

Beim Erwärmen löst Schwefelsäure das Öl teilweise. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemisch von Naphthen-Kohlenwasserstoffen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vor, wobei die letzteren vorherrschen.

Primärer Steinkohlen-Teer.

Zu den Versuchen wurde primärer Steinkohlen-Teer verwendet, der von Kohlenstaub und Wasser durch Auflösen in Xylol, Filtrieren und Abdestillieren bis 160° befreit worden war. Der so erhaltene Teer wurde 4-mal mit Leichtbenzin (Sdp. 40–70°), welches Asphalte nicht löst, behandelt. Auf diese Weise wurde der Asphalt-Gehalt des Teeres zu 27% ermittelt. Nach abermaligem Abdestillieren (bis 160°) des Benzins stellte der Teer ein dickes, braunes, mit Paraffin-Schüppchen durchsetztes Öl dar. Der Gehalt an Phenolen betrug 40%.

550 g dieses Teers wurden in einen Rotations-Autoklaven von 2 $\frac{1}{2}$ l Inhalt gebracht und 10 g Katalysator hinzugefügt. Dann wurde Wasserstoff bis zu 95 Atm. Druck eingeleitet und bei 4.7 Umdrehungen pro Minute 3 Stdn. auf 430° erhitzt. Beim Abkühlen fällt der Druck auf 70 Atm. Die gasförmigen Produkte enthalten neben Wasserstoff 7% Methan. Aus dem flüssigen Anteil wurden durch Abdestillieren bis 150° 28% Benzin und 3.2% Wasser erhalten.

Das Benzin wurde nach Auswaschen mit wenig verdünnter Schwefelsäure, Alkalilauge und Wasser der Destillation unterworfen:

Temperatur	%	n_D^{20}	d_4^{20}
bis 55°	5.5	1.3732	0.6383
.. 75°	11.0	1.3767	0.6579
.. 95°	27.0	1.3951	0.6979
.. 115°	33.5	1.4135	0.7345
.. 135°	13.0	1.4272	0.7594
.. 150°	10.0	1.4393	0.7793

Durch Behandlung mit 25-proz. Oleum wurde ein Gehalt von 3% an aromatischen Kohlenwasserstoffen ermittelt.

Die Entstehung von Wasser im Reaktionsverlauf spricht dafür, daß an der Benzin-Bildung auch die Phenole teilnehmen.

20. W. Ipatiew: Verdrängung von Metallen und ihren Oxyden aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. W. Ipatiew und B. Muromtzew: Die Einwirkung des Wasserstoffs auf Metallnitrate.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]
(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Es ist bereits aus früheren Arbeiten über die Verdrängung der Metalle durch Wasserstoff aus den Lösungen ihrer Salze¹⁾ bekannt, daß bei bestimmten hohen Temperaturen eine Reduktion des Anions stattfinden kann, und daß diese Reaktion unter Umständen zur Ausscheidung des freien Metalloids

¹⁾ Ipatiew und Starynkewitsch, B. 56. 1663 [1923].

führt. Da nun das Anion (NO_3) durch Wasserstoff unter Druck verhältnismäßig leicht reduzierbar ist, so erschien es uns interessant, die Verdrängung der Metalle und ihrer Oxyde aus ihren Nitraten zu untersuchen und den Einfluß verschiedener Metalle auf die Stufe der Anion-Reduktion aufzuklären.

Die Verdrängung der Metalle durch Wasserstoff vollzieht sich leichter aus den Nitraten als aus den Lösungen anderer Salze; der Grund dieser Erscheinung kann in der leichteren Reduzierbarkeit dieses Anions erblickt werden. Das hierbei freiwerdende Metalloxyd muß in statu nascendi leichter der Einwirkung des Wasserstoffs unterliegen, so daß das freie Metall ausgeschieden wird. Die Frage, ob diese beiden Prozesse, die Reduktion des Anions und die Fällung des Metalloxyds bzw. des freien Metalls, gleichzeitig oder getrennt verlaufen, können wir gegenwärtig nicht mit Bestimmtheit beantworten. Bei unserem Versuch, frischgefälltes, in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd unter verschiedenen Bedingungen durch Wasserstoff unter Druck zu reduzieren, erhielten wir negative Resultate.

Was die Reduktion des Anions (NO_3) betrifft, so beobachteten wir den Beginn seiner Reduktion zu (NO_2) bei Temperaturen um 200° , wobei aber die Menge des entstehenden Nitrits sehr gering ist. Bei höherer Temperatur, etwa bei 300° wird das Anion fast vollständig bis zu Stickstoff reduziert, wobei das Metall, mit dem es verbunden war, ohne Einfluß bleibt; in winzigen Mengen von Zehnteln eines Prozentes des verwendeten Salzquantums wurde Ammoniak-Bildung beobachtet.

Das Verfahren unserer Arbeit wurde folgendermaßen gestaltet: 50 ccm einer 10–20-proz. Lösung des zu untersuchenden Salzes wurden in ein Röhrchen aus Gold oder Quarz eingefüllt; dieses wurde dann in eine Patiewsche Bombe eingeführt und letztere mit gepreßtem Wasserstoff vollgepumpt; der Anfangsdruck betrug gewöhnlich 50–80 Atm., beim Erhitzen stieg er bis zu 200 und sogar bis zu 250 Atm. Einige Versuche wurden unter geringeren Drucken ausgeführt; wir machten die Beobachtung, daß die Höhe des Druckes (von einer gewissen Stufe ab) in ziemlich weiten Grenzen variieren kann, ohne das qualitative Versuchs-Ergebnis wesentlich zu beeinflussen.

Zum Erhitzen der Bombe diente ein elektrischer Ofen. Die meisten Versuche dauerten einen bis mehrere Tage.

Die Konzentration der Lösungen scheint das Versuchs-Ergebnis wenig zu beeinflussen. Da wir uns jedoch bemühten, die Reaktionsprodukte nach Möglichkeit krystallinisch zu erhalten, so vermieden wir es, allzu konzentrierte, mehr als 20-proz., Lösungen zu verwenden, da sonst die Krystalle kleiner und schlechter ausgebildet erschienen; nur bei den Versuchen mit Calciumnitrat bereiteten wir konzentriertere, bis zu 50-proz. Lösungen, weil das entstehende Calciumhydroxyd verhältnismäßig leicht löslich ist.

Da wir unsere Versuche mit denselben Lösungen sowohl in Gold- wie in Quarz-Röhrchen ausführten, ließ sich die interessante Tatsache feststellen, daß das Material des Röhrchens fast immer auf die Bildung des Reaktions-Endproduktes von Einfluß ist: entweder verlief die Krystallbildung in dem einen Röhrchen besser als im anderen, oder es entstanden in den beiden Röhrchen unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene Substanzen.

Die Wirkung des Wasserstoffs prüften wir an den Nitraten des Nickels, Kobalts, Mangans, Urans, Cadmiums, Zinks und Calciums,

Nickelnitrat.

Als wir Nickelnitrat-Lösungen der Einwirkung von gepreßtem Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen aussetzten, erhielten wir Produkte, die eine niedrigere oder höhere Reduktionsstufe des Ausgangssalzes darstellten.

Die ersten Anzeichen der Reduktion konnten schon bei der relativ niedrigen Temperatur von etwa 130° bemerkt werden; da jedoch unter diesen Bedingungen die Fällung aus der Lösung nur sehr gering war und keine deutlichen Anzeichen krystallinischer Struktur aufwies, bot ihre nähere Untersuchung nur wenig Interesse.

Interessanter waren die Resultate bei Temperaturen von 200° ab. Bei dieser und bei noch etwas höherer Temperatur setzten sich aus der Lösung basische Nitrate²⁾ ab. Im goldenen Röhrchen wurde eine hellgrüne, feinkörnig-krystallinische Substanz erhalten; unter dem Mikroskop konnten einzelne und zusammengewachsene, kleine Würfel beobachtet werden. Die Substanz löst sich sehr schwer in siedender Schwefelsäure, läßt sich aber leicht mit Kaliumbisulfat verschmelzen.

Wie die folgenden Analysen-Werte zeigen, kann der Substanz mit gewisser Annäherung die Formel $4\text{NiO}, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ erteilt werden:

Ber. NiO 72.2, N_2O_5 20.8, H_2O 7.0. Gef. NiO 70.3, N_2O_5 21.7, H_2O 8.0.

Bei höherer Temperatur, etwa bei 270° , entstand diese Substanz bereits in Mischung mit einer grünlich-grauen, krystallinischen Masse, die, wie weiter unten nachgewiesen ist, Nickeloxydul darstellt; folglich geht die Reduktion bei dieser Temperatur schon weiter.

In dem Quarzröhrchen setzte sich bei Temperaturen zwischen 200° und 240° aus der Lösung ein basisches Salz von anderem Aussehen ab: eine weiche, faserige, grüne Masse, die, wie bei einiger Vergrößerung zu sehen war, aus mäßig langen, seideglänzenden Nadeln bestand, die teils zu Büscheln vereinigt waren, teils ein wirres Durcheinander bildeten.

Die Analyse ergab einen Wasser-Gehalt von 11.6%. Das entwässerte Salz entsprach einigermaßen befriedigend der Formel $5\text{NiO}, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:

Ber. NiO 80.6, N_2O_5 19.4. Gef. NiO 80.0, N_2O_5 20.0.

Beim Erwärmen löst sich das Salz langsam in konz. Säuren.

Bei einem der Versuche, der im Quarzröhrchen bei 245° ausgeführt wurde, setzte sich eine äußerlich der soeben beschriebenen sehr ähnliche, grüne, faserige Substanz ab, die wie zusammengeknete, grobe, ungeringelte Watte aussah; unter dem Mikroskop erschienen dieselben seideglänzenden Nadeln wie oben, nur viel feiner und länger und stark verknäuelte; die Zusammensetzung erwies sich unerwarteterweise als verschieden von der des

²⁾ Bezüglich der im nachstehenden mitgeteilten Resultate, Analysen und annähernden Formeln für diese Salze sei hier folgendes bemerkt: Die Analysen-Befunde stimmen mit dem für die als wahrscheinlich passendste Formel errechneten Prozentgehalt an Nickel und Stickstoff nicht ganz befriedigend überein. Das erklärt sich zum Teil durch eine ganze Reihe experimenteller Schwierigkeiten, vor allem durch die große Schwierigkeit, ganz reine und einheitliche Produkte zu erhalten. Andererseits kann man annehmen, daß die Abweichung von der rationalen Zusammensetzung durch einen geringen Überschuß der einen Komponente, in Form einer festen Lösung in der übrigen Masse der Verbindung, hervorgerufen wird.

soeben beschriebenen Salzes; sie paßte am besten auf die Formel 3NiO , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Ber. NiO 73.44, N_2O_5 25.56. Gef. NiO 74.03, N_2O_5 25.90.

Bei Temperaturen von etwa 280° entsteht ein Gemisch dieses basischen Salzes mit Nickeloxydul; die Reduktion ist also weiter fortgeschritten.

Bei ungefähr 330° und bis zu 360° (noch höhere Temperaturen haben wir nicht angewandt) schied sich sowohl im Gold- wie im Quarz-Röhrchen Nickeloxydul als sehr feinkörniges, krystallinisches, dunkel grünlich-graues Pulver ab (gut ausgebildete Krystalle waren nicht zu erhalten); bei längerer (2—3-tägiger) Dauer des Versuches wurde auch eine weitere Reduktion zu metallischem Nickel beobachtet, was sowohl aus dem Auftreten metallisch glänzender Körnchen zu ersehen war, wie daraus, daß bei der Einwirkung farbloser Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.2 eine ziemlich stürmische Entwicklung von Stickoxyden stattfand.

Der bei drei Versuchen gefundene Ni-Gehalt war 79.33, 79.10, 87.30 (für NiO berechnen sich 78.58% Ni). Der dritte der gefundenen Analysen-Werte entspricht einem Versuch von $2\frac{1}{2}$ Tagen Dauer; die Zahl bedeutet, daß der Gehalt an metallischem Nickel im Gemisch ziemlich bedeutend war.

Kobaltnitrat.

Bei allen Versuchen mit Kobaltnitrat setzte sich bei Temperaturen zwischen 200° und 360° ausnahmslos eine und dieselbe Substanz, nämlich Kobaltoxyd, Co_2O_3 , ab; basische Nitratre zu erhalten, gelang nicht. Das Produkt war von violettgrauer Farbe; beim Betrachten durch das Mikroskop erwies es sich als feinkrystallinisch, von stahlgrauer, ziemlich stark metallisch glänzender Farbe; in einem Falle wurden größere, tetraedrische Krystalle erhalten.

Diese Substanz entstand sowohl im Gold- als auch im Quarz-Röhrchen. Sie löst sich schwer in siedender konz. Schwefelsäure, läßt sich aber leicht mit Kaliumbisulfat verschmelzen.

Die Analyse einer der Proben ergab bei völligem Fehlen von Stickstoff einen Co-Gehalt von 72.6%. Da nun im Co_2O_3 71.1%, im CoO 78.7% Co enthalten sind, so ist anzunehmen, daß die von uns erhaltene Substanz eine geringe Menge weiter reduzierter Produkte enthielt, denn Kobalt liefert bekanntlich zwischenstufige Oxyde.

Mangannitrat.

Beim Reduzieren von Mangannitrat-Lösungen erhielten wir stets das krystallinische Mn_3O_4 , jedoch nicht immer von gleichem Aussehen. Im Quarzröhrchen bei 250 — 300° setzte sich dieses Oxyd als stahlgraues, großkörniges Pulver ab. Beim Betrachten durch das Mikroskop konnte man sehr gut ausgebildete Krystalle in der Form von einzelnen oder ineinander gewachsenen, schwarzen, stark metallisch glänzenden Würfeln sehen.

Die Analyse zeigte, daß wasser-freies Mn_3O_4 vorlag.

Die bei höheren Temperaturen, gegen 350° , erhaltenen Würfel waren bedeutend größer und glänzten nicht mehr so stark.

Im goldenen Röhrchen war das Ergebnis ein anderes. Zwischen 190° und 240° erhielten wir eine krystallinische, violettstichig stahlgraue Masse; sie bestand, wie bei einiger Vergrößerung zu sehen war, aus feinen, metallglänzenden Nadeln; in einigen Fällen waren die Nadeln übrigens ziemlich

dick, so daß sie eher als Prismen zu bezeichnen wären. Die Substanz ist in konz. Salzsäure beim Erwärmen leicht löslich.

Bei gelindem Glühen in einer CO_2 -Atmosphäre verlor die Substanz an Gewicht, ohne dabei die krystallinische Form zu verändern; man kann wohl annehmen, daß bei so gelindem Glühen Wasser entweicht, die Zusammensetzung des Oxydes aber unverändert bleibt.

Mit zwei Proben ausgeführte Analysen ergaben:

Gewichtsverlust beim gelinden Glühen	7.15, 8.63.
Mn-Gehalt in der entwässerten Substanz	70.92, 70.87.

Beim Verbrennen nach Dumas fand keine Stickstoff-Entwicklung statt.

Berechnet: 72.02 % Mn in Mn_2O_4 ; 7.30 % H_2O in $\text{Mn}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung $\text{Mn}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$.

Bei 250° und noch höheren Temperaturen setzten die Lösungen ein grobkrystallinisches, stahlgraues Pulver ab; es enthielt relativ große Würfel und noch andere Krystalle von undeutlicher Form. Die Substanz löst sich leicht beim Erwärmen in konz. Salzsäure.

Bei gelindem Glühen erfolgt Gewichtsverlust von weniger als 1%; der Mn-Gehalt beträgt 69.75%; es dürfte wohl nicht ganz reines Mn_2O_4 sein.

Uranylнитрат.

Zum Versuch wurden verwendet 50 ccm einer 10-proz. Lösung von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, der 5—10 ccm konz. Salpetersäure hinzugefügt wurden, damit der Reduktionsprozeß langsamer verlaufen und uns dadurch die Möglichkeit geben sollte, der Zwischenprodukte der Reduktion habhaft zu werden, denn beim Arbeiten mit neutralen Lösungen gelang dies nicht. Die Versuche wurden im goldenen Röhrchen ausgeführt. Unter den genannten Bedingungen erhielten wir bei Temperaturen um 300° Uransäure, H_2UO_4 , in Form sehr schöner, gelber, durchsichtiger Prismen mit zugespitzten Enden³⁾.

Die Analyse ergab folgendes: Beim Verbrennen nach Dumas fand keine Stickstoff-Entwicklung statt. Die Substanz enthält 78.60% U; beim Glühen verliert sie 7.33%. Berechnet: 78.32% U in H_2UO_4 ; beim Übergang von H_2UO_4 in U_3O_8 beträgt der Gewichtsverlust 7.66%.

Die Substanz hatte also die Zusammensetzung H_2UO_4 .

Bei längerer Dauer des Versuches oder bei höherer Temperatur erhält man neben den gelben auch orangefarbene Krystalle von derselben Form; weil es uns nicht gelang, diese abzutrennen und in reinem Zustande zu erhalten, konnten sie nicht analysiert werden; da aber der Wasser-Gehalt in diesem Produkt geringer war, als die Formel H_2UO_4 verlangt, sowie unter Berücksichtigung der Farbe gehen wir wohl nicht fehl in der Annahme, daß die orangefarbenen Krystalle wasser-freies Urantrioxyd, UO_3 , darstellten.

Bei noch weiterer Erhöhung der Temperatur ging die Reduktion weiter und lieferte ein Präparat, das ein Gemisch von gelben, orangefarbenen und schwarzen, prismatischen Krystallen von unbestimmter Form darstellte. Die schwarzen, prismatischen Krystalle waren U_3O_8 . Einige Prismen waren zur Hälfte orangefarben, zur Hälfte schwarz. Bei der Reduktion von UO_3 zu U_3O_8 bildet sich anscheinend anfangs eine Pseudomorphose von U_3O_8 nach UO_3 , worauf dann die Krystalle mit der Zeit die Form ändern.

³⁾ Krystallinische Uransäure ist auf einem anderen Wege bereits von Aloy, Bull. Soc. chim. France [3] 23, 368 [1900], erhalten worden.

Als wir einen Versuch 2 Tage bei 360° wahren ließen, erhielten wir schon die fast reine, schwarze Substanz, die vorwiegend aus Prismen bestand und die Zusammensetzung U_3O_8 hatte. Beim Glühen veränderte diese Substanz ihr Gewicht kaum (nur um 0.1%). Bekanntlich gehen alle Uranoxyde beim Glühen in U_3O_8 über.

Bei 360° und einer 5-tägigen Dauer des Versuches schließlich erhielten wir ein grobkörniges Pulver von der Zusammensetzung UO_2 . Beim Glühen im Wasserstoffstrom trat kein Gewichtsverlust ein. Wie bekannt, gehen alle höheren Uranoxyde unter diesen Bedingungen in UO_2 über.

Cadmiumnitrat.

Die Versuche wurden im goldenen Röhrchen ausgeführt. Durch Reduktion bei etwa 200° erhielten wir eine faserige, weiße Substanz: unter dem Mikroskop kleine Krystalle von prismatischem Habitus, zwischen welchen einzelne große, farblose, durchsichtige Prismen zu erkennen waren, von denen einige deformiert erschienen (wie dies bei Salmiak-Krystallen vorkommt). Die Substanz löst sich leicht und restlos in verd. Säuren.

Durch Verbrennen nach Dumas wurde ein geringer Stickstoffgehalt (ungefähr 2%) festgestellt. Beim Glühen verliert die Substanz 20.63% an Gewicht. Hieraus läßt sich schließen, daß sie $Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ darstellt (der berechnete Gewichtsverlust beim Übergang in CdO beträgt 21.92%).

Bei Temperaturen zwischen 250° und 350° erhielten wir dieselbe Substanz, aber mit einer gewissen Beimengung von wasser-freiem Cadmiumoxyd in der Form von kleinen, jedoch sehr schön ausgebildeten, schwarzen, glänzenden Oktaedern.

Bei 350° und noch etwas höheren Temperaturen und bis zu 3-tägiger Versuchsdauer beobachteten wir die Ausscheidung des Metalls selbst⁴⁾. Das erhaltene Produkt bestand aus schwarzen Oktaedern des CdO und metallischen Cadmium-Perlen bis zu 1 mm Durchmesser.

Zinknitrat.

Bei den Versuchen mit Zinknitrat-Lösungen erhielten wir im goldenen Röhrchen krystallinisches Zinkhydroxyd und metallisches Zink. Bei Temperaturen zwischen 250° und 350° entstand eine weiße, faserige Masse, die, wie bei mäßiger Vergrößerung zu sehen war, aus unregelmäßig verteilten und durcheinander geknäuelten, durchsichtigen, farblosen, feinen Nadeln bestand. Bei höheren Temperaturen bildeten sich auch einzelne größere und dickere Nadeln, die man eher als Prismen bezeichnen kann. Die Substanz ist restlos löslich in verd. Säuren. Eine genauere Untersuchung zeigte, daß es sich um Zinkhydroxyd handelte.

Bei 350° und noch etwas höheren Temperaturen wurden Zinkoxyd-Krystalle erhalten, an deren Oberfläche schwarze, metallglänzende Ablagerungen sichtbar waren, die beim Lösen der Substanz in Salzsäure Bläschen eines farblosen Gases entwickelten.

Bei längerer, 3–4-tägiger Dauer des Erhitzens bis auf 360° wurden unter der übrigen Masse weißer Krystalle auch schon glänzende Perlen metallischen Zinks erhalten.

⁴⁾ Ipatiew und Starynkewitsch, B. 56, 1663 [1923].

Wir bemühten uns, unter den gleichen Bedingungen das Zink aus seinem frisch gefällten Oxyd zu verdrängen; zu diesem Zweck unterwarfen wir in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd der Einwirkung des gepreßten Wasserstoffs. Jedoch konnten wir trotz mehrtägigen Erhitzens auf hohe Temperaturen (bis zu 380–390°) auch nicht Spuren einer Metall-Verdrängung beobachten.

Calciumnitrat.

Aus Calciumnitrat-Lösungen wurde bei 300° und noch höheren Temperaturen Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in Form durchsichtiger, sechsseitiger Täfelchen erhalten.

Leningrad, den 20. Mai 1929.

21. W. Ipatiew: Verdrängung der Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter hohen Temperaturen und Drucken. W. Ipatiew, G. Rasuwajew und W. Malinowski: Verdrängung des Arsens aus seinen Salzen durch Wasserstoff.

(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

In der Arbeit von W. Ipatiew und W. Nikolajew¹⁾ über die Verdrängung von Phosphor, Antimon und Arsen aus den Lösungen ihrer Salze durch hohen Wasserstoff-Druck sind nur sehr wenige Angaben über das Arsen enthalten, und diese haben nur orientierenden Charakter. Es sind dort die Reaktionen der Verdrängung des Arsens aus Kupferarseniat und Eisen(III)-arseniat durch Wasserstoff angeführt; ferner ist sehr kurz die Einwirkung des Wassers auf Arsen bei hoher Temperatur (340°) unter Wasserstoff-Druck beschrieben. Bei dieser Reaktion wurde die Bildung einer sehr geringen Menge (bis zu 5%) Arsensäure, sowie von Arsenwasserstoff in den Reaktionsgasen festgestellt. Die Einwirkung des Wassers auf Arsen in einer Wasserstoff-Atmosphäre, aber unter gewöhnlichem Druck, hatte vorher Cooke²⁾ untersucht, der gleichfalls fand, daß Arsen, besonders das krystallinische, fast unverändert bleibt, und nur ein geringer Teil zu arseniger Säure (nicht zu Arsensäure, wie in obengenannter Arbeit beschrieben wurde) oxydiert wird; Arsenwasserstoff wurde von ihm nicht beobachtet. Der Ersatz des Wassers durch Natronlauge bleibt auf die Arsen-Oxydation fast ohne Einfluß.

Die Oxydation des Arsens durch Wasser und Natronlauge wurde jetzt einer genaueren Untersuchung unterzogen. Die Versuche wurden im W. Ipatiewschen Hochdruck-Apparat ausgeführt. Die Einwirkung des Wassers auf das Arsen erwies sich tatsächlich als sehr schwach; beim Erhitzen auf 350° wurden nicht mehr als 7% arsenige Säure erhalten, Arsenwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

Bedeutend energischer verläuft die Oxydation des Arsens in Gegenwart von Alkali: es bildet sich in großer Menge arsenige Säure, sowie in geringer Menge Arsensäure. Die Erhöhung der Alkali-Konzentration begünstigt die

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 698 [1926].

²⁾ Proceed. chem. Soc. London 19, 243 [1903].