

lischer Lösung bei 50°. Das abgeschiedene rote Krystallpulver wird mit Wasser und warmem Alkohol gewaschen, dann aus kochendem Xylol umkrystallisiert.

Man erhält so zinnoberrote Kryställchen, die bei 177—178° unter Aufschäumen schmelzen, schwer in Äther und Alkohol, leichter in Aceton, Xylol und Nitrobenzol löslich sind.

0.1212 g Sbst.: 23.7 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{12}H_9O_6N_5$. Ber. N 21.88. Gef. N 21.63.

Dinitro-dihydrophenazin,

2 g Pikryl-*o*-phenylendiamin werden mit 5 g Naphthalin gut verrieben und rasch auf 200—205° erhitzt. Es tritt Gasentwicklung ein. Man hält auf dieser Temperatur, bis sich keine nitrosen Gase mehr nachweisen lassen, und läßt dann erkalten. Der krystallinische Kuchen wird mit heißem Alkohol und Aceton ausgezogen. Es hinterbleiben kupferglänzende Blättchen des Dinitrodihydrophenazins (ca. 0.4 g), die am besten aus Benzoessäureäthylester umkrystallisiert werden.

0.0986 g Sbst.: 19.0 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{12}H_8O_4N_4$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.92.

Der Körper ist unlöslich in Äther und Alkohol, schwer in Aceton, leichter in Chlorbenzol, Benzoessäureäthylester u. s. f. Die Lösungen sind kalt blauviolett, heiß rotviolett; in konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine olivgrüne Lösung.

Zürich, Chem.-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

228. Alfred Stock, Eusebio Echeandia und Paul R. Voigt. Neue Untersuchungen über die Zersetzung des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1908.)

Der quantitative Verlauf der Antimonwasserstoff-Zersetzung in Glasgefäßen, welche mit einem hinreichend dicken und daher konstant wirksamen Antimonspiegel ausgekleidet sind, war für die Temperatur von 25° früher untersucht worden¹⁾. Er ließ sich²⁾, wie hier kurz wiederholt sei, durch die Annahme erklären, daß der Antimonwasserstoff ausschließlich in der an der Antimon-Oberfläche adsorbier-

¹⁾ Stock, Gomolka und Heynemann, diese Berichte 40, 532 [1907].

²⁾ Stock und Bodenstein, diese Berichte 40, 570 [1907].

ten Antimonwasserstoff-Schicht zerfällt und daß seine in der Zeiteinheit zersetzte Menge der Masse der adsorbierten Schicht, M , proportional ist.

Nach dem Adsorptionsgesetz ist $M = \alpha C^p$, wo C die jeweilige Antimonwasserstoff-Konzentration im Gasraum, α und p zwei Konstanten bezeichnen. Für den in der Zeiteinheit zersetzten Anteil, V , gilt dann die Gleichung

$$V = k' \frac{\alpha C^p}{C} = \frac{k}{C^{1-p}},$$

und das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten in den Zeitpunkten t_2 und t_1 wird

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \frac{k}{C_{t_2}^{1-p}} \cdot \frac{C_{t_1}^{1-p}}{k} = \left(\frac{C_{t_1}}{C_{t_2}}\right)^{1-p}.$$

Setzt man die Zerfallsgeschwindigkeit bei Beginn des Versuches, $V_0 = 1$, so erhält man den schon früher benutzten Koeffizienten $\mathcal{A} = \frac{1}{C_t^{1-p}}$, welcher angibt, um wie viel größer die relative Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit t ist als im Anfang der Zersetzung. Die bei 25° experimentell gefundenen Werte genügten dieser Gleichung innerhalb der Versuchsfehler, wenn $p = 0.6$ gesetzt wurde.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die Antimonwasserstoff-Zersetzung bei anderen Temperaturen als 25° derselben Gleichung folge, und wie sich der Exponent p dabei ändere. In der Adsorptionsgleichung $M = \alpha C^p$ wächst p bekanntlich mit steigender Temperatur, um sich schließlich 1 zu nähern, d. h. adsorbierte Menge und Gas-konzentration werden dann einander proportional. Die gleiche Änderung von p war für den Antimonwasserstoff-Zerfall zu erwarten, wenn der angenommene Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Adsorption des Antimonwasserstoffes wirklich besteht.

Wir haben unsere neuen Versuche bei 0°, 50° und 75° angestellt. Die experimentelle Ausführung glich ganz der von Stock, Gomolka und Heynemann beschriebenen, so daß hier auf deren Abhandlung verwiesen werden kann. Nur benutzten wir für die Druckablesungen eine Spiegelskala anstatt des Kathetometers, dessen Anwendung sich bei den höheren Temperaturen wegen der schnellen Zersetzung des Antimonwasserstoffes und der dadurch bedingten raschen Druckänderungen ohnehin verbot. Auch die Berechnung der Versuche geschah genau wie früher und braucht hier nicht erörtert zu werden.

Die zunächst abgelesenen Drucke mußten wie damals korrigiert werden, weil der Antimonwasserstoff in seinem Verhalten sich weit von einem idealen Gase entfernt. Ob die Abweichung von den Gasgesetzen, die früher als »Molekularattraktion« bezeichnet wurde, diesen

Namen verdient oder vielleicht auf Polymerisation der Antimonwasserstoff-Moleküle zurückzuführen ist, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls wird der van der Waalsschen Gleichung hier höchst unvollkommen genügt. Von den Versuchen, welche wir darüber anstellten, seien nur zwei angeführt¹⁾:

Wir füllten ein besonders sorgfältig gesäubertes, mit Manometer versehenes Glasgefäß mit reinem Antimonwasserstoff und bestimmten den Gasdruck bei gleichbleibendem Volumen bei 0°, 25°, 50° und 75° mittels des Kathetometers. Danach bewirkten wir durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° die Zersetzung des Antimonwasserstoffes, von deren Vollständigkeit wir uns später durch Wiederholung des Erwärmens überzeugten. Das nun reinen Wasserstoff enthaltende Gefäß wurde jetzt wieder auf 0°, 25°, 50° und 75° gebracht und der Druck des Wasserstoffes abgelesen. Die Differenz zwischen $\frac{2}{3}$ dieses Druckes und dem bei derselben Temperatur ermittelten Druck des Antimonwasserstoffes entsprach des letzteren Abweichung von den Gasgesetzen. In die folgende Tabelle ist an letzter Stelle die für den Normaldruck von 760 mm nach der van der Waalsschen Formel aus den beobachteten Zahlen berechnete Abweichung von den Gasgesetzen aufgenommen:

Temperatur	0°	25°	50°	75°
Druck des Antimonwasserstoffes	627.8 mm	685.8 mm	744.8 mm	801.7 mm
Druck des Wasserstoffes nach der Zersetzung	955.2 »	1042.0 »	1129.1 »	1212.9 »
Beobachtete Abweichung von den Gasgesetzen	9.0 »	8.8 »	7.9 »	6.9 »
Für 760 mm berechnete Abweichung von den Gasgesetzen	13.2 »	10.8 »	8.2 »	6.2 »

Die Abweichung von den Gasgesetzen verringert sich also bei gleichbleibendem Volumen mit steigender Temperatur. Auch bei konstanter Temperatur folgt der Antimonwasserstoff unter wechselndem Drucke der van der Waalsschen Gleichung nicht, wie daraus hervorgeht, daß der für die Abweichung bei 25° und 760 mm Druck extrapolierte Wert 10.8 mm sich von dem früher für dieselben Bedingungen direkt beobachteten (diese Berichte 40, 538 [1907]), 12.6 mm, nicht unerheblich unterscheidet. Eine weitere Bestätigung

¹⁾ Weiteres Zahlenmaterial wird sich in den demnächst erscheinenden Inauguraldissertationen von Echeandia und Voigt finden.

dieser Tatsache lieferte eine zweite Beobachtungsreihe, bei welcher Antimonwasserstoff von geringerem Drucke verwendet wurde:

Temperatur	0°	25°	50°	75°
Druck des Antimonwasserstoffes	407.4 mm	444.6 mm	482.3 mm	518.9 mm
Druck des Wasserstoffes nach der Zersetzung	616.2 »	670.8 »	725.9 »	780.2 »
Beobachtete Abweichung von den Gasgesetzen	3.4 »	2.6 »	1.6 »	1.2 »
Für 760 mm berechnete Abweichung von den Gasgesetzen	11.8 »	7.0 »	4.0 »	2.5 »

Die hier für 760 mm extrapolierten Zahlen sind viel kleiner als diejenigen des oben wiedergegebenen Versuches. Wir haben auf die Aufstellung der Zustandsgleichung des Antimonwasserstoffes verzichtet, um nicht zu weit von unserer eigentlichen Aufgabe abzukommen, und uns darauf beschränkt, die für die einzelnen Drucke und Temperaturen anzubringenden Korrekturen nach van der Waals zu berechnen. Ein nennenswerter Fehler wird dadurch bei der Ausrechnung der V - und A -Werte nicht verursacht.

Wie schon erwähnt wurde, war es erforderlich, die Gefäße, in welchen wir die Zersetzungsversuche vornahmen, zuvor mit hinreichend starken Antimonspiegeln auszukleiden. Das geschah bei jedem einzelnen Experiment folgendermaßen: Die Kugel wurde mit Antimonwasserstoff gefüllt und durch Erhitzen auf 150° mit einem ersten Antimonüberzug versehen. Dann evakuierten wir sie und ließen von neuem Antimonwasserstoff ein, der 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur darin blieb, wobei er zu etwa 90 % zerfiel. Alsdann ersetzten wir ihn abermals durch frischen Antimonwasserstoff, der 48 Stunden der Zersetzung überlassen wurde. Nachdem somit drei Antimonspiegel über einander gelagert waren und nach den früheren Versuchen Konstanz ihrer Wirksamkeit vorausgesetzt werden konnte, füllten wir den Antimonwasserstoff ein, dessen Zerfallsgeschwindigkeit gemessen werden sollte. Bei 50° und 75° konnten wir nach Beendigung der Zersetzung noch einmal Antimonwasserstoff einlassen und eine neue Beobachtungsreihe durchführen. Auf diese Weise überzeugten wir uns, daß der Gang der Reaktion bei zwei auf einander folgenden Versuchen fast völlig übereinstimmte. Bei 0° wurde diese Kontrolle dadurch vereitelt, daß das Quecksilber des Manometers infolge der langen Dauer des einzelnen, etwa eine Woche währenden Versuches durch abgeschiedenes Antimon verschmiert und die Druckablesung zu sehr erschwert wurde.

Wir haben für jede der drei Temperaturen vier vollständige Beobachtungsreihen durchgeführt, von denen hier nur je eine mitgeteilt werden soll, weil alle zu einer Temperatur gehörenden durchgehend Übereinstimmung zeigten¹⁾. In den Tabellen bezeichnet t die Zeit in Stunden, p den zu dieser Zeit abgelesenen Gasdruck in mm, C die daraus unter Berücksichtigung der Abweichung von den Gasgesetzen berechnete, jeweils vorhandene Menge noch unzersetzten Antimonwasserstoffes, C_{76} diese Menge unter Umrechnung auf einen Anfangsdruck von 760 mm (wodurch die verschiedenen Beobachtungsreihen ohne weiteres mit einander vergleichbar werden, was besonders für die spätere graphische Darstellung von Wichtigkeit war) und V endlich die Geschwindigkeit der Antimonwasserstoff-Zersetzung zwischen zwei benachbarten C -Werten, d. h. den Anteil des noch vorhandenen Antimonwasserstoffes, welcher stündlich bei konstant gehaltener Konzentration zerfallen würde.

Tabelle 1. Temperatur 0°.

Ein Spiegel bei 150°, ein zweiter 24 Stunden und ein dritter 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt.

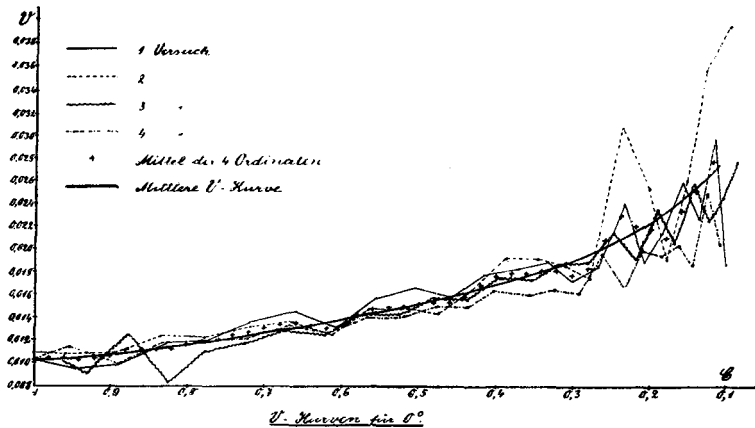
t	p	C	C_{76}	V	t	p	C	C_{76}	V
0	759	1.00			65	994	0.43		
1	763	0.99	0.99	0.009	71	1011	0.39	0.37	0.018
5	779	0.95	0.94	0.010	77	1027	0.35	0.33	0.018
11	801	0.90	0.89	0.010	83	1042	0.31	0.30	0.019
17	823	0.85	0.83	0.010	89	1054	0.28	0.27	0.017
23	847	0.79	0.78	0.012	95	1065	0.25	0.24	0.019
29	869	0.73	0.72	0.012	101	1079	0.22	0.21	0.024
35	893	0.68	0.66	0.014	107	1088	0.22	0.18	0.019
41	916	0.62	0.61	0.015	113	1097	0.19	0.16	0.021
47	936	0.57	0.56	0.013	119	1106	0.17	0.14	0.026
53	957	0.52	0.51	0.016	125	1114	0.14	0.12	0.023
59	977	0.47	0.46	0.017	131	1122	0.13	0.10	0.030
			0.42	0.016					

¹⁾ Das gesamte Zahlen- und Kurvenmaterial wird in den oben genannten Dissertationen veröffentlicht werden.

Tabelle 2. Temperatur 50°.

Ein Spiegel bei 150°, ein zweiter 24 Stunden und ein dritter 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt. Danach wurde von neuem Antimonwasserstoff eingefüllt und seine Zersetzung bei 50° 6 Stunden lang beobachtet. In denselben Kolben ließen wir nun noch einmal Antimonwasserstoff ein und maßen seine Zerfallsgeschwindigkeit, welche sich von der vorhergehenden Beobachtungsreihe nur durch etwas höhere Anfangswerte (0.30 statt 0.27) unterschied. Die Ablesungen erfolgten viertelstündlich.

t	p	C	C_{76}	V	t	p	C	C_{76}	V
0	770	1.00	0.99	0.30	3	1032	0.35	0.34	0.46
0.25	799	0.93	0.92	0.31	3.25	1047	0.31	0.30	0.50
0.5	827	0.86	0.85	0.31	3.5	1062	0.27	0.26	0.51
0.75	853	0.79	0.73	0.32	3.75	1075	0.24	0.23	0.50
1.25	901	0.68	0.67	0.34	4	1086	0.21	0.20	0.57
1.5	923	0.62	0.61	0.35	4.25	1097	0.18	0.18	0.57
1.75	943	0.57	0.56	0.36	4.5	1107	0.16	0.15	0.62
2	963	0.52	0.51	0.37	4.75	1116	0.14	0.13	0.65
2.25	982	0.48	0.46	0.42	5	1124	0.12	0.11	0.69
2.5	1000	0.43	0.42	0.41	5.25	1131	0.10		
2.75	1017	0.39	0.38	0.41					



Figur 1.

Tabelle 3. Temperatur 75°.

Der Kolben wurde genau wie bei dem durch Tabelle 2 wiedergegebenen Versuche vorbereitet; nur erfolgte auch die erste Beobachtungsreihe bei 75°. Der Druck wurde alle 3 Minuten abgelesen.

$t \times 60$	p	C	C_{76}	V	$t \times 60$	p	C	C_{76}	V
0	787	1.00			45	1050	0.36		
3	808	0.95	1.02	1.0	48	1062	0.33	0.36	1.7
6	830	0.90	0.96	1.1	51	1073	0.30	0.33	1.8
9	851	0.85	0.91	1.2	54	1083	0.27	0.30	1.7
12	870	0.80	0.86	1.1	57	1093	0.25	0.28	1.8
15	892	0.74	0.81	1.4 ¹⁾	60	1103	0.23	0.25	2.0
18	911	0.70	0.76	1.2	63	1111	0.20	0.23	2.0
21	929	0.65	0.71	1.3	66	1119	0.19	0.20	2.0
24	948	0.61	0.66	1.4	69	1126	0.17	0.19	2.0
27	965	0.57	0.62	1.4	72	1133	0.17	0.17	2.1
30	981	0.53	0.57	1.5	75	1138	0.15	0.15	2.0
33	996	0.49	0.53	1.5	78	1138	0.14	0.14	2.2
36	1010	0.46	0.50	1.4	81	1144	0.13	0.12	2.4
39	1024	0.42	0.46	1.5	84	1149	0.11	0.11	2.6
42	1037	0.39	0.42	1.6					
			0.39	1.7					

Es wurde schon gesagt, daß der Gang der Zersetzung in den verschiedenen, bei einer Temperatur vorgenommenen Versuchen im großen und ganzen der gleiche war. Im einzelnen zeigten sich allerdings ziemlich erhebliche Abweichungen in den V-Werten, was in deren großer Empfindlichkeit gegenüber kleinen Versuchsfehlern begründet ist. Um uns von diesen zufälligen Schwankungen unabhängig zu machen, interpolierten wir graphisch den idealen Verlauf des Zerfalls aus den vier bei jeder Temperatur gemachten Beobachtungsreihen. Das soll hier nur für die Temperatur von 0° beschrieben

¹⁾ Dieser Wert ist zu hoch, weil die Thermostattemperatur durch ein Versehen über 75° gestiegen war.

werden. In Fig. 1 (auf S. 1314) sind auf der Abszissenachse die Konzentrationen des Antimonwasserstoffes, und zwar die mit einander vergleichbaren C_{76} -Werte, auf der Ordinatenachse die V-Werte abgetragen. Die einer Ablesungsreihe entsprechenden Punkte sind durch Gerade mit einander verbunden. Das arithmetische Mittel der zu einem C gehörigen Ordinaten der so entstehenden vier Kurven ergab die betreffende Ordinate der Kurve der mittleren V-Werte. Wie man sieht, nähern sich die so konstruierten Punkte einer stetigen Kurve. Dieser mittleren Zersetzungskurve wurden dann die für die Berechnung von \mathcal{A} notwendigen Zahlen für V entnommen.

Die Konstruktion der V-Kurven für die Temperaturen von 50° und 75° erfolgte auf dieselbe Weise. Auch für 25° stellten wir die V-Kurve her, indem wir zwei frühere Versuchsreihen (Inauguraldissertation von Gomolka, Berlin 1906, S. 21, Tabelle 4 C und diese Berichte 40, 541 [1907], Tabelle 1 C) benutzten, welche unter den auch von uns innegehaltenen Bedingungen ausgeführt worden waren.

Ein Vergleich des Reaktionsverlaufes bei 0° , 25° , 50° und 75° wird erst durch die Berechnung der die Geschwindigkeitsänderungen veranschaulichenden \mathcal{A} -Werte möglich. Es ist am zweckmäßigsten, die zu denselben Antimonwasserstoff-Konzentrationen gehörenden \mathcal{A} -Werte mit einander zu vergleichen. Die hier für die verschiedenen Temperaturen zusammengestellten p- und C_{76} -Werte entsprechen der gleichen SbH_3 -Konzentration:

Temperatur	0°	25°	50°	75°
p	596 mm	651 mm	705 mm	760 mm
C_{76}	0.78	0.86	0.93	1.00

Diese C_{76} -Werte setzten wir nun für jede Temperatur gleich 1 und entnahmen die zu den so erhaltenen neuen C-Werten gehörenden V-Werte den Kurven der »mittleren V«:

Tabelle 4.

Die gleichen SbH_3 -Konzentrationen entsprechenden V-Werte:

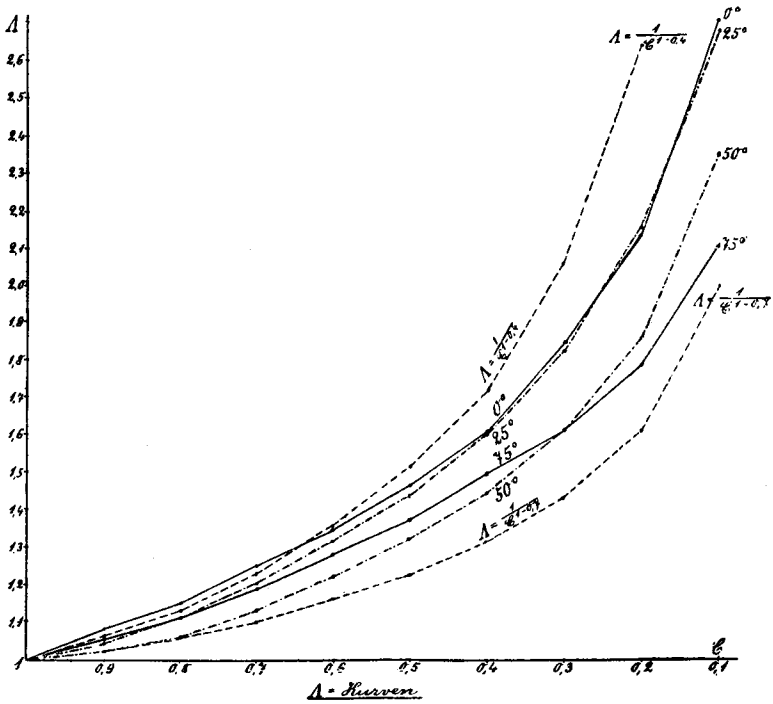
SbH_3 -Konzentrationen	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
V bei 0°	0.012	0.013	0.014	0.015	0.016	0.017	0.019	0.021	0.025	0.031
V » 25°	0.068	0.072	0.077	0.083	0.090	0.098	0.109	0.125	0.146	0.182
V » 50°	0.30	0.31	0.32	0.34	0.37	0.40	0.44	0.49	0.56	0.70
V » 75°	1.07	1.13	1.20	1.28	1.38	1.48	1.60	1.73	1.91	2.25

Aus diesen Zahlen berechnet sich

Tabelle 5

für die gleichen SbH_3 -Konzentrationen entsprechenden \mathcal{A} -Werte:

SbH_3 -Konzentrationen	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
\mathcal{A} bei 0°	1	1.09	1.16	1.26	1.35	1.47	1.61	1.85	2.13	2.69
\mathcal{A} » 25°	1	1.05	1.12	1.21	1.32	1.44	1.60	1.82	2.14	2.67
\mathcal{A} » 50°	1	1.03	1.07	1.14	1.23	1.33	1.45	1.62	1.86	2.34
\mathcal{A} » 75°	1	1.06	1.12	1.20	1.29	1.38	1.50	1.62	1.79	2.10



Figur 2.

Die graphische Darstellung in Fig. 2 gibt eine anschauliche Übersicht über die Änderungen von \mathcal{A} . Zum Vergleiche sind dort auch die Kurven $\mathcal{A} = \frac{1}{c^{1-p}}$ für $p = 0.4$ und $p = 0.7$ mit eingezeichnet. Wenn auch der Verlauf der Kurven nicht gerade ideal genannt werden kann,

was auf die experimentellen Ungenauigkeiten der Methoden zurückgeführt werden muß, so zeigt sich doch deutlich:

1. Daß die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei allen vier Temperaturen recht gut durch die Gleichung

$$A = \frac{1}{C^{1-p}}$$

wiedergegeben wird,

2. daß der Koeffizient p mit steigender Temperatur größer wird (der steilere Verlauf des ersten Teiles der Kurve für 75° kann durch Änderungen der Antimonoberfläche erklärt werden, eine Möglichkeit, welche ja in alle Versuche eine gewisse Unsicherheit hineinbringt und gerade bei der schnellen Zersetzung am wahrscheinlichsten ist), und daß also

3. die beobachteten Erscheinungen mit der Annahme im Einklang stehen, die Antimonwasserstoff-Zersetzung erfolge in der adsorbierten Schicht.

Die von uns gefundenen Zahlen erlauben auch eine Berechnung des Temperaturkoeffizienten des Antimonwasserstoffzerfalles für verschiedene Temperaturen. Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung der V -Werte für gleiche SbH_3 -Konzentration bei 0° , 25° , 50° und 75° , indem V für 0° gleich 1 gesetzt ist. Das Verhältnis ändert sich mit der SbH_3 -Konzentration; in der letzten Kolonne befinden sich die Mittelwerte.

Tabelle 6.

Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Drucken und SbH_3 -Konzentrationen:

SbH_3 -Konzentration	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	Mittelwert
Zerfallsgeschwindigkeit bei 0° . . .	1	1	1	1	1	1
» » 25° . . .	5.90	5.69	5.73	5.85	5.91	5.8
» » 50° . . .	25.9	23.8	23.4	23.3	22.6	23.8
» » 75° . . .	92.2	88.9	87.9	85.6	77.3	86.4

Einer mit Hilfe dieser Werte konstruierten Kurve läßt sich entnehmen, daß der mittlere Temperaturkoeffizient

für das Intervall $0-10^\circ = 2.05$,

» » » $30-40^\circ = 1.80$ und

» » » $60-70^\circ = 1.66$

ist. Auch diese Zahlen sind wegen der möglichen Oberflächenänderung der Antimonspiegel mit einer gewissen, aber wohl keinesfalls erheblichen Unsicherheit behaftet.