

kannt werden kann. Die eben angeführte Reihenfolge ist identisch mit der elektrischen Spannungsreihe, und geht deshalb daraus hervor, daß die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd an der Luft zu bilden, bei den Metallen direkt abhängig von dem elektropositiven Verhalten des Metalles ist.

## Über die katalytische Zersetzung von Arsenwasserstoff.<sup>1)</sup>

(Mitteilung aus dem Institute von E. Beckmann, Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.)

Von Dr. GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. d. 23. 2. 1904.)

Die Beobachtungen, welche ich bei Verwendung von feinfaserigen Stoffen (Watte, Glaswolle) zum Trocknen der im Marsh'schen Apparate entwickelten Gase machte<sup>2)</sup>, führten zu der Vermutung, daß der Arsenwasserstoff durch derartige Substanzen zersetzt werde.

Um hierüber Gewißheit zu erlangen, stellte ich Versuche in größerem Maßstabe an. Diese schienen zunächst die gehegte Vermutung nicht zu bestätigen, da Arsenwasserstoff, durch Wasserstoffgas stark verdünnt, in einem Glasgefäße mit Baum- oder Glaswolle aufbewahrt, auch bei Gegenwart von Luft, tagelang unverändert blieb. Als ich dann aber die Versuche dahin abänderte, daß ich feuchte Materialien anwandte, war alsbald eine Einwirkung zu bemerken. Bei der Verwendung im Marsh'schen Apparate ist ja die Baumwolle anfangs wohl trocken, aber sie nimmt dann die Feuchtigkeit aus dem Gase auf, so daß sie alsbald zersetzend wirken kann. Hier spielt also auch, wie bei so vielen chemischen Reaktionen, die Gegenwart von Wasser eine große Rolle.

Diese zersetzende Wirkung feinfaseriger Stoffe läßt sich am einfachsten auf folgende Weise demonstrieren: In mehrere Glaszylinder bringt man, auf etwa  $\frac{1}{3}$  ihrer Länge, locker verteilte Baumwolle, Glaswolle oder dgl. und schützt dieselbe vor dem Herabfallen beim Umkehren durch passend gebogene, in den Zylindern federnd sich festklemmende Drähte. Die Zylinder werden dann vollständig mit Wasser gefüllt und nebst einem oder zwei nicht mit Baumwolle oder dgl. versehenen, umgekehrt in eine pneumatische Wanne gesetzt. Leitet man nun arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas in die Zylinder ein, so bemerkt man nach einiger Zeit, daß dasselbe in den leeren Gefäßen unverändert geblieben, in den übrigen aber unter Dunkelfärbung der betreffenden feinfaserigen Stoffe teilweise zersetzt ist. Die Wirkung tritt noch schneller ein, bei Gegenwart von etwas Luft oder Sauerstoff. Dabei scheidet sich auf der Glaswolle am meisten Arsen ab.

Daß dieses nicht nur eine Folge der größeren Oberfläche ist (die Baumwollfasern setzen sich in nassem Zustande zu dichten Pauschen zusammen,

während von den einzelnen Glasfäden das Wasser leichter wieder abläuft), sondern auch der alkalischen Eigenschaft des Glases, scheint aus Parallelversuchen mit Quarzwolle hervorzugehen. Fein verteilte Quarzfäden<sup>3)</sup> von annähernd gleicher Stärke wie die Glasfäden, wirkten allerdings ebenfalls in feuchtem Zustande zersetzend auf den Arsenwasserstoff ein, jedoch merklich weniger, ungefähr in gleichem Maße wie die Baumwolle.

Da der Arsenwasserstoff, über Wasser aufbewahrt, sich allmählich langsam zersetzt, diese Reaktion aber durch Gegenwart feinfaseriger Stoffe (also von Körpern mit großer Oberfläche), bedeutend beschleunigt wird, so muß man diese Vorgänge, der Ostwald'schen Definition gemäß, wohl als katalytisch bezeichnen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß Alkohol in ähnlicher Weise wirkt. Als ich mir einen Vorrat von arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoff über absolutem Alkohol als Sperrflüssigkeit gesammelt hatte, war am folgenden Tage das Gasometer mit dichten schwarzbraunen Flocken von abgeschiedenem Arsen gefüllt, während das Gasvolumen entsprechend zugenommen hatte. Bei dem Alkohol könnte irgend eine chemische Reaktion die Zersetzung einleiten und beschleunigen, wie das in geringem Maße bei alkalischem Glase auch der Fall wäre. Eine derartige Annahme ist jedoch bei Verwendung von Baumwolle oder Quarzfäden kaum plausibel, so daß man hier die beschleunigte Zersetzung wohl nur als eine Folge der „Oberflächenwirkung“ deuten kann. Daß die Beschaffenheit der Gefäßwandungen bei Gasreaktionen eine große Rolle spielt, ist schon mehrfach beobachtet.<sup>4)</sup>

Dieser Fall würde jedenfalls in das Gebiet der Autokatalyse<sup>5)</sup> gehören. Die anfangs an der Oberfläche ausgeschiedene geringe Arsenmenge beschleunigt ihrerseits den Zerfall des Gases, wie das aus der von mir wiederholt gemachten Beobachtung hervorgeht, daß beim Aufbewahren von Arsenwasserstoff in Glasgefäßen die Arsenabscheidung meistens von einer Stelle ausgeht und sich dann allmählich über die ganze Oberfläche verbreitet. So erhielt auch Cohen (l. c.) bei seinen Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur, bzw. verschiedener indifferenten Gasmedien auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs erst dann konstante Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn sich die ganze innere Fläche der Gefäßwandung mit Arsen überzogen hatte. Neuerdings hat Nernst<sup>6)</sup> für die Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen die Theorie geltend

<sup>3)</sup> Dieselben werden von W. C. Heraeus, Hanau, zum Preise von 10 M für 1 g geliefert.

<sup>4)</sup> Vgl. van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik (Leipzig 1896) S. 45 ff. V. Meyer und Krause, Liebigs Ann. **264**, 85 (1891). V. Meyer und Askénasy, ibid. **269**, 49 (1892). Kooij, Z. f. physik. Chem. **12**, 155 (1893); E. Cohen, ibid. **20**, 303 (1896); **25**, 493 (1898); M. Bodenstein, ibid. **46**, 725 (1903).

<sup>5)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) Bd. II, 2, 264.

<sup>6)</sup> Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904); s. auch E. Brunner, ibid. **47**, 56, (1904).

<sup>1)</sup> Aus der im Juni 1904 eingereichten Habilitationsschrift des Verf.

<sup>2)</sup> Siehe diese Z. **18**, 416.

gemacht, daß es sich dabei in erster Linie um Diffusionsvorgänge an der Grenze der beiden Phasen handle.

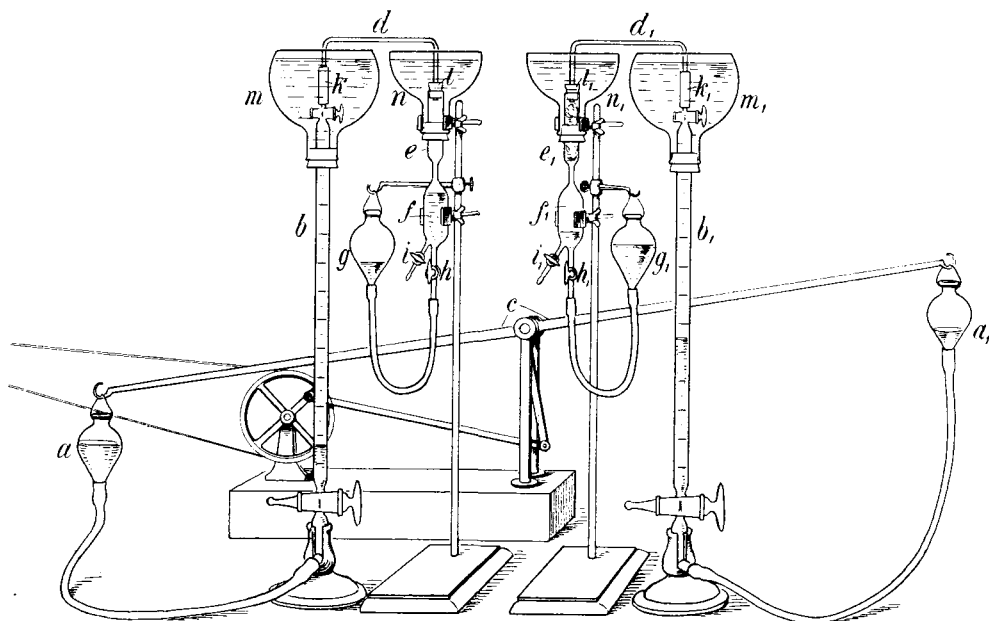
Im vorliegenden Falle lag mir nun daran, durch Versuche in größerem Maßstabe zu zeigen, daß solche feinfaserigen Stoffe, wie Watte oder Glaswolle, als Trockenmittel für die im Marsh'schen Apparate entwickelten Gase völlig ungeeignet sind. Ich bediente mich dazu der unten in  $\frac{1}{10}$  der nat. Größe abgebildeten Apparate, welche die Bedingungen des Trocknens der Gase beim Marsh'schen Verfahren möglichst innehalten und dabei den Gang der Zersetzung durch Bestimmung der Volumenänderung des Gases zu beobachten gestatten.

Die Niveaugefäße  $a$  und  $a_1$  der beiden Gasbüretten  $b$  und  $b_1$  werden durch eine Schaukelvorrichtung  $c$  abwechselnd gehoben und gesenkt. Dadurch wird das durch Wasser (oder eine andere

einer gewöhnlichen Gaspipette mit verd. Silbernitratlösung absorbierte.

Die Zersetzung kann verschieden verlaufen, je nachdem, ob der Arsenwasserstoff nur mit Wasserstoff vermischt ist, oder ob zugleich auch Sauerstoff (bzw. Luft) zugegen ist. Im ersteren Falle geht der einfache Zerfall:  $2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$  (nach den Untersuchungen von van't Hoff monomolekular) vor sich, nimmt also das Volumen um die Hälfte des vom zersetzten Arsenwasserstoff eingenommenen zu. Bei Gegenwart von Sauerstoff dagegen tritt eine Volumabnahme ein, gemäß dem Reaktionsvorgange:  $4\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{As} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dabei kann zugleich eine Zersetzung im Sinne der ersten Gleichung stattfinden, wie das aus den weiter unten mitgeteilten Messungen wahrscheinlich wird.

Das Füllen der Apparate geschah in folgender Weise: Ein bestimmtes Quantum Wasserstoff-



Flüssigkeit) in den Büretten und den mit diesen durch gebogene Glasröhren  $d$  und  $d_1$  verbundenen Gefäßen  $e$   $f$  und  $e_1$   $f_1$  eingeschlossene Gas dauernd an dem im Rohre  $e_1$  befindlichen feinfaserigen Stoffe — in periodisch wechselnder Richtung — vorübergeführt; das Rohr  $e$  dagegen ist leer. Von Zeit zu Zeit werden die Sperrflüssigkeiten in  $f$  und  $f_1$  auf eine bestimmte Marke eingestellt die Hähne  $h$  und  $h_1$  geschlossen und die Volumina in den Büretten bei gleichem Niveau der Flüssigkeitsoberflächen in  $a$  und  $b$ , bzw.  $a_1$  und  $b_1$  abgelesen. Die mit Gummi hergestellten Verbindungsstellen  $k$ ,  $k_1$  und  $l$ ,  $l_1$  sind durch Wasserverschluß gedichtet.

Der für diese Versuche benutzte Arsenwasserstoff wurde aus Zink und einer Auflösung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Salzsäure im Kipp'schen Apparate entwickelt. Auf diese Weise gewinnt man ein Gas, welches je nach dem Arsengehalt der Salzsäure 5—15%  $\text{AsH}_3$  enthält und im Gasmotor über Wasser oder besser über konz. Chlornatriumlösung aufbewahrt werden kann. Die Zusammensetzung des Gases ermittelte ich, indem ich den Arsenwasserstoff in

Arsenwasserstoffgemisch, dem Gasometer entnommen, wurde in die Büretten  $b$  und  $b_1$  geleitet, nach Schließen der oberen Hähne wurden die Glasglocken  $m$  und  $m_1$  mit Wasser gefüllt. Sollte nun der Arsenwasserstoff, lediglich mit Wasserstoff gemischt, untersucht werden, so wurde die Luft in den Gefäßen  $e$   $f$  und  $e_1$   $f_1$  und den Röhren  $d$  und  $d_1$  durch längeres Durchleiten von Wasserstoffgas bei geschlossenen Hähnen  $h$  und  $h_1$  und geöffneten Hähnen  $i$  und  $i_1$  verdrängt, nach Schließen der Hähne  $i$  und  $i_1$  die Gasleitungsschläuche von den Röhren  $d$  und  $d_1$  unter Wasser entfernt und, nachdem bei geöffneten Hähnen  $h$  und  $h_1$  durch entsprechendes Heben der Niveaugefäße  $g$  und  $g_1$  das Gas auf ein bestimmtes Volumen eingestellt war, die Röhren  $d$  und  $d_1$  durch Gummischläuche  $k$  und  $k_1$  mit den Büretten  $b$  und  $b_1$  verbunden. Nach Öffnen der Bürettenhähne konnte dann das Heben und Senken der Niveaugefäße  $a$  und  $a_1$  beginnen.

Die Geschwindigkeit der Schaukelvorrichtung wurde auf 6—7 Doppelhübe in der Minute eingestellt.

Als Sperrflüssigkeit benutzte ich Wasser oder gesättigte Kochsalzlösung. Letztere ist insofern

geeigneter, als sie weniger Gas absorbiert, dagegen wirkt sie auf die feuchte Glaswolle trocknend ein, indem das adhärierende Wasser allmählich durch den bewegten Gasstrom zu der konz. Lösung mit der geringeren Dampftension geführt wird. Dadurch wird zugleich das durch die beiden Oberflächen der Sperrflüssigkeiten begrenzte Volumen etwas verringert.

Die Versuche, Quecksilber als Sperrflüssigkeit zu benutzen, scheiterten daran, daß dieses Metall selber auf den Arsenwasserstoff zersetzend einwirkt.

Folgende Versuchsreihen mögen als Beispiel

für die zersetzende Wirkung feuchter Glaswolle auf Arsenwasserstoff mit Wasserstoff allein oder mit diesem und Luft oder Sauerstoff gemischt, dienen.

Es bedeuten:

b = Barometerdruck in mm Quecksilber,

t = Temperatur,

v = abgelesenes Gasvolumen,

$v_0$  = Gasvolumen berechnet auf 0° und 760 mm Quecksilber-Druck,

$d_0$  = Differenz zwischen den einzelnen auf 0° und 760 mm berechneten Volumina und dem Anfangsvolumen.

a) Einwirkung feuchter Glaswolle auf ein Gemisch von Arsenwasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Sperrflüssigkeit: Frisches Wasser.

	b	t	Rohr I leer			Rohr II mit 1,5 g Glaswolle			$d_0' - d_0$
			v	$v_0$	$d_0$	v'	$v_0'$	$d_0'$	
Anfangsvolumen: {	AsH <sub>3</sub>	740,0	13,5	4,8	4,4	—	4,8	4,4	—
	H <sub>2</sub>	740,0	13,5	85,0	77,8	—	85,8	78,4	—
	O <sub>2</sub>	740,0	13,5	40,0	36,4	—	41,0	37,4	—
	Summa	740,0	13,5	129,8	118,6	—	131,6	120,6	—
nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunde Bewegung	740,0	12,0	129,2	118,8	+ 0,2	130,2	119,7	- 0,5	0,7
" 2 $\frac{1}{2}$ " " "	739,0	11,5	126,8	116,7	- 1,9	127,4	117,3	- 2,9	1,0
" 4 " " "	739,5	12,5	125,7	115,2	- 3,4	126,0	115,5	- 4,7	1,3
" 6 $\frac{1}{2}$ " " "	739,5	11,5	123,5	113,8	- 4,8	122,9	113,2	- 7,0	2,2
" 8 " " "	738,0	11,0	122,4	112,7	- 5,9	121,6	112,0	- 8,2	2,3
" 8 $\frac{1}{2}$ " " "	738,0	11,0	121,9	112,3	- 6,3	121,2	111,6	- 8,6	2,3
nach 13 Stunden Ruhe . . .	730,5	11,5	123,0	111,9	- 6,7	122,0	111,0	- 9,2	2,5
nach 3 Stunden Bewegung	733,0	11,8	120,7	110,1	- 8,5	119,0	108,5	- 11,7	3,2
" 6 " " "	733,0	10,8	118,5	108,4	- 10,2	116,1	106,3	- 13,9	3,7
" 10 " " "	733,5	10,0	116,4	107,0	- 11,6	114,4	105,2	- 15,0	3,4
nach 15 Stunden Ruhe . . .	730,0	10,7	117,0	106,7	- 11,9	115,0	104,9	- 15,3	3,4
nach 5 Stunden Bewegung	730,0	12,5	115,8	104,8	- 13,8	114,0	103,1	- 17,1	3,3
" 10 " " "	735,0	10,5	113,0	103,9	- 14,7	111,2	102,2	- 18,0	3,3
nach 13 Stunden Ruhe . . .	750,0	10,0	109,7	103,2	- 15,4	107,8	101,4	- 18,8	3,4
nach 6 Stunden Bewegung	755,0	11,5	107,4	101,0	- 17,6	105,8	99,5	- 20,7	3,1
" 9 " " "	757,0	12,5	107,0	100,6	- 18,0	105,6	99,3	- 20,9	2,9

b) Einwirkung feuchter Glaswolle auf ein Gemisch von Arsenwasserstoff, Wasserstoff und Luft.

Sperrflüssigkeit: Wasser, welches schon bei anderen Versuchen gebraucht war, also Gas gelöst enthielt.

	b	t	Rohr I leer			Rohr II mit 1,5 g Glaswolle			$d_0' - d_0$
			v	$v_0$	$d_0$	v'	$v_0'$	$d_0'$	
Anfangsvolumen {	AsH <sub>3</sub>	743	10,5	4,8	4,5	—	4,8	4,5	—
	H <sub>2</sub>	743	10,5	86,0	79,9	—	86,0	79,9	—
	Luft	743	10,5	40,0	37,2	—	41,0	38,1	—
	Summa	743	10,5	130,8	121,6	—	131,8	122,5	—
nach 2 Stunden Bewegung	742	10,0	129,1	120,1	- 1,5	129,6	120,6	- 1,9	0,4
" 7 " " "	744	10,0	126,0	117,6	- 4,0	125,8	117,4	- 5,1	1,1
nach 50 Stunden Ruhe . . .	733	10,5	127,0	116,4	- 5,2	125,8	115,3	- 7,2	2,0
nach 2 Stunden Bewegung	733	9,5	125,6	115,6	- 6,0	124,0	114,2	- 8,3	2,3
" 5 " " "	735	11,0	125,4	115,0	- 6,6	123,8	113,5	- 9,0	2,4
" 8 " " "	737	9,0	123,4	114,5	- 7,1	121,8	113,0	- 9,5	2,4

c) Einwirkung feuchter Glaswolle auf ein Gemisch von Arsenwasserstoff und Wasserstoff.

Sperrflüssigkeit: Gesättigte Kochsalzlösung.

				Rohr I leer			Rohr II mit 1,5 g Glaswolle			$d_0 - d_0'$
		b	t	v	$v_0$	$d_0$	$v'$	$v_0'$	$d_0'$	
Anfangsvolumen	AsH <sub>3</sub>	757,5	17,0	6,8	6,2	—	6,9	6,3	—	—
	H <sub>2</sub>	757,5	17,0	102,4	94,3	—	100,7	92,7	—	—
	Summa	757,5	17,0	109,2	100,5	—	107,6	99,0	—	—
nach 1 Stunde	Bewegung	757,7	17,0	108,8	100,1	— 0,4	107,2	98,7	— 0,3	0,1
" 3 Stunden	"	757,0	17,5	108,7	99,7	— 0,8	107,1	98,3	— 0,7	0,1
" 6 "	"	757,0	17,5	108,4	99,5	1,0	107,0	98,2	— 0,8	0,2
" 8 "	"	756,5	18,0	108,4	99,2	1,3	106,9	97,8	— 1,2	0,1
nach 17 Stunden	Ruhe . . .	756,5	17,6	108,3	99,3	— 1,2	106,9	98,0	— 1,0	0,2
nach 3 Stunden	Bewegung	756,0	18,5	108,4	98,9	— 1,6	107,0	97,6	— 1,4	0,2
" 5 "	"	755,0	18,5	108,0	98,4	— 2,1	106,8	97,3	— 1,7	0,4
" 8 "	"	754,5	18,5	107,6	97,9	— 2,6	106,5	97,0	— 2,0	0,6

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, tritt zwar immer während des Hin- und Herbewegens der Gase Volumverminderung durch Absorption in den Sperrflüssigkeiten ein, jedoch so, daß bei der Versuchsreihe c (AsH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>) in dem mit Glaswolle versehenen Apparate weniger, bei den Versuchsreihen b (AsH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> + Luft) und a (AsH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) mehr absorbiert wird. Da die Absorptionsverhältnisse in beiden Apparaten vollständig gleichartig sind, so können die Differenzen nur durch die Wirkung der Glaswolle verursacht sein; diese färbt sich denn auch gleich zu Anfang deutlich braun.

Die Tatsache, daß bei der Versuchsreihe a die Absorptionsdifferenzen ( $d_0' - d_0$ ) von einem gewissen Punkte an wieder abnehmen, scheint darauf zu deuten, daß die Reaktion  $2\text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{H}_2$  allmählich mit wachsender Arsenabscheidung den Oxydationsvorgang  $4\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{As} + 6\text{H}_2\text{O}$  überwiegt.

## Die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure mittels „Nitron“ nach M. Busch.<sup>1)</sup>

(Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.)

Von A. GUTBIER.

(Eingeg. 24. 2. 1904.)

Von gravimetrischen Bestimmungsmethoden für die Salpetersäure und ihre Salze sind bisher nur zwei Verfahren bekannt geworden.

Die erste Methode<sup>2)</sup> beruht auf der Zersetzung der Alkalinitrate durch Glühen mit reiner Kieselsäure — oder auch Kaliumbichromat — und ist kürzlich von Th. W. Richards und E. H. Archibald<sup>3)</sup> bei der Revision des Atomgewichtes von Cäsium mitverwendet worden.

Das zweite Verfahren gründet sich auf die von M. Arnaud<sup>4)</sup> aufgefundene Tatsache, daß Cinchon-

aminnitrat in einem mit Salzsäure angesäuerten Wasser fast unlöslich ist; da bisher merkwürdigerweise diese Methode noch niemals von einer anderen Seite ausprobiert worden ist, läßt sich über ihre Verwendbarkeit nichts sagen.<sup>5)</sup>

Nun hat M. Busch<sup>6)</sup> in dem Diphenylendanilodihydrotriazol



eine Base entdeckt, deren Nitrat  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$  durch besonders große Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist; nach einigen von M. Busch mit Kaliumnitrat ausgeführten Analysen mußte angenommen werden, daß das von dem Entdecker mit dem Namen „Nitron“ belegte Produkt sich zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Nitrations eignen würde.

Da ein derartiges Verfahren außerordentlich wertvoll und interessant ist, hat mir Herr Prof. M. Busch auf meine Bitte hin in liebenswürdigster Weise „Nitron“ zur Verfügung gestellt, und ich war dadurch in die angenehme Lage versetzt, eine Reihe von Versuchen ausführen zu können, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll.<sup>7)</sup>

### Experimenteller Teil.

Aus den Angaben des Herrn M. Busch über die Eigenschaften des „Nitron“ geht hervor, daß das „Nitronnitrat“, bei Anwesenheit eines angemessenen Überschusses der in 5%iger Essigsäure gelösten Base nur eine äußerst geringe Löslichkeit besitzt, und daß das Nitration bei gewöhnlicher Temperatur in einem Verhältnisse von 1 : 60 000, bei 0° aber noch im Verhältnisse 1 : 80 000 glatt nachgewiesen werden kann.

<sup>5)</sup> Ich hoffe, bald über eine derartige Untersuchung berichten zu können.

<sup>6)</sup> l. c.

<sup>7)</sup> Das „Nitron“ ist jetzt sowohl als Base, als auch als Sulfat durch E. Merck zu beziehen.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte **38**; 861.

<sup>2)</sup> Reich; Z. anal. Chem. **1**; 86. Pfeiffer; ebenda **18**; 597.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. **34**; 353.

<sup>4)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **99**, 191.