonwasserstoff in ein Gefäß mit schwarz gebliebenem Spiegel einfüllte. Es bildeten sich metallische Flecke, die im Verlauf weniger Minuten ineinanderflossen. Trotz der großen Volumkontraktion, von der die Verwandlung von schwarzem in metallisches Antimon begleitet ist — sie beträgt ungefähr 25 %<sup>1)</sup> —, blieb der Spiegel zusammenhängend, wenn er dünn war. Wie starke Spannungen aber auftraten, erkannte man, wenn sich ein etwas dickerer Spiegel von schwarzem Antimon umwandelte. Die metallische Antimonschicht riß sich dann plötzlich mit großer Heftigkeit von der Kolbenwandung los, indem sie in lauter kleine, sich einrollende Fetzen zerfiel. Für die quantitativen Versuche durfte daher der schwarze Antimonspiegel nicht zu stark gemacht werden. Es bestand, wie noch einmal

<sup>1)</sup> Vergl. Stock und Siebert, diese Berichte **38**, 3938 [1905].



betont sei, kein Unterschied in der Wirksamkeit des schwarz gebliebenen und des von selbst metallisch gewordenen Spiegels: auch ein zunächst schwarz gebliebener Spiegel, den wir durch Erwärmen auf 200° in metallisches Antimon umgewandelt hatten, verhielt sich ebenso.

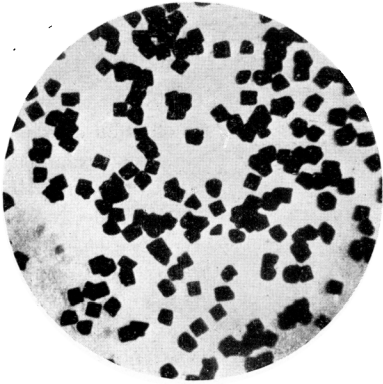
Eine ganze Reihe von Versuchen bewies, wie wir schon oben erwähnten, daß die Wirksamkeit der »schwarzen« Spiegel viel höher war als die der ersten gewöhnlichen Spiegel. Sie entsprach etwa der Wirkung eines durch Übereinanderlagerung von vier Antimonschichten »konstant« gewordenen gewöhnlichen Metallspiegels. Der Gang der Antimonwasserstoffzersetzung aber an den schwarzen Spiegeln war ein anderer als bei Anwendung der gewöhnlichen Spiegel. Die Zerfallsgeschwindigkeit stieg nämlich anfangs etwas stärker, später aber bedeutend schwächer an als früher. Die Kurve der  $\lambda$ -Werte hatte daher ein ganz anderes Aussehen als bei den Versuchen an einem »konstanten« gewöhnlichen Spiegel (vergl. Fig. 4). Sie entfernte sich sehr stark von der durch die Gleichung  $\lambda = \frac{1}{C_1}$  wiedergegebenen Linie und näherte sich vielmehr einer Geraden. Wir untersuchten daher, welche Änderung der schwarze Spiegel in seiner Wirksamkeit erfuhr, wenn sich Antimonwasserstoff an ihm zersetzte, und benutzten dazu das schon früher verwandte Mittel, d. h. füllten neuen, reinen Antimonwasserstoff ein und bestimmten  $V_0$ . Hier folgen die Resultate:

Tabelle 19. (Temperatur 25°.)

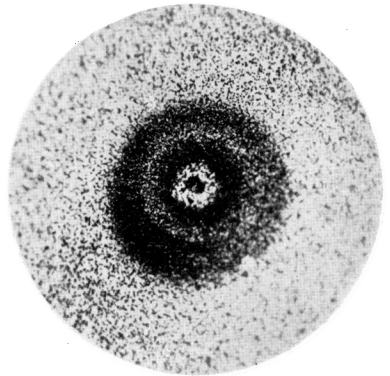
	t	p <sub>t</sub>	C <sub>t</sub> korr.	V
A. Umge- wandelter schwarzer Spiegel	0	80.14	1.000	— <sup>1)</sup>
	1	82.67	0.942	0.076
	1.25	83.44	0.924	0.082
	2	85.83	0.869	0.090
	3	89.05	0.795	0.087
	4	91.90	0.728	0.090
	5	94.57	0.665	0.096
	6	97.16	0.605	—
	$\infty$	122.31	0	—
Nach 24 Stunden wurde evakuiert und neu gefüllt.				
B.	0	75.88	1.000	0.064
	1	78.44	0.938	0.067
	2	80.91	0.877	0.075
	3	83.51	0.814	0.082
	4	86.09	0.750	—
	$\infty$	115.71	0	—
Nach 24 Stunden wurde evakuiert und noch einmal neu gefüllt.				
C.	0	72.51	1.000	0.085
	1	75.68	0.919	0.096
	2	78.97	0.834	0.097
	3	81.96	0.757	—
	$\infty$	110.49	0	—

<sup>1)</sup> Der V-Wert wurde nicht bestimmt, weil die Thermostatentemperatur auf 24.5° gesunken war.

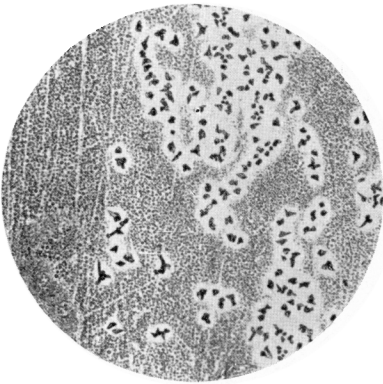
Tafel I.



1.



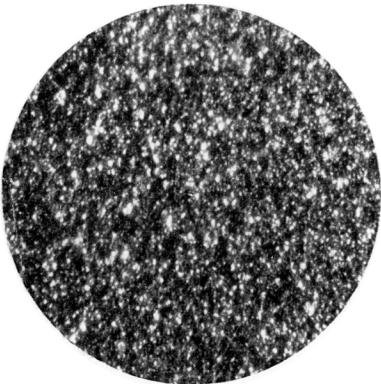
2.



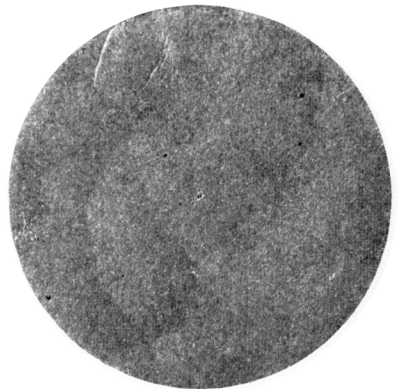
3.



4.

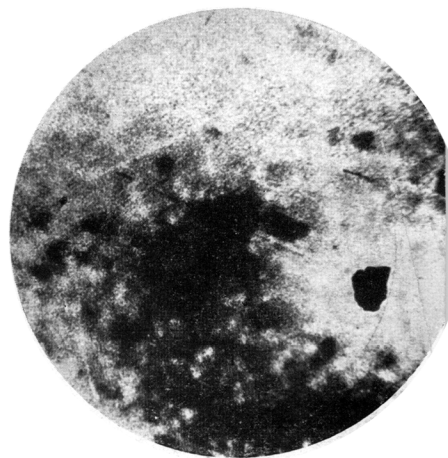
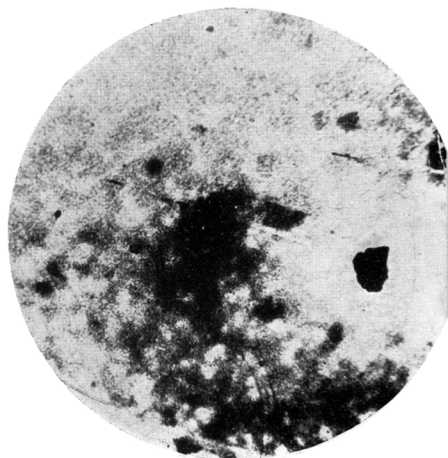
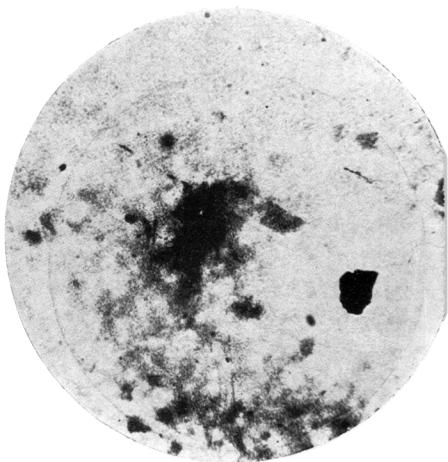
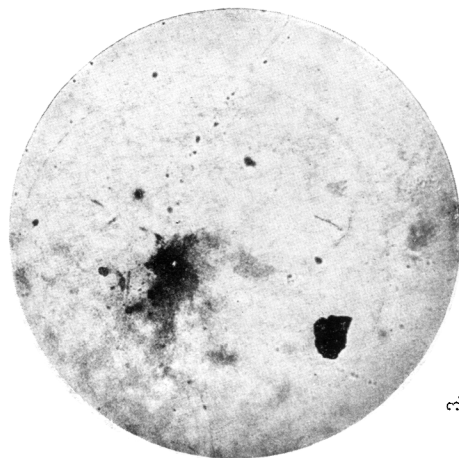
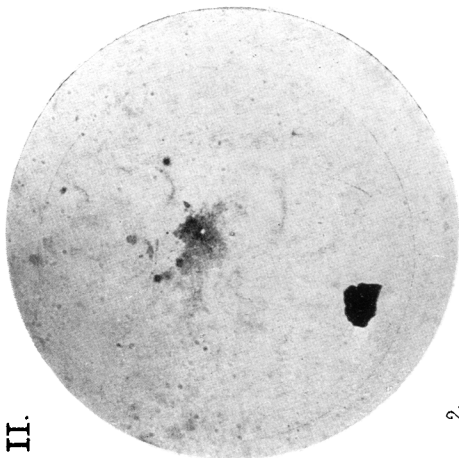
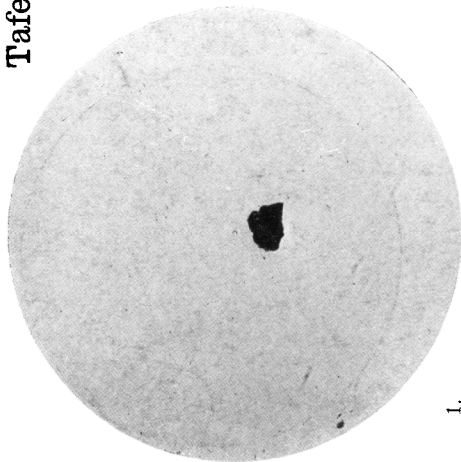


5.



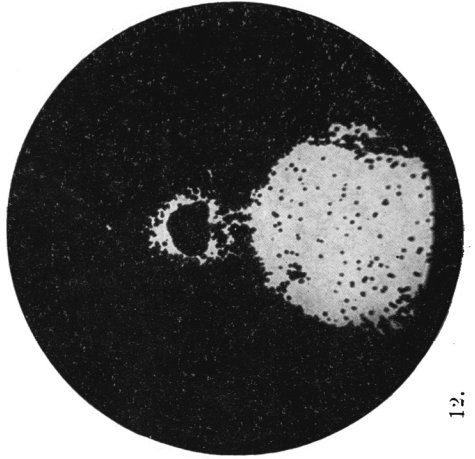
6.

Tafel II.

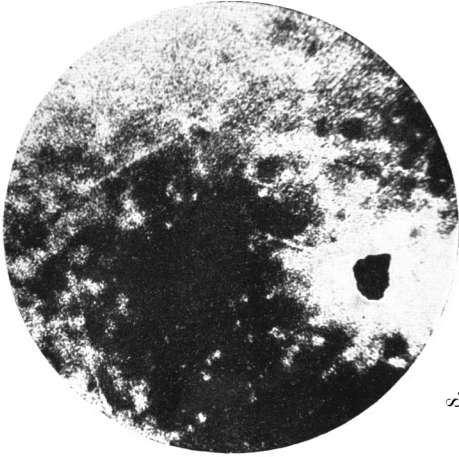




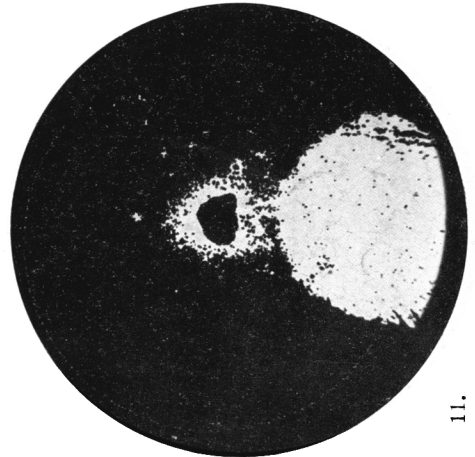
9.



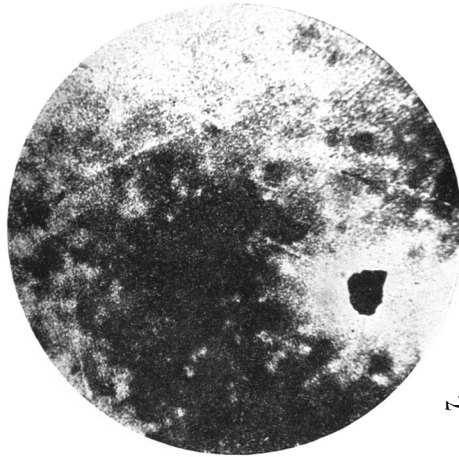
12.



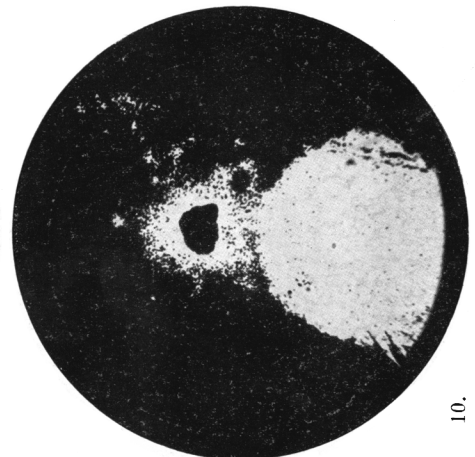
8.



11.



7.



10.

Auch hier hat der umgewandelte schwarze Spiegel zunächst eine höhere Wirksamkeit als der gewöhnliche, bei dem  $V_0$  etwa 0.04 gewesen wäre (s. Tab. 18). Es ist aber sehr bemerkenswert, daß  $V_0$  in Versuch B (Tab. 19) kleiner ist als in A. Der schwarze Spiegel hat also dadurch, daß sich Antimon an ihm niederschlug, an Wirksamkeit eingebüßt. Der Unterschied ist in Wirklichkeit noch erheblich größer, als es nach den angeführten Zahlen erscheint, weil sich bei diesem Versuche der Spiegel vom Kolben aus über das ange-setzte Rohr bis zum Schloß B (Fig. 6) ausgedehnt und dadurch seine Oberfläche stark vergrößert hatte. Die bei der zweiten Antimonwasserstofffüllung verminderte Wirksamkeit des Spiegels nahm bei der dritten Füllung (Tab. 19, C) wieder zu. Für die Beurteilung des wahren Ganges der Antimonwasserstoffzersetzung können also Versuche mit schwarzen Spiegeln wegen deren Veränderlichkeit nicht in Betracht kommen.

Nach Beendigung des Versuches C zerschlugen wir den Kolben, um das Aussehen der inneren Fläche des Spiegels zu prüfen. Die frühere glatte Oberfläche war vollständig verschwunden; unter dem Mikroskop zeigten sich ziemlich große, sehr regelmäßig angeordnete Krystalle, die dem Spiegel bei unbewaffnetem Auge ein samtartiges Aussehen gaben.

Umgewandelte schwarze Antimonspiegel<sup>1)</sup> sahen, so lange noch kein Antimonwasserstoff an ihnen zerfallen war, auch auf der Innenseite sogar unter dem Mikroskop bei mäßiger Vergrößerung vollständig glatt und spiegelnd aus. Erst bei sehr starken, mehrhundertfachen Vergrößerungen ließen im seitlich auffallenden Licht bemerkbare, winzige Lichtpünktchen erkennen, daß auch die durch Umwandlung aus schwarzem Antimon entstandenen Metallspiegel wahrscheinlich aus lauter Kryställchen zusammengesetzt sind. Mehr Aufklärung über die wahre Struktur der schwarzen Spiegel, als sie die — im auffallenden Lichte recht mangelhafte, im durchfallenden nicht mögliche — Beobachtung im Mikroskop gab, konnten wir von der Veränderung der Spiegel durch Zersetzung geringer Mengen Antimonwasserstoff an ihnen erwarten. Hierbei werden ja nach unseren früheren Beobachtungen die aller-kleinsten Unebenheiten zu sichtbarer Größe »entwickelt«. Von unseren zu diesem Zwecke angestellten Versuchen führen wir einen an: Es wurde ein schwarzer, bei Zimmertemperatur freiwillig umgewandelter Antimonspiegel eine Stunde lang mit Antimonwasserstoff von Atmosphärendruck in Berührung gelassen.  $V$  betrug während dieser Stunde 0.088. Wir unterbrachen dann den Versuch und zerschlugen den Kolben. Die vorher glatte Antimonschicht war blind geworden. Es hatten sich, wie besonders deutlich mit dem Mikroskop zu erkennen war, auf dem glatten Untergrunde regelmäßige, strahlenförmig von zahlreichen Zentren ausgehende Krystalllamellen angesetzt, die dem Spiegel ein eigenartiges, an angeätztes Zink erinnerndes Aussehen gaben.

### 3. Der »sublimierte« Metallspiegel.

Verfährt man bei der Darstellung der Antimonspiegel durch Sublimation wie sonst, erwähnt aber A, Fig. 6, statt mit flüssiger Luft

<sup>1)</sup> Ihre Dicke beträgt, wie nach der Art ihrer Herstellung verständlich ist, nur einen kleinen Teil von derjenigen der »gewöhnlichen« Spiegel.

zu kühlen, auf etwa 70°, so scheidet sich das Antimon sogleich in metallischer Form ab.

Dem bloßen Auge erscheint ein so entstandener sublimierter Metallspiegel kaum anders als ein umgewandelter schwarzer Spiegel: seine Innenseite ist vollständig glatt und läßt nur manchmal etwas wie einen ganz leichten Hauch erkennen. Die mikroskopische Betrachtung zeigt, daß er aus lauter kleinen Krystallen von äußerst gleichartiger Größe und Anordnung besteht.

Sehr auffallende Ergebnisse bekamen wir, als wir die Wirksamkeit derartiger sublimierter Metallspiegel maßen (Tab. 20 und 21).

Tabelle 20. (Temperatur 25°).

Sublimierter Metallspiegel	t	pt	C <sub>t</sub> korr.	V	t	pt	C <sub>t</sub> korr.	V
	0	75.82	1.000		0.011	4	82.73	0.831
1	76.26	0.989		0.027	5	86.62	0.735	0.123
2	77.35	0.963		0.055	6	91.05	0.625	0.162
3	79.47	0.911			7	95.30	0.518	0.186

Tabelle 21. (Temperatur 25°).

Sublimierter Metallspiegel	t	pt	C <sub>t</sub> korr.	V	t	pt	C <sub>t</sub> korr.	V
	0	77.51	1.000		0.021	4	87.86	0.752
1	78.36	0.980		0.048	5	92.57	0.638	0.164
2	80.30	0.934		0.084	6	97.11	0.527	0.190
3	83.47	0.858			7	101.25	0.425	0.214

Mit außerordentlich niedrigen V-Werten beginnt also hier die Zersetzung, sie steigt dann schnell an und erreicht ähnliche Geschwindigkeiten wie bei Verwendung von schwarzen Spiegeln. Die Veränderungen, welche das Aussehen der sublimierten Metallspiegel bei der Zersetzung von wenig Antimonwasserstoff erleidet, sind ähnliche wie bei den schwarzen Spiegeln. Dem bloßen Auge erscheinen sie getrübt; unter dem Mikroskop erkennt man, daß ebenfalls vornehmlich an einzelnen Stellen des Untergrundes linienförmige Abscheidung von Antimon stattgefunden hat. Tafel I, Fig. 6 (Vergrößerung 200-fach wie bei Figur 5) gibt das Bild eines sublimierten Metallspiegels bei seitlich auffallendem Lichte wieder, an welchem zwei Stunden lang Antimonwasserstoff zerfallen ist. Es läßt besonders bei Betrachtung aus einiger Entfernung deutlich die Erhebungen erkennen, welche durch die örtlichen Antimonabscheidungen gebildet sind.

Auf den ersten Blick muß es scheinen, als seien die Ergebnisse unserer Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Arten von Antimonspiegeln kaum mit einander in Einklang zu bringen.

Ein Schluß ist unzweifelhaft zu ziehen, daß nämlich die verschiedenen Teile eines und desselben Antimonspiegels verschiedene Wirksamkeit haben. Das beweist die Bildung verschieden großer Krystalle bei der Antimonwasserstoffzersetzung am »gewöhnlichen« Spiegel und ganz besonders die stellenweise Antimon-

abscheidung am »schwarzen« und am sublimierten metallischen Spiegel. Es kann danach keinem Zweifel unterliegen, daß gewisse Stellen der Spiegel anderen gegenüber besonders wirksam sind, daß also die Wirksamkeit der Antimonspiegel nicht nur von der Größe, sondern auch in sehr hohem Maße von der Form ihrer Oberfläche abhängt. Den Grund für diese Tatsache könnte man in Diffusionsvorgängen suchen. Es wäre ja möglich, daß der bei der Zersetzung freiwerdende Wasserstoff sich in den capillaren Hohlräumen der Antimonschicht festsetzt und dem Antimonwasserstoff das Herandiffundieren an den Katalysator erschwert. Gegen diese Annahme spricht aber der Umstand, daß wir keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Beimengung von viel Wasserstoff beobachtet haben. Daraus kann man wohl den Schluß ziehen, daß überhaupt Diffusion und Konvektion den Zersetzungsgang nicht merklich beeinflussen, wie es ja in Anbetracht der großen Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes und der Langsamkeit der Reaktion auch durchaus wahrscheinlich ist. Unseres Erachtens müssen die Unterschiede in der Wirkung auf die von der Gestalt der Oberfläche bedingte Verschiedenheit der Oberflächenenergie und der Gasadsorption am Antimon zurückgeführt werden, welche offenbar bei der Reaktion eine ausschlaggebende Rolle spielt (vergl. die folgende Mitteilung). Unter dieser Annahme erscheint das unregelmäßige Wachsen der Antimonspiegel ganz erklärlich. Die abgeschiedenen Antimonteilchen sind einander ebenso wenig gleich wie die aus einer Lösung ausfallenden Krystalle.

Besonders überraschend ist zunächst der Unterschied in der Wirksamkeit des schwarzen Spiegels gegenüber dem gewöhnlichen und dem sublimierten metallischen Spiegel. Die innere Oberfläche des schwarzen Spiegels scheint völlig glatt und daher offenbar erheblich kleiner als die des gewöhnlichen Spiegels. Und doch ist ihre Wirksamkeit fast doppelt so groß. Durch eine naheliegende Annahme läßt sich aber dieser scheinbare Widerspruch leicht erklären. Schwarzes Antimon verringert, wie schon erwähnt wurde, beim Übergang in metallisches sein Volumen um etwa  $\frac{1}{4}$ . Es ist daher schwer möglich anzunehmen, daß aus der zuvor glatten Schicht von schwarzem Antimon bei der Umwandlung auch eine zusammenhängende Fläche metallisches Antimon entstehe. Ist die sich umwandelnde Schicht dick, so platzt sie infolge der auftretenden Spannung, wie wir es beschrieben, in kleinen Stücken von der Gefäßwandung los; ist sie aber dünn, so bleibt sie an der Wandung haften, erhält jedoch im Inneren und an der Oberfläche zahllose kleine Risse. Im ersten Falle überwiegt die Kohäsion über die Adhäsion an der Gefäßwand, im zweiten

ist es umgekehrt. Die entstehenden Risse sind augenscheinlich so klein, daß sie auch unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung in dem der Beobachtung sehr ungünstigen seitlich auffallenden Lichte nicht wahrgenommen werden können. Daß sie aber wirklich vorhanden sind, zeigt sich, wenn sie durch abgeschiedenes Antimon »entwickelt« werden. Die äußerlich den Zinkätzfiguren gleichende eigentümliche Anordnung des abgeschiedenen Antimons gibt zweifellos die von einzelnen Zentren ausgehenden, durch die Spannungserscheinungen der Umwandlung hervorgerufenen Risse wieder. Diese Risse wirken also viel stärker katalytisch als die zwischen ihnen liegenden Teile gleichmäßig krystallisierten Antimons. Damit erklärt sich auch, warum der sublimierte Metallspiegel, der aus lauter äußerst regelmäßigen Kryställchen besteht, so wenig wirksam ist. An ihm sind es nur einzelne Linien, wo sofort eine raschere Antimonabscheidung erfolgt (vergl. Tafel I, Fig. 6). Auch diese Linien sind wohl auf feine Risse zurückzuführen, welche sich in der bei der Entstehung 70° warmen spröden Metallschicht durch die Abkühlung auf Zimmertemperatur bildeten. Wenn sich erst größere Antimonwasserstoffmengen an den verschiedenen Spiegeln zersetzt haben, so werden sie alle einander ähnlich, zeigen dasselbe mehr oder minder regelmäßige Gefüge ziemlich großer Krystalle und daher auch etwa die gleiche Wirksamkeit. Dieser Umstand gestattete die Versuche an »konstanten« Spiegeln.

Es sei noch einmal kurz zusammengefaßt:

Der sublimierte metallische Spiegel besitzt zunächst eine kleine Oberfläche mit verhältnismäßig wenig Rissen; bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffs entwickeln sich diese Risse zu Erhebungen; gleichzeitig vergrößern sich die anfangs sehr kleinen Krystalle des Untergrundes, so daß der Spiegel, sobald er stärker geworden ist, hohe Wirksamkeit zeigt.

Am umgewandelten schwarzen Spiegel veranlassen zahlreiche Risse von Anfang an bei der Zersetzung das Auftreten ebenso vieler Antimonerhebungen. Der Spiegel ist daher sogleich sehr wirksam. Seine Wirkung nimmt ab, wenn er stärker wird und sich durch allmähliche Ausfüllung des Raumes zwischen den Erhebungen in der Beschaffenheit dem gewöhnlichen Spiegel nähert.

Der gewöhnliche Spiegel endlich, wie man ihn durch Erwärmen von Antimonwasserstoff bekommt, unterscheidet sich von den beiden besprochenen durch seine ungleich größere Dicke. Er befindet sich von vornherein in einem Zustande, welchen die beiden anderen Spiegel erst nach längerer Antimonwasserstoffzersetzung annehmen, und hat daher von Anfang an deren Wirksamkeit.



## Zusammenfassung.

Zum Schlusse stellen wir die wesentlichsten experimentellen Ergebnisse unserer und der früheren Stock und Guttmannschen Versuche in Kürze zusammen:

1. In reinen Glasgefäßen zerfällt Antimonwasserstoff bei Zimmertemperatur zunächst äußerst langsam. In dem Maße, wie sich mehr Antimon — in Form einzelner, gut ausgebildeter Krystalle von ziemlich gleicher Größe — abscheidet, wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit. Erwärmt man die Gefäßwandungen auf  $150^{\circ}$ , so überziehen sie sich in einigen Minuten mit einem zusammenhängenden Antimonspiegel. Erhitzt man auf  $200^{\circ}$ , so schreitet die Antimonwasserstoffzersetzung als Explosion ins Innere des Gefäßes fort.

2. In Gefäßen, deren Innenfläche künstlich rau gemacht oder mit Silber oder Arsen überzogen ist, beginnt die Zersetzung sogleich ziemlich schnell und steigt rasch bis zu einer gewissen Geschwindigkeit. Mit dieser Geschwindigkeit erfolgt der Zerfall von Anfang an in Gefäßen, welche mit einer zusammenhängenden Antimonschicht ausgekleidet sind.

3. Der Einfluß der Antimonschicht auf die Antimonwasserstoffzersetzung wurde unter Zuhilfenahme des Mikroskopes eingehend untersucht. Spiegel von metallischem Antimon, welche durch Erwärmen von Antimonwasserstoff erzeugt sind, Spiegel aus schwarzem, durch Sublimation von Antimon im Vakuum und Kondensieren des Dampfes bei der Temperatur der flüssigen Luft entstandenen Antimon und solche aus sublimiertem metallischen Antimon sind sehr verschieden wirksam. Die Wirksamkeit der Spiegel ist nicht nur von der Größe, sondern auch in hohem Grade von der Gestalt der Antimonoberfläche abhängig. Sobald die zunächst verschiedenen Spiegel durch Zersetzung größerer Mengen Antimonwasserstoff eine gewisse Dicke erlangen, wird ihre Wirksamkeit ziemlich identisch; zugleich bleibt sie auch bei weiterer Antimonwasserstoffzersetzung praktisch konstant, so daß reproduzierbare Versuche möglich sind.

4. Beimengung von Wasserstoff verändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht; es wird daher der Gang der Antimonwasserstoffzersetzung auch durch den in der Reaktion gebildeten Wasserstoff nicht beeinflußt.

5. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist 2.050 für  $15^{\circ}$ — $25^{\circ}$  und 1.909 für  $25^{\circ}$ — $35^{\circ}$ .

6. Antimonspiegel, an welchen Antimonwasserstoff zerfällt, werden durch Sauerstoff »vergiftet«. Derartig »vergiftete« Spiegel bleiben in Berührung mit reinem Antimonwasserstoff zunächst einige Zeit unwirksam und »erholen sich« dann sehr schnell. Auf Oxydation von inter-

mediär gebildetem, schwarzen Antimon ist die »Vergiftung« nicht zurückzuführen; Spiegel von schwarzem Antimon werden durch Sauerstoff nicht verändert.

7. An einem Antimonspiegel von konstanter Wirksamkeit wächst die relative Zersetzungsgeschwindigkeit mit sinkender Antimonwasserstoffkonzentration; sie ist bei 25° etwa der Wurzel aus der Antimonwasserstoffkonzentration umgekehrt proportional.

### 81. Alfred Stock und Max Bodenstein: Zur Theorie der Antimonwasserstoff-Zersetzung.

(Eingegangen am 24. Januar 1907; vorgelegt in d. Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Die in der vorstehenden Mitteilung niedergelegten Messungsergebnisse haben uns in gemeinsamer Diskussion zu einer außerordentlich einfachen theoretischen Deutung des Ganges der Antimonwasserstoffzersetzung geführt.

Nach den neuesten Veröffentlichungen<sup>1)</sup> gelten zweifellos für die Adsorption von Gasen an festen Stoffen dieselben Gesetze wie für die aus experimentellen Gründen eingehender studierte Adsorption gelöster Substanzen<sup>2)</sup>; die aus dem Gasraum adsorbierten Mengen sind bei niederen Drucken relativ größer als bei höheren. Allgemein ist die adsorbierte Menge

$$M = \alpha C^p,$$

wo  $C$  die Gaskonzentration,  $\alpha$  und  $p$  zwei von der Art der untersuchten Stoffe und der Temperatur abhängige Konstanten sind.  $p$  ist kleiner als 1<sup>3)</sup>, dem es sich für hohe Temperaturen nähert, d. h. die Konzentration in der adsorbierten Schicht wird in der Hitze der Konzentration im Gasraum proportional. Nimmt man nun an, daß der Antimonwasserstoffzerfall in einer Reaktion des adsorbierten Antimonwasserstoffes an der Antimonoberfläche besteht, und daß die in der

<sup>1)</sup> Vergl. Travers, Proc. of the Royal Soc., Series A, **78**, 9 [1906] und die Berechnung der früheren Arbeiten durch Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, **3**, 217 [1906].

<sup>2)</sup> Eine Übersicht über dieses Gebiet gibt H. Freundlich, Ztschr. für phys. Chem. **57**, 385 [1906].

<sup>3)</sup>  $p$  ist nach Travers für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  durch Kohle 0.2 bei 78°, 0.33 bei 0°, 0.5 bei 100°.