

der oben zum Neutralisieren verwendeten Menge Säure. Es war demnach bei Zimmertemperatur kein Ammoniak gebunden worden.

4. 0.5829 g mit 4.1 ccm $\frac{1}{n}$ -Lauge in Lösung gebracht, 10 ccm Wasser hinzugefügt und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Zum Zurücktitrieren wurde 1.0 ccm $\frac{1}{n}$ -Säure verbraucht.

5. 0.7753 g (5.50 Millimol) mit 8 ccm Wasser und 5.59 ccm $\frac{1}{n}$ -Lauge 10 Minuten im Wasserbade erhitzt; zurücktitriert mit 1.19 ccm $\frac{1}{n}$ -Säure. Verbraucht 4.40 Säure: 80 % Verseifung.

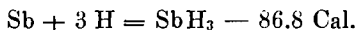
6. 0.7731 g mit 8 ccm Wasser und 5.5 ccm Lauge 4 Stunden 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen; zum Zurücktitrieren 0.2 ccm $\frac{1}{n}$ -Säure verbraucht.

96. Alfred Stock und Franz Wrede: Die Bildungswärme des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1908.)

Berthelot und Petit haben früher¹⁾ die Bildungswärme des Antimonwasserstoffes direkt bestimmt, indem sie das Gas durch eine saure bromhaltige Kaliumbromidlösung zersetzten und die bei der Reaktion $\text{SbH}_3 + 8 \text{Br} = \text{SbBr}_3 + 3 \text{HBr}$ frei werdende Wärmemenge maßen. Sie benutzten für ihre Versuche das aus Antimonzink und Salzsäure entstehende Gemenge von Antimonwasserstoff und Wasserstoff und kamen zu dem Resultate:



Experimentelle Ausführung und Berechnung waren dabei gleich umständlich, da verschiedene Korrekturen anzubringen waren. So ging z. B. ein großer Teil des Antimons nur in das Tribromid über. Zudem enthielt das aus Chlorwasserstoff und Antimonzink entwickelte Gas bloß wenig SbH_3 , so daß auch aus diesem Grunde die von den französischen Forschern gefundenen Zahlen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen konnten.

Eine Neubestimmung des Wertes empfahl sich um so mehr, weil die Reindarstellung des Antimonwasserstoffes heute keine Schwierigkeiten mehr bietet. Außerdem ist die Ermittlung der Bildungswärme hier so einfach wie bei wenigen Stoffen. Das reine Gas zerfällt nämlich unter der Einwirkung eines elektrischen Funkens mit schwacher Explosion quantitativ in seine Elemente. Wir brauchten also nur die

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 18, 77 [1889] und Berthelot, Thermochemie 1897, II, 75.

hierbei frei werdende Wärmemenge zu messen und ihr Vorzeichen zu ändern, um ohne weiteres die Entstehungswärme des Antimonwasserstoffes aus festem Antimon und Wasserstoff zu erhalten.

Zur Ausführung des Versuches diente uns der nebenstehend abgebildete Apparat. Ein größeres, ziemlich starkwandiges, zylindrisches Glasgefäß trug an der einen Seite ein Capillarrohr, an dem in einer kleinen Erweiterung zwei wenige Zehntel Millimeter von einander abstehende Platindrähte eingeschmolzen waren. Das Rohr setzte sich in einem Glasstab fort, welcher zum Festhalten des Apparates im Calorimeter diente. Die gegenüberliegende Seite des Gefäßes lief in ein zu einer sehr feinen Capillaren verengtes, weiterhin zur Glasfeder gebogenes Rohr aus, das durch einen Hahn mit dem Antimonwasserstoffvorratsgefäß, einem Manometer und einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand. Den Antimonwasserstoff stellten wir nach dem früher beschriebenen Verfahren ¹⁾ dar und reinigten ihn durch wiederholte fraktionierte Destillation. Das Gefäß wurde vollständig evakuiert, mit dem Gase gefüllt und an der Verjüngung des Verbindungsrohres abgeschmolzen. Um dabei die vorzeitige Explosion des Gases zu verhüten, wurde die Capillare bis auf einen schmalen Ring mit nassem Filtrierpapier umwickelt. Die Menge des eingefüllten Antimonwasserstoffes — sie betrug bei jedem Versuche etwa 0.8 g — berechneten wir aus seiner Dichte (0.005543 bei 0° und 760 mm) unter Zugrundelegung des Gefäßvolumens, des Druckes und der Temperatur, bei denen die Füllung erfolgte. Zu dem abgelesenen Drucke war ein bestimmter Betrag hinzuzufügen, um der Abweichung der Antimonwasserstoffdichte von der theoretischen Größe Rechnung zu tragen. Wir konnten diese Werte einer früher aufgestellten Tabelle ²⁾ entnehmen, welche sie — als Molekularattraktion bezeichnet — für alle Drucke bis zu einer Atmosphäre enthält.



Wir befestigten den kleinen Apparat dann so in dem etwa 4 l Wasser enthaltenden Calorimeter, daß nur die beiden Elektroden und der Glasstab aus dem Wasser hervorragten. Die eintauchende Glasmasse wurde natürlich, ebenso wie das Calorimetergefäß selbst und der Rührer bei der Berechnung des Calorimeterwasserwertes berücksichtigt. Zur Temperaturmessung diente ein hochempfindliches Platinwiderstandsthermometer. Sobald sich die Temperatur ausgeglichen hatte, veranlaßten wir die Explosion des Gases durch einen einzelnen

¹⁾ Stock und Guttman, diese Berichte **37**, 886 [1904], sowie Stock, Gomolka und Heynemann, diese Berichte **40**, 533 [1907].

²⁾ Diese Berichte **40**, 538 [1907].

zwischen den Platindrähten überspringenden schwachen elektrischen Funken. Die abgelesene Temperatursteigerung lag zwischen 0.05 und 0.06°.

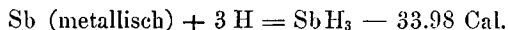
Während der erste Versuch, bei welchem wir ein Gefäß von 150 ccm Inhalt mit Antimonwasserstoff von etwa Atmosphärendruck benutzten, glücklich verlief, erfolgte bei mehrfachen Wiederholungen stets Zerkümmerung des Apparates durch die Explosion. Wir verwendeten infolgedessen später ein größeres Gefäß von fast 300 ccm Inhalt und füllten es mit Antimonwasserstoff nur bis zum Drucke einer halben Atmosphäre. Unter diesen Umständen hielt es die Explosion aus. Nach der Zersetzung fand sich das Antimon in metallischer Form vor, während der Antimonwasserstoff vollständig verschwunden war. Das zurückbleibende Gas war geruchlos; noch $\frac{1}{100}$ % Antimonwasserstoff wäre an seinem charakteristischen dumpfen Geruch zu erkennen gewesen. Übrigens war schon früher¹⁾ festgestellt worden, daß der elektrische Funke den Antimonwasserstoff quantitativ zerfallen läßt.

Bei drei Versuchen, an deren Ausführung sich Hr. P. Voigt beteiligte, erhielten wir folgende Werte:

	I	II.	III.
Gefäßvolumen in ccm	150.8	291.5	291.5
Druck in mm	764.2	380.0	399.0
Druckkorrektur (s. o.) in mm	12.7	3.2	3.5
Temperatur	20.5 ^o	18.2 ^o	20.7 ^o
SbH ₃ -Menge, red. auf 0°, 760 mm in ccm	143.4	137.8	143.5
» » in mg	794.6	763.6	795.3
Kalorimeterwasserwert in cal.	4138	3935	3935
Korrig. Temperatursteigerung in $\frac{1}{1000}$ °	53.52	53.90	56.13
Bei der Explosion entstand. Wärme in cal.	221.5	212.1	220.9
cal. für 1 g SbH ₃	278.7	277.8	277.7

Als Mittelwert ergeben sich 278.1 cal. für 1 g und 34.27 Cal. = 143.4 Joule für 1 Gramm-Molekül (123.23 g) explodierten Antimonwasserstoff bei konstantem Volum und 33.98 Cal. = 142.2 Joule bei konstantem Druck. Der Fehler dieser Zahlen dürfte bestimmt kleiner als ein Prozent sein.

Die Gleichung für die Bildung des Antimonwasserstoffs bei Zimmertemperatur lautet also:



Wie man sieht, weicht unser Resultat sehr stark, um + 52.8 Cal., von dem durch Berthelot und Petit gefundenen ab. Da wir keine irgend erhebliche Fehlerquelle an unserem Verfahren entdecken können,

¹⁾ Stock und Doht, diese Berichte **34**, 2343 [1901].

müssen wir annehmen, daß die Bestimmung von Berthelot und Petit falsch war. Offenbar barg die von ihnen benutzte Methode, die allerdings kaum zu vereinfachen war, so lange man reinen Antimonwasserstoff nicht kannte, zahlreiche Faktoren, welche das Ergebnis höchst unsicher machen mußten. In die Berechnung gingen die Bildungswärmen von Bromwasserstoff aus den Elementen, von Antimontribromid aus Antimon und Brom, von Antimonpentabromid aus Tribromid und Brom, die Auflösungswärme von Brom in Kaliumbromidlösung u. a. m. ein. Ein Teil des Antimons verflüchtigte sich, wie schon oben erwähnt wurde, als Tribromid und mußte gesondert bestimmt werden. Bei dieser Menge von Möglichkeiten dürfte die eingehendere Diskussion der Fehlerursachen wenig fruchtbar werden. Doch auf einen Punkt wollen wir hinweisen. Berthelot und Petit führten an, daß das von ihnen verwendete Gas »nur einige Hundertstel SbH_3 « enthalten habe. Wie neuerdings nachgewiesen ist¹⁾, bekommt man aber aus Antimonzink und Säuren günstigsten Falles einen Wasserstoff mit 1 % SbH_3 . Berthelot und Petit schieden in ihren einzelnen Versuchen 45—95 mg Antimon ab, d. h. zersetzten 15—19 ccm Antimonwasserstoff und ließen also $1\frac{1}{2}$ —2 l Gas die Absorptionsgefäße passieren. Das geschah sicher in kurzer Zeit. Schon dadurch konnten mannigfache Irrtümer entstehen, z. B. Salzsäure aus dem Gasentwicklungsgefäß mitgerissen werden u. dgl. mehr.

Der von uns gefundene Wert, — 34.0 Cal., für die Bildungswärme des Antimonwasserstoffes paßt nun aber gar nicht mehr in die Reihe der Bildungswärmen, welche bis jetzt für die Wasserstoffverbindungen der Stickstoffgruppe angenommen wurden. Diese Zahlen sind nämlich: + 12.2 Cal. für NH_3 ²⁾, + 11.6 Cal. für PH_3 ³⁾ und — 36.7 Cal. für AsH_3 ⁴⁾. Sicherlich ist der Antimonwasserstoff eine stärker endothermische Verbindung als der Arsenwasserstoff, welcher z. B. durch den elektrischen Funken zwar schnell, aber nicht unter Explosion zerlegt wird. Eine Neubestimmung der Bildungswärme des Arsenwasserstoffes dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit eine kleinere Zahl ergeben. Auch der Wert für den Phosphorwasserstoff würde vielleicht eine Veränderung erfahren, wenn er nach einer einwandfreien Methode geprüft werden könnte. Beide Größen wurden seinerzeit im Berthelotschen Institute auf dieselbe komplizierte Art ermittelt, welche beim Antimonwasserstoff ersichtlich versagt hat.

¹⁾ Stock und Doht, diese Berichte **35**, 2271 [1902].

²⁾ Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **20**, 252 [1880].

³⁾ Ogier, ibid. [5] **20**, 14 [1880].

⁴⁾ Ogier, ibid. [5] **20**, 18 [1880].