

4-phenyl-urazol, welches aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättern zur Abscheidung kommt. Die Substanz erweicht oberhalb  $195^{\circ}$  und schmilzt bei  $201^{\circ}$ , sie wird nur von siedendem Alkohol und Eisessig in grösseren Mengen aufgenommen.

0.155 g Sbst.: 21.6 ccm N ( $18^{\circ}$ , 740 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.66.

### 360. Alfred Stock und Walther Doht: Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Antimonwasserstoff,  $SbH_3$ , war bisher in reinem Zustande nicht bekannt. Man nahm vielmehr an — wie unsere im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, zu Unrecht —, dass das Gas schon bei sehr niedriger Temperatur dissociirt und daher bei gewöhnlicher Temperatur nur mit einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff gemengt zu erhalten sei.

Entdeckt wurde der Antimonwasserstoff 1837 von Lewis Thompson<sup>1)</sup> und unabhängig von diesem durch Pfaff<sup>2)</sup>. Beide fanden, dass Antimonverbindungen im Marsh'schen Apparate dem Arsen entsprechende Reactionen zeigen. Noch in demselben Jahre veröffentlichte Simon<sup>3)</sup> ausführlichere Untersuchungen über das neue Gas, sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien, vornehmlich aber über seine Unterscheidung vom Arsenwasserstoff. Diese letztere Frage interessirte überhaupt in den nächsten Jahren die Chemiker, welche sich mit dem Antimonwasserstoff beschäftigten, am meisten. Die französische Akademie ernannte wiederholt Commissionen zur Prüfung der wegen ihrer Bedeutung für die gerichtliche Chemie wichtigen Marsh'schen Probe. So kommt es, dass man über das analytische Verhalten des neuen Gases bald völlig unterrichtet war; um so weniger wusste man aber von seinen übrigen Eigenschaften, da alle Darstellungsmethoden neben einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff nur äusserst wenig Antimonwasserstoff lieferten. Die Angaben der verschiedenen Verfasser widersprechen sich denn auch zum grossen Theile; die Einen<sup>4)</sup> hielten ihn für geruchlos, andere meinten, er rieche nach Arsenwasserstoff u. dergl. mehr. Einige der Autoren haben zweifellos fast reinen Wasserstoff mit minimalen

<sup>1)</sup> London und Edinb. phil. Mag. May 1837, 353; auch Journ. f. prakt. Chem. 11, 369 [1837].

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 42, 339 [1837].    <sup>3)</sup> Pogg. Ann. 42, 563 [1837].

<sup>4)</sup> Vergl. Capitaine, Journ. de Pharm. 1839, 516.

Mengen Antimonwasserstoff unter den Händen gehabt. Die meisten wählten die Zersetzung von Antimonzinklegierungen durch verdünnte Säuren zur Entwicklung des Gases<sup>1)</sup>, dabei blieb allerdings der bei weitem grösste Theil des Antimons elementar abgeschieden zurück; dasselbe ist der Fall, wenn man in einer sauren Antimonlösung durch Einbringen von Zink Wasserstoff entwickelt<sup>2)</sup>. Ersetzt man dabei das Zink durch Eisen, so entsteht überhaupt kein Antimonwasserstoff<sup>3)</sup>. Dagegen bildet er sich beim Zersetzen vieler anderer Antimonlegierungen mit verdünnten Säuren, z. B. aus Antimonkalium<sup>4)</sup>, aus Legierungen des Antimons mit den alkalischen Erden<sup>5)</sup> oder mit Thallium<sup>6)</sup> und Blei<sup>7)</sup>. Gumpert<sup>8)</sup> rieth zur Darstellung von Antimonwasserstoff in möglichst concentrirtem Zustande Natriumamalgam mit einer ziemlich gesättigten Lösung von Antimontrichlorid zu übergiessen. Nach einer Reihe weiterer kleinerer Arbeiten<sup>9)</sup>, welche nur einzelne Eigenschaften des Antimonwasserstoffgases behandelten, erschien 1876 eine Abhandlung von Jones<sup>10)</sup>, welcher die verschiedenen Darstellungsmethoden nachgeprüft und den Antimonwasserstoff zu analysiren versucht hatte. Auf die Formel des Antimonwasserstoffgases als  $\text{SbH}_3$  war bis dahin nur aus der Analyse der mit Silbernitrat erhaltenen Verbindung  $\text{SbAg}_3$ , welche Lassaigne<sup>11)</sup> analysirt hatte, geschlossen worden. Rose<sup>12)</sup> hatte dagegen eine andere Zusammensetzung des Antimonwasserstoffes angenommen, weil er mit Quecksilberchloridlösung anders zusammengesetzte Niederschläge erhielt, als mit Arsen- und Phosphorwasserstoff. Jones, der sich der Gumpert'schen Darstellungsweise als der vortheilhaftesten bediente, versuchte zunächst das erhaltene Gas durch Messung der Volumzunahme beim Durchschlagen elektrischer Funken zu analysiren. Das glückte ihm nicht, weil der Antimongehalt des Gases zu gering war. Dagegen gelang es ihm, das Verhältniss des Antimons zum gebundenen Wasserstoff

<sup>1)</sup> S. Vogel, Journ. f. prakt. Chem. 13, 55 [1838]; Meissner und Hankel, Journ. f. prakt. Chem. 25, 243 [1842].

<sup>2)</sup> Vgl. Jacquelin, Compt. rend. 16, 28 [1843].

<sup>3)</sup> Vergl. Dupasquier, Compt. rend. 14, 511 [1842].

<sup>4)</sup> Schiel, Ann. d. Chem. 104, 223 [1857].

<sup>5)</sup> Caron, Compt. rend. 48, 440 [1859].

<sup>6)</sup> Carstanjen, Journ. für prakt. Chem. 102, 65, 129 [1867].

<sup>7)</sup> v. d. Planitz, diese Berichte 7, 1664 [1874].

<sup>8)</sup> Journ. für prakt. Chem. 94, 398 [1865].

<sup>9)</sup> Dragendorff, Zeitschr. für analyt. Chemie 5, 200 [1866]; Husson, Compt. rend. 67, 56 [1868]; Mahn, Jenaische Zeitschr. für Med. u. Naturw., 1869. Skey, Chem. News 34, 147 [1876].

<sup>10)</sup> Journ. of the Chem. Society 29, 641 [1876].

<sup>11)</sup> Journal de Chimie Médicale 17, 443.

<sup>12)</sup> Pogg., Ann. d. Chem. 51, 423 [1840].

ungefähr als 1 : 3 zu ermitteln, indem er das Gas im Sonnenlicht über Schwefel leitete, wobei die Reaction  $2 \text{SbH}_3 + 6 \text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$  erfolgt. Weitere Analysen des Gases waren vor unseren Untersuchungen nicht gemacht worden.

Riban<sup>1)</sup> untersuchte 1879 die Absorption von Antimonwasserstoff durch Kupferchlorür, und Poleck und Tümmel<sup>2)</sup> beschrieben die mit Silbernitrat zu erhaltenden Niederschläge. Für die Erzeugung des Antimonwasserstoffes kneteten sie 8 Theile frisch reducirtes trockenes Antimon mit 400 Theilen 2-procentigen Natriumamalgams zusammen und zersetzten die Mischung mit Wasser.

1886 machte Olszewski<sup>3)</sup> den Versuch, den Antimonwasserstoff mit Hilfe siedenden Aethylens (Sdp. — 102.5°) zu verflüssigen und so rein darzustellen. Er giebt an, dass er ihn zunächst als weisse schneeartige Masse erhalten habe, welche beim langsamen Steigen der Temperatur bei — 91.5° schmolz. Bei — 65 bis — 56° trat dann unter Antimonabscheidung eine starke Zersetzung der Substanz ein, während eigentliches Sieden erst bei — 18° begann. Olszewski erklärte mit dieser Erscheinung, dass nämlich die Zersetzungstemperatur des Antimonwasserstoffes weit unter seinem Siedepunkt liege, die Thatsache, dass nach allen Darstellungsmethoden nur ganz antimonarme Gasgemenge zu erhalten sind. Seine Angaben, welche in die gesammte Litteratur übergingen, sind, wie wir bei unseren Versuchen fanden, irrtümlich; wahrscheinlich enthielt das Gas Verunreinigungen, welche die leichte Zersetzlichkeit veranlassten, vielleicht kam es auch mit Luft in Berührung, deren Gegenwart selbst in Spuren den Zerfall in Antimon und Wasserstoff ausserordentlich beschleunigt.

Die Olszewski'sche Arbeit scheint die Chemiker von der weiteren Untersuchung des Antimonwasserstoffes abgeschreckt zu haben. Denn nur eine auffallend geringe Zahl von Arbeiten beschäftigten sich in neuerer Zeit mit ihm. Brunn<sup>4)</sup> fand, dass das Gas durch Jod ähnlich dem Arsenwasserstoff ganz zersetzt werde, mit Schwefelwasserstoff schon im Dunkeln und bei Luftabschluss reagire und bei 150° vollständig in seine Componenten zerfalle. Bartels<sup>5)</sup> beschäftigte sich mit der Einwirkung des Antimonwasserstoffgases auf Metallsalzlösungen, und Berthelot und Petit<sup>6)</sup> endlich bestimmten die Bildungswärme des Gases zu — 84.5 Cal., indem

<sup>1)</sup> Compt. rend. 88, 584 [1879]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2435 [1883].

<sup>3)</sup> Monatsh. für Chem. 7, 371 [1886].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 2546 [1888] und 22, 3202 [1889].

<sup>5)</sup> Inaugur.-Dissertation, Berlin. 1889.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 108, 546 [1889] u. Ann. de Chem. et de Phys. [6], 17, 65 [1889].

sie es mit dem gleichzeitig entwickelten Wasserstoff in eine salzsaure Lösung von Brom in Bromkalium leiteten, wobei die Reaction  $\text{SbH}_3 + 8 \text{Br} = \text{SbBr}_3 + 3 \text{HBr}$  stattfindet. Seitdem ist über den Antimonwasserstoff nicht mehr gearbeitet worden.

Die Leichtigkeit, mit der man heute die Verflüssigung der Gase mittels flüssiger Luft bewerkstelligen kann, veranlasste uns, die Versuche zur Reindarstellung des Gases durch vorherige Verflüssigung noch einmal aufzunehmen. Wir hatten dabei, wie vorausgeschickt sei, im Gegensatz zu Olszewski, den gewünschten Erfolg. Da es uns zunächst nur darauf ankam, festzustellen, ob reiner Antimonwasserstoff existenzfähig ist, so bedienten wir uns zu seiner Entwicklung der von Jones und Olszewski angewandten Methoden, ohne uns zunächst mit einer Prüfung der anderen früher vorgeschlagenen zu befassen. Durch Einwirkung von angesäuerter Antimonlösung auf Natriumamalgam gewinnt man ein relativ antimonreiches Gas, welches aber wegen des schwer zu vermeidenden Carbonatgehaltes des Amalgams Kohlensäure enthält, die sich zugleich mit dem Antimonwasserstoff condensirt und bei dem dadurch nothwendig gewordenen fractionirten Verdampfen Verluste an Letzterem bedingt. Wenn man eine Antimonzinklegirung mit durch Auskochen von Kohlensäure befreiter Salzsäure zersetzt, vermeidet man allerdings die Bildung der Kohlensäure, erhält aber auch ein sehr antimonarmes Gas. Wir verwandten eine Legierung von 25 pCt. Antimon und 75 pCt. Zink. Es ist das die antimonärmste Legirung, welche noch so spröde ist, dass sie gepulvert werden kann. Kleine Portionen dieses grobgepulverten Antimonzinks, je etwa 1 g, wurden mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Weinsäurelösung übergossen (der Weinsäurezusatz begünstigt die Antimonwasserstoffentwicklung) und mit verdünnter Salzsäure überschichtet. Wir nahmen die Entwicklung in kurzen Reagensgläschen vor, deren mehrere nebeneinandergeschaltet mit dem Trockenapparate in Verbindung standen. Sobald die Gasentwicklung in einem der Gläschen nachliess, wurde es mit frischer Legierung und Säure beschickt. Das entwickelte Gas passirte zwei Waschgläschen mit eiskaltem Wasser und wurde dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Uebrigens war sein Gehalt an Antimonwasserstoff immer ein sehr geringfügiger. Die einzelne Operation, die etwa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden dauerte, lieferte uns nur 0.1 — 0.15 g reines Antimonwasserstoffgas. Eigenthümlich war es, dass Antimonzinklegirungen, die wir auf gleiche Weise erhalten hatten, sehr verschiedenartige Ausbeuten an Antimonwasserstoff lieferten. Es scheint, dass vielleicht kleine Verunreinigungen der angewendeten Materialien von Einfluss auf den Antimongehalt des entwickelten Wasserstoffs sind. Zur Condensation diente uns ein dünnwandiges enges U-Röhrchen, das in flüssiger Luft gekühlt wurde. Die oberen Teile seiner beiden Schenkel waren durch ein Querrohr ver-

bunden; ein Dreiweghahn gestattete, beim Wiederverdampfen des verflüssigten Antimonwasserstoffs den einen Schenkel an seinem oberen Theile direct mit dem anderen zu verbinden; dadurch wurde der Wasserstoff beim Ansteigen des 60 Mal schwereren Antimonwasserstoffs in beiden Schenkeln des U-Rohres rasch und gleichmässig verdrängt.

Der Antimonwasserstoff setzte sich unmittelbar unter der Einleitungsstelle als fester, weisser Ring ab. Gelegentlich bildete er auch farblose kleine Krystalle. Sobald man durch Herausnehmen des U-Röhrchens aus der flüssigen Luft die Temperatur erhöhte, schmolz er zu einem farblosen Tropfen zusammen, der bei höherer Temperatur ohne Hinterlassung irgend eines Rückstandes (manchmal blieb ein wenig Wasser zurück, wenn die Gasentwicklung etwas schnell erfolgt war) verdampfte. Wir fingen das Gas unter Verwerfung der ersten, Wasserstoff enthaltenden, Antheile über Quecksilber auf. Es erwies sich als völlig reiner Antimonwasserstoff, der keineswegs so leicht zersetzlich ist, wie man bisher annahm. Bei Luftabschluss und in gut ausgespülten, von Alkali befreiten Gläsern, hält er sich stundenlang auch im Licht ganz unzersetzt. Dagegen ist er äusserst empfindlich gegen Einwirkung von Luft, welche schon in Spuren eine fast momentan beginnende Antimonabscheidung hervorruft. Aehnlich wirkt lufthaltiges Wasser, indem es sich bereits nach kurzem Durchleiten des Gases gelb färbt und trübt, während ausgekochtes Wasser klar bleibt.

Zur Analyse des Gases bestimmten wir erstens die Volumzunahme, welche es beim Durchschlagen des Funkens oder beim Erwärmen erfährt. Der elektrische Funke bewirkt augenblicklichen Zerfall in Antimon und Wasserstoff unter Explosion. Längeres Durchschlagen ruft keine Veränderung weiter hervor; die bei der Explosion erfolgende Volumzunahme beträgt genau die Hälfte des ursprünglichen Volums:

- I. 20.0 ccm ergaben nach dem Durchschlagen des Funkens 30.0 ccm.
- II. 23.96   »       »       35.94 ccm.

Die explosionsartige Zersetzung erfolgt auch noch, wenn der Antimonwasserstoff mit Wasserstoff gemengt ist: Ein Gas, welches 40 pCt. Wasserstoff enthielt, explodirte, ein anderes mit 75 pCt. Wasserstoff dagegen nicht mehr. Das Antimon scheidet sich bei der Explosion als graues Pulver ab, welches sich bei längerem Stehen mit dem Quecksilber amalgamirt.

Erwärmt man das Gas enthaltende Glasrohr mit einem Bunsenbrenner, so scheidet sich das Antimon nach kurzer Zeit quantitativ als festhaftender Spiegel von der Farbe des Quecksilbers ab. Das Volum vermehrt sich auch hierbei genau um die Hälfte.

24.0 ccm gaben 36.0 ccm.

Dass das zurückbleibende Gas reiner Wasserstoff war, zeigte uns der eudiometrische Versuch.

9.15 ccm verbrauchten bei der Explosion mit überschüssigem Sauerstoff 4.57 ccm O.

Um die Dichte des reinen Gases zu bestimmen, füllten wir ein kleines Pyknometer mit ihm und bestimmten die Gewichtszunahme gegen sein Gewicht, wenn es mit Luft gefüllt war.

13.828 ccm Antimonwasserstoff wogen bei  $22.5^{\circ}$  und 765 mm Druck 0.0717 g, d. h. 1 ccm wog 0.00518 g. Daraus folgt die Dichte, bezogen auf Wasserstoff von gleicher Temperatur und Druck, = 61.83 statt der für  $\text{SbH}_3$  berechneten 61.5. Auf Luft bezogen ist sie 4.303. Eine zweite Bestimmung ergab die Werthe 61.65, bzw. 4.291.

Um noch einen letzten Beweis für die Richtigkeit der Formel  $\text{SbH}_3$  zu haben, machten wir eine Antimonbestimmung des Gases. Eine gewogene Menge desselben wurde langsam durch einen Wasserstoffstrom verdrängt und die Hauptmenge des Antimons als Spiegel beim Durchleiten durch ein erhitztes Rohr abgeschieden. Zum Schluss passirte das Gas einen mit warmem Königswasser gefüllten Kugelapparat. Das im Rohr abgeschiedene Antimon wurde in Königswasser gelöst, das Chlor durch Kochen und Zugabe von schwefliger Säure zerstört und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, um, im Kohlensäurestrom auf  $225^{\circ}$  erhitzt, als  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  zur Wägung gebracht zu werden.

0.0717 g  $\text{SbH}_3$  ergaben 0.0691 Sb; berechnet ist 0.0699 g Sb.

Mit der Bemerkung, dass der reine Antimonwasserstoff einen sehr charakteristischen, dumpfigen, schwach an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, ganz verschieden von dem des Arsen- oder Phosphorwasserstoffes, hat, wollen wir diese erste Mittheilung schliessen. Später werden wir über das Gas, den Werth der verschiedenen Darstellungsmethoden, seine chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften ausführlich berichten.

### 361. A. Buntrock: Zur neueren Entwicklung der Anthrachinonfarbenchemie.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Die Bemerkungen des Hrn. Liebermann am Schlusse seiner Ausführungen: »Die Beizfärberegel halte ich für etwas noch nicht definitiv Abgeschlossenes, aber für ein entwicklungsfähiges Stück Erkenntniss auf dem schwierigen Gebiet der Färberei; gut untersuchte widersprechende Fälle können die Theorie klären und erweitern« (diese Berichte 34, 1562 [1901]) geben mir Veranlassung, nochmals