

229. Alfred Stock, Eusebio Echeandia und Paul R. Voigt: Über die Zersetzung des Arsenwasserstoffes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1908.)

Bei der Ähnlichkeit zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff ist es wahrscheinlich, daß die Zersetzung des Arsenwasserstoffes nach denselben Gesetzen erfolgt wie diejenige des Antimonwasserstoffes, deren Untersuchung durch die voranstehende Mitteilung zum Abschluß gebracht ist. Während die Experimente mit Antimonwasserstoff bei Temperaturen gemacht wurden, welche von der gewöhnlichen nicht sehr abwichen, kann der Zerfall des Arsenwasserstoffes nur in der Hitze beobachtet werden, weil die Reaktionsgeschwindigkeit erst bei etwa 300° genügend groß wird. Der Verlauf der Reaktion ist früher von van'tHoff¹⁾ und Cohen²⁾ studiert worden; sie kamen damals zu dem Schlusse, daß in gleichen Zeiten gleiche Anteile des jeweils vorhandenen Arsenwasserstoffes zerfielen, und daß es sich um eine einfache monomolekulare Reaktion handelte. Später, nachdem der ausschlaggebende Einfluß der Gefäßwandungen auf ähnliche Vorgänge erkannt worden war, wies Cohen selbst darauf hin³⁾, daß den älteren Versuchen vielleicht keine große Beweiskraft zugesprochen werden könne, da sie zu frühzeitig abgebrochen wurden, nämlich fast ausnahmslos, ehe die Hälfte des gesamten Arsenwasserstoffes zerfallen war.

Cohen hatte gezeigt, daß der Arsenwasserstoff-Zerfall mit einiger Regelmäßigkeit nur in bereits mit Arsen ausgekleideten Glasgefäßen erfolgt. Wenn er, wie es jetzt für den Antimonwasserstoff ja höchst wahrscheinlich ist, in der von den Wandungen adsorbierten Arsenwasserstoffschicht und zwar proportional der adsorbierten Masse stattfindet, so war vorauszusehen, daß für größere AsH_3 -Konzentrationen einigermaßen Proportionalität zwischen diesen und den zerfallenden Mengen bestehen würde. Bei der hohen Versuchstemperatur kann sich ja p in der Adsorptionsgleichung $M = \alpha C^p$ nicht weit von dem Werte 1 entfernen, so daß die Größen von M , dem adsorbierten Arsenwasserstoff, und C , der Gaskonzentration, annähernd durch den Verteilungssatz bestimmt werden. Es war also geboten, die Beobachtungen der Reaktionsgeschwindigkeit auch auf kleine Arsenwasserstoffkonzentrationen auszudehnen.

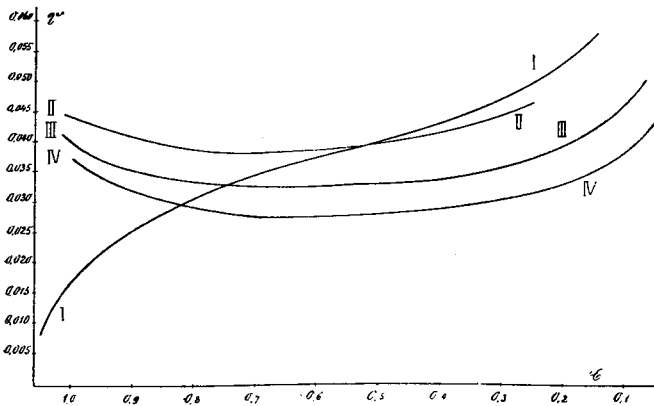
¹⁾ Etudes de dynamique chimique 1884, S. 55 und Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie 1898, S. 185.

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. 20, 303 [1896] und 25, 483 [1898].

³⁾ Vergl. Ztschr. für Elektrochem. 9, 742 [1903].

Die Ausführung und Berechnung unserer Versuche lehnte sich aufs engste an die Experimente mit dem Antimonwasserstoff an, so daß sich die Beschreibung hier erübrigt. Das Zersetzungsgefäß hatte diesmal aber nicht Kugelform, sondern bestand aus einem Zylinder von 3.5 cm Durchmesser und 10 cm Länge aus Jenaer Glas. Die längliche Gestalt eignete sich besser für das Erhitzen im Diphenylamindampf, dessen wir uns, wie schon van'tHoff und Cohen auch, als Wärmebad bedienten. Die damit erzielte Temperatur von 304° hatte den Nachteil, daß sich der Zerfall des Arsenwasserstoffes etwas unbequem langsam abspielte; sie durfte aber nicht überschritten werden, wenn vermieden werden sollte, daß das abgeschiedene Arsen von den heißen Gefäßwänden in die kalte, zum Manometerrohr führende Capillare sublimierte. Den Arsenwasserstoff stellten wir aus Arsenzink mit verdünnter Schwefelsäure dar und reinigten ihn durch Kondensation in flüssiger Luft und wiederholte fraktionierte Destillation. Beim Einlassen des Gases bis auf Atmosphärendruck befand sich das Zersetzungsgefäß bereits im Heizbade und wurde auch zur Bestimmung der Druckzunahmen nicht daraus entfernt. Van'tHoff und Cohen hatten Füllung und Ablesungen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so daß die Anfangskonzentration des Arsenwasserstoffes bei ihren Versuchen etwa doppelt so groß war wie bei den unsrigen.

Um Einblick in die Wirkung der Glaswände und des sich allmählich verstärkenden Arsenspiegels auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen, benutzten wir dasselbe Zersetzungsgefäß zu mehreren aufeinander folgenden Beobachtungsreihen, indem wir es nach Beendigung eines Versuches evakuierten und neu mit Arsenwasserstoff füllten. Unsere Resultate ergeben sich in genügender Weise aus der graphischen Darstellung (Figur 1), sodaß auf die Anführung der be-



Figur 1.

obachteten Zahlen¹⁾ hier verzichtet werden kann. Nur über die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten müssen einige Angaben gemacht werden, weil sie aus dem Bilde nicht unmittelbar hervorgehen. In dem reinen, zunächst arsenfreien Gefäße fanden wir (Versuch I) folgende Anfangswerte (es sind wie früher t die Zeit in Stunden, C die AsH_3 -Konzentration, V der in einer Stunde zerfallende Anteil des noch vorhandenen Gases):

t	C	V
0	1.00	
4	0.97	0.008
8	0.90	0.017
12	0.83	0.022
16	0.74	0.030

Nach 24 Stunden waren 44% des Arsenwasserstoffes zerfallen. Bei Versuch III — hier war bereits ein starker Arsenspiegel vorhanden — zersetzten sich in

1	2	3	4	5	6	7 Tagen
56	82	95	98.7	99.3	99.8	99.93% AsH_3 .

Der Enddruck des entstehenden Wasserstoffes betrug innerhalb der Versuchsfehler genau das Anderthalbfache des ursprünglichen Arsenwasserstoff-Druckes. Offenbar zeigt das Gas bei 300° keine merkliche Abweichung von den Grenzgasgesetzen.

Die Abszissen in Figur 1 sind die Arsenwasserstoff-Konzentrationen C , die Ordinaten die zugehörigen Zersetzungsgeschwindigkeiten V . Aus den vier Kurven, welche nach einander in einem Gefäß ausgeführten Versuchsreihen entsprechen, folgt:

1. Auch im reinen Glasgefäß beginnt der Arsenwasserstoff-Zerfall sofort mit ziemlich großer Schnelligkeit (s. auch die oben wieder-gegebene kleine Tabelle).

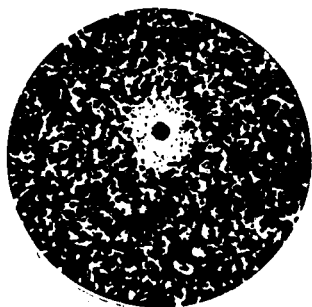
2. Sobald das Gefäß mit Arsen überzogen ist, wird der Gang der V -Kurven im wesentlichen übereinstimmend (Versuche II, III, IV); V sinkt zu Beginn jeder Zersetzungsreihe ein wenig, gegen ihr Ende steigt es in höherem Grade an.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche im letzten Teile der Kurve I ihren höchsten Wert erreichte, wird von Versuch zu Versuch wieder etwas kleiner.

¹⁾ Alles Material wird demnächst in der Inauguraldissertation von Echeandia veröffentlicht werden.

Wie beim Antimonwasserstoff, so prüften wir auch hier die Beschaffenheit des Spiegels. Er war nach Abschluß des Versuches I noch äußerst ungleichmäßig in der Dicke. An manchen Stellen, besonders am unteren und oberen, halbkugelförmigen Teile des Gefäßes, hatte sich bereits eine undurchsichtige Arsenschicht abgesetzt, während andere Partien fast ganz arsenfrei geblieben waren. Vielfach ließen sich genau wie früher beim Antimonwasserstoff¹⁾ Ringbildungen beobachten, die dadurch zustande kamen, daß sich in der Umgebung eines größeren Arsenstückes nichts niedergeschlagen hatte.

Durch die weiteren Arsenwasserstoff-Füllungen verstärkte sich der Arsenüberzug mehr und mehr; nach Beendigung des Versuches IV erschien er dem bloßen Auge, von wenigen Punkten abgesehen, gleichmäßig zusammenhängend. Sein Aussehen unter dem Mikroskop belehrte uns jedoch eines anderen. Er bestand in Wirklichkeit, wie die im durchfallenden Lichte hergestellte Mikrophotographie (Figur 2)



Figur 2.

erkennen läßt, aus lauter einzelnen, durch mehr oder minder weite Zwischenräume getrennten Krystallen. Für die Photographie haben wir ein Stück des »Spiegels« ausgesucht, welches auch die Ringbildung um einen größeren Arsenkrystall zeigt.

Diese Beschaffenheit des Arsenüberzuges, welche sich und damit die wirksame Arsenfläche fortgesetzt ändert, bringt in den Gang der Arsenwasserstoff-Zersetzung einen Faktor hinein, der sich der Berechnung ent-

zieht und quantitative Schlüsse aus dem Reaktionsverlauf ziemlich unmöglich macht. Eine weitere Verstärkung der Arsenschicht bis zur völligen Kontinuität war bei unseren Versuchen nicht mehr angängig; schon bei der Temperatur von 304° fand nämlich eine, wenn auch geringfügige, Sublimation des Arsens nach den kälteren Teilen des Apparates statt, sodaß nach Beendigung des Versuches IV das sich an das Zeretzungsgefäß anschließende engere Glasrohr durch Arsen verstopft war.

Eine rechnerische Berücksichtigung der Änderung des Arsen spiegels erscheint zwecklos, weil sich ja der Arsenwasserstoff auch an der Glasfläche selbst ziemlich rasch zersetzt. Das geht aus Kurve I und ganz besonders aus einem weiteren Versuche hervor, welchen wir bei 444°, dem Siedepunkte des Schwefels, anstellten. Bei dieser hohen

¹⁾ Vergl. diese Berichte 40, 559 [1907].

Temperatur fand überhaupt keine Spiegelbildung im Zersetzungsgefäß mehr statt, weil alles Arsen sogleich fortsublimierte. Trotzdem erfolgte der Zerfall des Gases sehr schnell; die Druckablesungen geschahen alle 2—3 Minuten:

$t \times 60$	C	V	$t \times 60$	C	V	$t \times 60$	C	V
0	1.00		20	0.34		38	0.10	
		3.5			3.7			4.6
2	0.89		23	0.28		41	0.08	
		2.5			3.8			4.4
5	0.78		26	0.23		44	0.06	
		2.8			4.0			3.5
8	0.68		29	0.19		47	0.05	
		3.2			4.2			3.6
11	0.58		32	0.15		50	0.04	
		3.5			4.0			3.7
14	0.49		35	0.12		53	0.04	
		3.7			4.6			
17	9.41							
		3.8						

Bei dieser hohen Temperatur sind die Schwankungen der V-Werte noch merklich geringer geworden als in den Experimenten bei 304°.

Nur kurz erwähnt sei, daß wir auch versucht haben, ob der Arsenspiegel in ähnlicher Weise wie der Antimonspiegel¹⁾ »vergiftet« werden kann. Wir ließen in das Zersetzungsgefäß, in welchem Arsenwasserstoff zerfiel, etwas Luft eintreten. Dadurch wurde keine merkliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit veranlaßt. Eine ganz vorübergehende Oxydation und »Vergiftung« des Spiegels ist deshalb aber noch nicht ausgeschlossen, weil das etwa gebildete Arsenoxyd vielleicht sehr rasch wieder durch Sublimation entfernt worden ist. Auch Schwefelwasserstoff äußerte keinen erkennbaren Einfluß auf die Reaktion.

Das Ergebnis der Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Zersetzung des Arsenwasserstoffes quantitativen Messungen viel weniger zugänglich ist als diejenige des Antimonwasserstoffes, bei welchem die sich schnell bildende zusammenhängende Antimonsschicht von den Gefäßwandungen ganz unabhängig macht. Immerhin kann als erwiesen gelten, daß die Zerfallsgeschwindigkeit bei sinkenden AsH_3 -Konzentrationen, wenn auch viel schwächer als beim Antimonwasserstoff, zunimmt. Auch hier stehen also die Beobachtungen mit der Annahme im Einklange, daß die Reaktion in der adsorbierten Gasschicht erfolgt.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 40, 553 [1907]