

Erstarrung des Fluorwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffs.

Von Dr. K. Olszewski,

Professor an der Universität Krakau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Fluorwasserstoff.

Wasserfreier Fluorwasserstoff wurde für diese Versuche durch Erhitzen von geschmolzenem Wasserstoffkaliumfluorid in einer Platinretorte erhalten und in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Platinvorlage verflüssigt. Wenn auch auf obige Weise dargestellter, vollkommen wasserfreier HF1 auf das Glas nicht einwirkt, so konnte ich dennoch den Erstarrungsversuch in einer gewöhnlichen Glasröhre nicht ausführen, weil die geringste Menge Feuchtigkeit, welche der HF1 begierig aus der Luft anzieht, ihm diese Eigenschaft ertheilt. Ich überzog deshalb die Glasröhre inwendig mit einer dünnen Paraffinschichte, auf welche HF1 nicht einwirkt. Solch' eine Röhre ist noch genug durchsichtig, um sehen zu können, was inwendig vorgeht. Zur Controle der Resultate wurde gleichzeitig ein zweiter Versuch in einer Bleiröhre ausgeführt. In beide Röhren, welche mit ihren zugeschmolzenen Enden in flüssiges Äthylen tauchten, wurde je ein Paar Cubikcentimeter flüssigen Fluorwasserstoffs eingegossen.

Der in die Bleiröhre eingegossene HF1 erstarrte bei $-102^{\circ}5$ in wenigen Secunden, so dass ein früherhin in die Röhre eingesenkter Platindraht fest angehalten wurde; in der Glasröhre erhielt sich der HF1 etwas länger als farblose durchsichtige Flüssigkeit, wohl in Folge einer schlechteren Wärmeleitung des Glases und des Paraffins — erstarrte jedoch bald ebenfalls zu einer krystallinischen, durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temperatur weiss und undurchsichtig wurde. Als durch Hinzugiessen von Äther die Temperatur des Äthylens sich bis $-92^{\circ}3$ erhöhte, begann der feste Fluorwasser-

stoff in beiden Röhren zu schmelzen. Mehrere zu demselben Zwecke wiederholte Versuche ergaben mit den obigen übereinstimmende Resultate.

Phosphorwasserstoff.

Ich erhielt Phosphorwasserstoff von der Zusammensetzung PH_3 zu meinen Versuchen aus Jodphosphonium mittelst Kalilauge, welche Methode bekanntlich das reinste Gas liefert. Anfangs entwickelt sich ein nicht selbstentzündlicher PH_3 , später aber entzündet sich derselbe in Berührung mit der Luft, welcher Umstand beim Experimentiren mit dem Gase etwas störend ist. Wird der mittelst Chlorecalcium getrocknete PH_3 in eine Glasröhre eingeführt, welche mittelst fester Kohlensäure und Äther bis etwa -78° abgekühlt ist, so verflüssigt er sich gar nicht, sondern entweicht und verbrennt an der Öffnung der Verflüssigungsröhre, erst wenn durch Anwendung einer Luftpumpe die Temperatur der Kältemischung bis etwa -90° erniedrigt wurde, erlösch die Flamme an der Mündung der Röhre und es sammelt sich gleichzeitig in der Röhre eine farblose Flüssigkeit, welche nicht erstarrt, selbst wenn man die Temperatur der Kältemischung durch fortwährendes Evacuiren bis -110° erniedrigt. Hat man aufgehört zu evacuiren, so erhöht sich die Temperatur der Kältemischung allmählig; wenn dieselbe -85° erreicht, beginnt der flüssige PH_3 sich zu verflüchtigen und verschwindet in kurzer Zeit gänzlich aus der Röhre, ohne jedoch zu kochen. Die Siedetemperatur des PH_3 liegt nun zwar ganz in der Nähe von -85° ; da aber das Wasserstoffthermometer in die Kältemischung und nicht in den flüssigen PH_3 tauchte, konnte diese Bestimmung der Siedetemperatur auf vollkommene Genauigkeit nicht Anspruch machen.

Da der Phosphorwasserstoff bei obigen Versuchen unter Anwendung fester Kohlensäure und Äther nicht erstarrte, so gebrauchte ich beim folgenden Versuche flüssiges Äthylen als Kältemittel. In einer durch flüssiges Äthylen gekühlten Röhre (-102.5°) verflüssigt sich der PH_3 mit grosser Leichtigkeit. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur des Äthylens durch Evacuiren beginnt der PH_3 zu erstarren, sobald die Temperatur bis -133.5° herabgesetzt wird, indem er sich in eine weisse, krystallinische, etwas durchscheinende Masse verwandelt, welche

bei $-132^{\circ}5$ wieder zu schmelzen anfängt. Mehrere Bestimmungen des Schmelzpunktes gaben übereinstimmende Zahlen.

Antimonwasserstoff.

Wenn Antimonwasserstoff bis jetzt noch nicht verflüssigt wurde, so ist der Grund davon nicht in der Schwierigkeit zu suchen, genügend niedrige, zu seiner Verflüssigung nöthige Temperaturen zu erhalten, sondern in der Unmöglichkeit, nach den bisher üblichen Darstellungsmethoden reines Gas zu erhalten.

Die von Capitaine, Lassaigue, Jones, Humpert und Anderen angegebene Methoden liefern eine Mischung von Wasserstoff und Antimonwasserstoff, in welcher die Menge des letzteren nur wenige Procente beträgt. In meinen Versuchen gelang es mir auch nicht, reineren Antimonwasserstoff zu erhalten; ich gewann vielmehr bald die Überzeugung, dass die Darstellung des reinen Antimonwasserstoffs im gasigen Zustande, wegen der schon bei sehr niedrigen Kältegraden erfolgenden Zersetzung desselben, nicht möglich sei, und dass die einzige Methode, Antimonwasserstoff im reinen Zustande zu erhalten, auf der Erstarrung desselben basirt werden könne.

Zur Darstellung des Antimonwasserstoffs benutzte ich eine aus 2 Theilen reinen Sb und 3 Theilen reinen Zn zusammengesetzte Legierung (etwa 100 Grm. für jeden Versuch), welche, fein gepulvert, in einem geräumigen Kochkolben mit verdünnter Schwefelsäure übergossen wurde. Verwendet man die Legierung in kleinen Stücken, so enthält das sich entwickelnde Gas nur in den ersten Minuten etwas Antimonwasserstoff; nach Verlauf einiger Minuten entweicht aus dem Kolben fast nur reiner Wasserstoff. Durch feines Pulverisiren der Legierung kann man die Entwicklung des SbH_3 bedeutend verlängern.

Das mittelst Chlorcalcium getrocknete Gas wurde in eine in flüssiges Äthylen eingetauchte Glasröhre eingeleitet, wobei das SbH_3 als eine weisse Schneemasse an den Wänden der Röhre erstarrte. Erst nach einer halben Stunde hatte sich eine, wenn auch im Ganzen unbedeutende, doch zur Anstellung der folgenden Versuche genügende Menge angesammelt. In der Siedetemperatur des Äthylens ($-102^{\circ}5$) verbleibt der SbH_3 lange Zeit als weisse Schneemasse an den Wänden der Röhre haften;

sobald aber durch Hinzugiessen von Äther die Temperatur des Äthylens allmählig erhöht wird, schmilzt der SbH_3 zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird nun die Temperatur des Äthylens durch Evacuiren wieder erniedrigt, so erstarrt der SbH_3 abermals, indem er sich in eine farblose und durchsichtige Eismasse verwandelt. Mittelst eines in das flüssige Äthylen eingetauchten Wasserstoffthermometers trachtete ich die Schmelztemperatur des SbH_3 möglichst genau zu bestimmen. Bei drei Versuchen, welche stets mit neuen Mengen des Gases ausgeführt wurden, erhielt ich die Zahlen $-91^{\circ}1$, $-91^{\circ}5$ und $-92^{\circ}0$. Die aus diesen drei Versuchen erhaltene Mitteltemperatur von $-91^{\circ}5$ nehme ich als den Schmelzpunkt des SbH_3 an.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bekommt der flüssige SbH_3 allmählig eine dunklere Farbe; bald darauf bedecken sich die inneren Wände des Glasröhrchens oberhalb der Flüssigkeit mit einem schwarzen Metallspiegel; fast gleichzeitig wird auch der flüssige SbH_3 selbst in Folge einer Zersetzung schwarz und undurchsichtig. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung des SbH_3 erfolgt, versuchte ich gleichfalls zu bestimmen, ich bekam aber nicht genug übereinstimmende Resultate, indem zwei Bestimmungen mir die Zahlen -65° und -56° lieferten. Jedenfalls erfolgt eine theilweise Zersetzung des SbH_3 schon bei sehr niedrigen Temperaturen; dieser Umstand erklärt uns, warum die bekannten Methoden der Darstellung des SbH_3 stets eine Mischung von H und SbH_3 liefern, in welcher die Menge des letzteren so unbedeutend ist.

Wird die Temperatur des Äthylens durch Hinzugiessen des Äthers noch weiter erhöht, so vergrössert sich auch der Antimonspiegel; indessen verbleibt auch der SbH_3 noch lange im flüssigen Zustande und beginnt erst dann sich zu verflüchtigen und den charakteristischen Geruch zu verbreiten, wenn sich die Temperatur bis -18° gesteigert hat. In drei Versuchen, in welchen ich — mit Benützung eines Schwefelkohlenstoff-Thermometers — die Siedetemperatur des SbH_3 bestimmte, erhielt ich Zahlen, welche von -18° nur wenig differirten. Nach dem Verdampfen des flüssigen SbH_3 bedeckte sich das Verflüssigungsröhrchen in seiner ganzen Länge mit einem starken Antimonspiegel.