584. K. Olszewski: Zur Reindarstellung des Antimonwasserstoffes.

(Eingegangen am 23. October 1901.)

Die in diesen Berichten im laufenden Jahre, Seite 2339 publicirte Arbeit der HHrn. Stock und Doht über »die Reindarstellung des Antimonwasserstoffes«, zwingt mich, folgende Bemerkungen zu veröffentlichen:

Die HHrn. Stock und Doht bezeichnen, indem sie sich auf meine Abhandlung in den »Monatsheften für Chemie«¹⁾ berufen, die daselbst enthaltenen Angaben als irrthümlich (S. 2341), und führen gleich im Anfang an, nach meinen Versuchen hätte sich der Antimonwasserstoff schon bei sehr tiefen Temperaturen dissociiren sollen. Da aber dieses dem Texte meines Aufsatzes nicht entspricht, erlaube ich mir, den betreffenden Passus hier wörtlich anzuführen:

»In meinen Versuchen gelang es mir auch nicht, reineren Antimonwasserstoff zu erhalten; ich gewann vielmehr bald die Ueberzeugung, dass die Darstellung des reinen Antimonwasserstoffes 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.«

Aus dem Texte meiner Abhandlung kann leicht ersehen werden, dass die Versuche in einem offenen Glasrohr angestellt wurden, zu welchem der Luftzutritt zwar erschwert, aber nicht abgeschnitten war, und dass ich in dem Aufsätze ausdrücklich von einer Zersetzung, die schon in tiefer Temperatur stattfindet, nicht aber von einer Dissociation, wie es die oben genannten Verfasser behaupten, spreche. Meine Aufgabe war damals die Bestimmung des Schmelzpunktes des Antimonwasserstoffes, und ich bemühte mich garnicht, ihn im reinen Zustande als Gas zu erhalten; ich stellte ihn aber in reinem Zustande als festen Körper dar, und zwar als eine schneeartige, weisse, bezw. eine durchsichtige, farblose, eisähnliche Masse; im flüssigen Zustande als eine farblose Flüssigkeit, die einen constanten Erstarrungspunkt besass. Diese Eigenschaften des von mir gehandhabten Körpers zeigen wohl zur Genüge, dass ich bei meinen Versuchen den Antimonwasserstoff in reinem Zustande erhalten habe, und dass derselbe in diesem Zustande schon vor fünfzehn Jahren bekannt war, im Gegensatz zu den Behauptungen der HHrn. Stock und Doht.

Bei der Gelegenheit der Bestimmung des Erstarrungspunktes notirte ich die Erscheinungen, die ich bei der Erhöhung der Temperatur beobachtet habe: ich sah nämlich, dass bei der Temperatur

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 7, 371 [1886].

von -65° bis -56° , in einer offenen Röhre — ich bemerke dieses nochmals — beim Luftzutritt, die Zersetzung des Antimonwasserstoffes begann, die sich durch leichtes Bräunlichwerden der Flüssigkeit kundgab; es war dies also keine »starke Zersetzung der Substanz«, sondern nur der Beginn einer solchen. Dieses sind jedenfalls Anzeichen einer sehr grossen Zersetzlichkeit des SbH_3 , wenn auch nur beim Luftzutritt, die ihn von der nächstverwandten Verbindung, d. i. dem Arsenwasserstoff, deutlich unterscheiden. Die Annahme also, dass eben diese leichte Zersetzlichkeit des Antimonwasserstoffes der Grund ist, dass man auch mit Hülfe von anderen, bekannten, chemischen Reactionen diesen Körper direct in reinem Zustande nicht erhalten kann, wurde von den HHrn. Stock und Doht nicht widerlegt, da sie, indem sie sich derselben Methode wie ich bedienten, ebenso wie ich nur ein Gemisch von Wasserstoff mit wenigen Procenten SbH_3 erhielten, welchen sie erst dann, ebenso wie ich, durch Ausfrieren isolirten.

Ich beobachtete ferner, dass bei weiterer Temperatursteigerung die Zersetzung zunahm, die Flüssigkeit sich schwärzte, unter Abscheidung eines starken Antimonspiegels an den Glaswänden, und dass sich in der Nähe von -18° der Antimonwasserstoff stark verflüchtigte. Diese Temperatur liegt offenbar in der Nähe des Siedepunktes; ich hebe aber hervor, um mich vor etwaigen späteren Vorwürfen zu schützen, dass ich dieselbe gar nicht als genau betrachte, und zwar wegen der angewendeten Methode, die keineswegs als präcis zu bezeichnen ist; zur Temperaturmessung benutzte ich nämlich ein Schwefelkohlenstoff-Thermometer, welches dazu, wegen der kleinen Menge der zu Gebote stehenden Flüssigkeit, nicht in dieselbe direct, sondern in das die Flüssigkeit umgebende Bad von flüssigem Aethylen und Aether hineingetaucht war. Aus diesen Gründen glaube ich, dass die wahre Siedetemperatur des Antimonwasserstoffes einige Grade niedriger liegt als die von mir beobachtete. Ich betone nochmals, dass es nicht meine Absicht war, die Eigenschaften des gasförmigen Antimonwasserstoffes zu untersuchen; ich trachtete also nicht danach, etwaige Cautelen anzuwenden, um der Zersetzung desselben durch atmosphärische Luft vorzubeugen.

Die beiden Verfasser behaupten, meine Arbeit scheine »die Chemiker von der weiteren Untersuchung des Antimonwasserstoffes abgeschreckt zu haben«. Der Umstand aber, dass sie sich in ihren Untersuchungen meiner Methode bedienten, die ich als die einzige beschrieb, welche zur Reindarstellung des Antimonwasserstoffes dienen kann, führt eher zu einem entgegengesetzten Schlusse.

Krakau, I. Chemisches Institut der Universität.