

ruft also nicht nur eine in den Benzolkern, sondern auch eine in die Äthylen-Bindung eingeführte Methylgruppe — bei der Wellenlänge $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ — eine Farbvertiefung des Komplexes hervor, soweit die große Unsicherheit der Messungen des α -Methyl-stilben-Komplexes diesen Schluß rechtfertigt. Halogen in *p*-Stellung schwächt dagegen die Farbe.

Hrn. Prof. Dr. H. Ley, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei der Ausführung bereitwilligst mit seinem Rat unterstützte, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

302. W. W. Ipatiew jun. und W. I. Tichomirow: Verdrängung des Antimons aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff unter Druck.

(Eingegangen am 11. Dezember 1930.)

Aus den Arbeiten von Ipatiew und Nikolajew¹⁾ ist bekannt, daß Wasserstoff unter 250 Atm. bei 350° aus einer Antimonsulfat-Lösung Antimontrisulfit zur Abscheidung bringt; Antimontrioxyd wird zu Antimonwasserstoff und metallischem Antimon reduziert. Saures Kalium-pyroantimoniat wird durch Wasserstoff bis zum Metall reduziert, wobei in Lösung nur Kaliumhydroxyd verbleibt. Gänzlich unbekannt ist dagegen geblieben, wie Antimontrichlorid mit Wasserstoff unter Druck reagiert. Deshalb wurde die vorliegende Untersuchung unternommen.

Das Antimon steht in der Spannungsreihe hinter dem Wasserstoff, d. h. es gehört zu den Metallen, die edler als Wasserstoff sind, und muß sich deshalb vom gasförmigen Wasserstoff verdrängen lassen. Aus den vorhandenen Angaben über das Potential des Antimons folgt, daß bereits ein Wasserstoff-Druck von einigen Tausendstel Atm. das Antimon aus seinen sauren Lösungen zu verdrängen imstande ist. Das Potential des Antimons ist bekanntlich um ca. 0.1 Volt positiver als das des Wasserstoffs, wenn die Ionenkonzentrationen des Wasserstoffs und des Antimons normal sind und der Wasserstoff-Druck 1 Atm. beträgt. Es muß also der Prozeß der Antimon-Verdrängung durch Wasserstoff bei sehr kleinen Wasserstoff-Drucken spontan verlaufen. Leider sind die Angaben über das normale Potential des Antimons nicht ganz zuverlässig, so daß nur orientierende Berechnungen angestellt werden können. Das Antimon bildet ein in Wasser gut lösliches Chlorid, mit Alkalimetallen gibt es Verbindungen, in denen es zum Bestande des Anions gehört. Diese Verbindungen sind auch sehr gut löslich. Gut löslich ist auch die unter dem Namen Brechweinstein bekannte Antimonverbindung, in der sich das Antimon im Komplex mit der Weinsäure befindet.

In allen diesen gut löslichen Verbindungen ist das Antimon Träger verschiedener Funktionen. In den Chloriden verhält es sich vorwiegend wie ein Metall, in den Alkalimetallsalzen dagegen, in denen es zum Bestande des Anions gehört, ist es Träger von Eigenschaften der Nichtmetalle. Ganz eigenartig verhält es sich im Brechweinstein. Es war also zur genauen Untersuchung der Reaktion der Antimon-Verdrängung aus den Lösungen durch

¹⁾ B. 59, 1425 [1926].

Wasserstoff unter Druck nötig, diese Reaktion an allen genannten, gut löslichen Antimonverbindungen zu verfolgen.

Das zur Verdrängung durch Wasserstoff unter Druck angewandte Verfahren war das folgende: 20 ccm der zu untersuchenden Lösung wurden in ein 30 mm weites und 250 mm langes Reagensröhrchen aus Glas oder Quarz gegossen; das die Lösung enthaltende Röhrchen wurde in eine Ipatiewsche Bombe, deren Fassungsvermögen so bemessen war, daß das Reagensröhrchen gerade hineinpaßte, eingesetzt. Das Röhrchen wurde mit einer Glaskappe verschlossen, die Bombe zusammengesraubt und Wasserstoff bis zum erforderlichen Druck eingepumpt. Schließlich wurde die Bombe in einen Öl-Thermostaten gebracht, dessen Öl durch einen Rührer rasch durchgemischt und dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermoregulators konstant gehalten werden konnte.

Die Analyse der Lösung wurde auf dem üblichen volumetrischen Wege ausgeführt, das ausgeschiedene Metall wurde getrennt gewogen.

Antimon-Verdrängung aus salzsauren Lösungen.

Antimontrichlorid wird durch Wasser hydrolysiert; damit es sich im Wasser löst, ist es nötig, Salzsäure zuzufügen. Deshalb waren alle Antimonchlorid-Lösungen sauer, außer denjenigen, bei welchen statt Salzsäure Kaliumchlorid-Lösung zugefügt worden war.

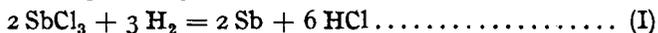
Damit die Verdrängung stattfindet, ist es nötig, die Temperatur auf 100° zu bringen. Bei niedrigerer Temperatur gibt es keine Reaktion. Beim Erwärmen über 100° ist rasche Beschleunigung der Reaktion zu beobachten; oberhalb 175° beginnt die Reaktionsgeschwindigkeit abzunehmen. Die optimale Temperatur ist 175°; bei dieser Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit am höchsten. Deshalb wurde die Reaktion vorwiegend bei dieser Temperatur untersucht.

In die Untersuchung wurde der Einfluß folgender Faktoren einbezogen: Temperatur, Druck, Salzsäure-Konzentration. Wie bereits gesagt wurde, ist die Temperatur von sehr großer Bedeutung; ausführlicher wird hierüber weiter unten berichtet werden. Beim Druckanstieg steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Es konnte erwartet werden, daß, falls das Henrische Gesetz anwendbar war, die Reaktionsgeschwindigkeit und der Wasserstoff-Druck einander proportional sein würden. Die Kurve 1 auf S. 1953 zeigt, daß tatsächlich eine solche Beziehung besteht.

Zur Reaktion gelangte eine normale Antimontrichlorid-Lösung in doppelt-normaler Salzsäure. Da eine solche Lösung unter gewöhnlichen Bedingungen unbeständig und der Hydrolyse unterworfen ist, wurde sie jedesmal vor dem Versuche durch Verdünnen entsprechend konzentrierterer Lösungen hergestellt. Der Wasserstoff-Druck wurde von 15 bis auf 250 Atm. bei 175° verstärkt. Die Versuchsdauer betrug 23 Stdn.

Wie aus Kurve 1 ersichtlich, ist unterhalb 150 Atm. die Menge des ausgeschiedenen Antimons dem Drucke proportional. Das konnte auch nicht anders sein, da der in dem Reaktionsgemisch gelöste Wasserstoff die Reaktion ausübt, der Wasserstoff sich aber in erster Annäherung proportional dem Drucke löst.

Nach der Reaktionsgleichung:



nimmt der Säuerungsgrad des Reaktionsgemisches im Verlaufe der Reaktion zu. Deshalb war es wichtig, zu erfahren, wie der Säuregehalt des Reaktions-

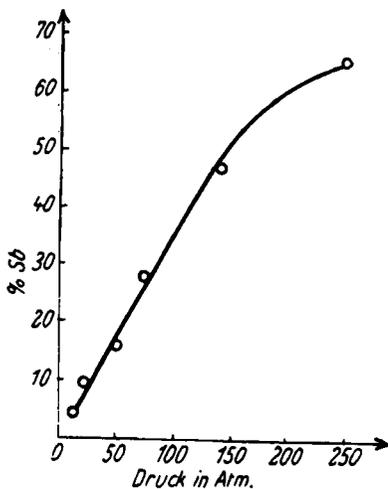


Fig. 1.

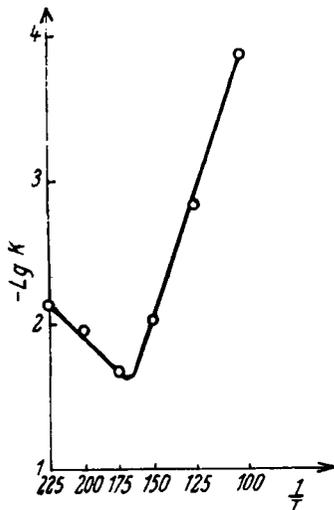


Fig. 2.

gemisches die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Tabelle 1 zeigt, daß dieser Einfluß groß ist.

	Konzentration der Salzsäure in Mol.	Wasserstoff-Druck in Atm.	Versuchsdauer in Stdn.	Menge des ausgeschiedenen Sb in %
SbCl ₃ 0.1-n., t = 175°.	1	80	21	11.41
	2	75	23	0.4
SbCl ₃ 1-n., t = 175°.	2	25	23	9.2
	4	25	23	1.0

Die Tabelle zeigt ferner, wie groß die Bedeutung der Salzsäure-Konzentration bei der Verdrängung des Antimons aus seiner salzsauren Lösung ist. Man sieht, daß die Reaktion bei der Steigerung der Wasserstoff-ionen-Konzentration sich sichtbar verlangsamt; man kann also annehmen, daß während der Haupt-Reaktion auch die umgekehrte Reaktion verläuft, d. h. die Auflösung des metallischen Antimons in Salzsäure.

Es wurden deshalb Versuche angestellt, um die Löslichkeit des metallischen Antimons in Salzsäure und Kalilauge zu bestimmen. Hierbei stellte sich heraus, daß metallisches Antimon unter Wasserstoff-Druck bei der Reaktions-Temperatur von 175—225° sich in Salzsäure und Kalilauge löst. Das zeigen die Tabellen 2 und 3.

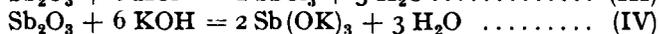
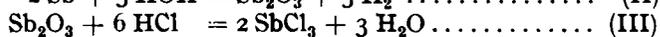
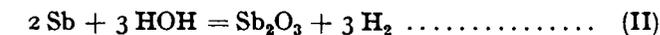
Versuchs-Temperatur	Konzentration der Salzsäure in Mol.	Versuchsdauer in Stdn.	Wasserstoff-Druck in Atm.	Konzentration des gelösten Antimons
175°	4	49.5	80	0.045-n.
175°	4	67	10	0.075-n.
175°	1	47.25	10	0.01-n.
225°	4	23	100	0.23-n.
230—240°	4	45	25	0.69-n.

Tabelle 3.

Versuchs- Temperatur	Konzentration der Kalilauge in Mol.	Versuchsdauer in Stdn.	Wasserstoff- Druck in Atm.	Konzentration des gelösten Antimons
175°	0.1	22	10	0.01-n.
175°	2	22	10	0.01-n.
175°	4	23	10	0.02-n.
325°	1	24	0	0.14-n.

Die Tabellen 2 und 3 zeigen außerdem, daß bei der Bestimmung der Löslichkeit des metallischen Antimons in Salzsäure und Kalilauge keine hohen Zahlen erhalten worden sind. So sind bei 175° keine Konzentrationen über 0.075 gefunden worden. Die Auflösung des Antimons muß mithin sehr langsam vor sich gehen, da bei unseren Versuchen das metallische Antimon direkt in das Reagenrohr eingetragen wurde und kein Umrühren stattfand. Wir beabsichtigen aber, noch Versuche anzustellen, in denen die über dem metallischen Antimon sich befindende Lösung umgerührt wird.

Aus den Tabellen 2 und 3 ist auch ersichtlich, daß das Antimon sich in Salzsäure und in Kalilauge mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit löst. Anscheinend kann man diese beiden Reaktionen durch die auf das Metall ausgeübte oxydierende Wirkung des Wassers erklären, so daß in Wirklichkeit das entstehende Antimonoxyd sich in Salzsäure und in Kalilauge löst:



Bei der Untersuchung des Temperatur-Einflusses auf die Geschwindigkeit der Antimon-Ausscheidung wurde versucht, für jede Temperatur eine Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante zu finden. Bekanntlich ist diese Zahl eine charakteristische Größe, die konstant sein muß, wenn die Reaktion bei der betreffenden Temperatur regelmäßig und glatt verläuft.

Es wurden also zu diesem Zwecke Versuche unternommen, um die Abnahme der Antimontrichlorid-Konzentration mit der Zeit in einer Bombe unter Wasserstoff-Druck bei konstanter Temperatur zu untersuchen. Die Konzentration des Antimontrichlorids nahm ab infolge Ausscheidung des metallischen Antimons. Da die Reaktion in der Bombe bei großem Überschuß an Wasserstoff verläuft, so daß der Wasserstoff-Druck während des ganzen Reaktionsverlaufs konstant bleibt, so bleibt auch die Konzentration des im Reaktionsgemisch gelösten Wasserstoffs konstant. Dieser Umstand gestattet, beim Berechnen der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante sich der für Reaktionen erster Ordnung geltenden Formel zu bedienen:

$$K = 1/t \lg a/(a-x) \dots\dots\dots \text{(V)}$$

wo K die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante, t die Zeit in Stunden (bei allen Berechnungen der Konstante wurden von der in der Tabelle verzeichneten Zeitdauer 0.5 Stdn., die zum Erhitzen der Bombe gebraucht wurden, abgezogen), a die Anfangskonzentration, x die Menge der in Reaktion getretenen Substanz bedeuten.

Aus den folgenden Tabellen 4 und 5 ist ersichtlich, daß, wenn auch die Konstante gewisse Schwankungen aufweist, letztere doch unbedeutend sind,

besonders, wenn man berücksichtigt, daß das Arbeiten unter hohem Druck ein unvollkommenes Verfahren darstellt.

Tabelle 4: Temperatur 125°.

Versuchsdauer in Stdn.	Druck in Atm.	Menge der aus- geschiedenen Substanz in %	K ₁₀₀	— lg ₁₀ K ₁₀₀
44	125	7.7	0.00145	2.84
48	125	6.0	0.00103	2.99
117	125	20.7	0.00158	2.80

Die in der Tabelle 4 dargelegten Versuche wurden bei 125° ausgeführt. Das Antimontrichlorid war in doppeltnormaler Salzsäure zu einer normalen Lösung gelöst. K₁₀₀ bedeutet die auf 100 Atm. umgerechnete Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante. Eine Erklärung hierzu folgt später.

Tabelle 5: Temperatur 200°.

Versuchsdauer in Stdn.	Druck in Atm.	Menge des aus- geschiedenen Antimons in %	K ₁₀₀	— lg ₁₀ K ₁₀₀
19	100	16.5	0.00975	2.01
19	100	16.7	0.00987	2.01
21	100	20.1	0.01095	1.96
24.5	100	23.4	0.01111	1.95
25	100	24.5	0.0115	1.94
27	100	26.5	0.0116	1.93
51	100	55.0	0.0158	1.80

Das Antimontrichlorid war in doppeltnormaler Salzsäure zu einer normalen Lösung gelöst.

Das geringe Steigen der Konstante mit der Zeit kann dadurch erklärt werden, daß nicht das ganze Reaktionsgemisch völlig mit Wasserstoff gesättigt war. Dieses Anwachsen der Konstante ist aber nicht groß, man kann sie für eine konstante Größe halten.

Wie schon gesagt, wurde bei allen Berechnungen die Konzentration des gelösten Wasserstoffs für konstant gehalten. Das findet seine Bestätigung darin, daß die Gleichung für die Kinetik einer Reaktion erster Ordnung hier anwendbar ist. Der Verlauf der Reaktion kann also folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$dx/dt = K(a-x) \dots\dots\dots (VI)$$

wo K konstant und vom Druck abhängig ist. Infolgedessen kann man schreiben:

$$K = K' \cdot p \dots\dots\dots (VII)$$

wo K' vom Druck nicht mehr abhängt.

Führen wir die Formel für K in die Gleichung (VI) ein, so erhalten wir:

$$dx/dt = K' \cdot p(a-x) \dots\dots\dots (VIII)$$

Da der Druck während der Reaktion konstant bleibt und, wie aus den experimentellen Ergebnissen (Kurve 1) zu ersehen ist, die Reaktionsgeschwindigkeit unter geringen Drucken dem Druck proportional ist, so können wir beim Integrieren der Gleichung (VIII) mit einem gewissen Zugeständnis den Druck p für eine konstante Größe halten.

Dann erhält die Gleichung (VIII) nach dem Integrieren folgende Form:

$$K' = 1/(t \cdot p) \lg a/(a-x) \dots\dots\dots (IX)$$

Die Tabelle 6 bestätigt die Richtigkeit des gemachten Zugeständnisses. K' ändert sich nicht in ziemlich weiten Grenzen der Druckänderung (von 15–140 Atm.).

Tabelle 6.

Druck in Atm.	Menge des aus- geschiedenen Antimons in %	K	K'	— lg ₁₀ K'
15	4.6	0.00209	0.00014	3.86
25	9.2	0.00429	0.00017	3.77
50	16.1	0.00780	0.00016	3.81
75	28	0.0146	0.00019	3.71
140	47.0	0.0282	0.00020	3.70

Die in den folgenden Tabellen gebrachten Zahlen sind umgerechnet in der Voraussetzung, daß die angenäherte Gleichung (IX) richtig ist, und daß sich alle Schnelligkeits-Konstanten auf den gleichen Druck von 100 Atm. beziehen lassen. Aus diesen Tabellen ist dann wiederum zu ersehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten sich mit der Zeit sehr wenig verändern und in Anbetracht der ungenauen Arbeitsmethodik nur in sehr annehmbaren Grenzen schwanken.

Tabelle 7.

Versuchsdauer in Stdn.	Druck in Atm.	Menge des aus- geschiedenen Antimons in %	K ₁₀₀	— lg ₁₀ K ₁₀₀
114	100	1.5	0.000133	3.88

Die Reaktion wurde bei 100° mit einer normalen Lösung von Antimontrichlorid in doppeltnormaler Salzsäure ausgeführt.

Tabelle 8.

Temperatur 150°; die übrigen Bedingungen die gleichen.

Versuchsdauer in Stdn.	Druck in Atm.	Menge des aus- geschiedenen Antimons in %	K ₁₀₀	— lg ₁₀ K ₁₀₀
19	125	22.6	0.0111	1.96
19	125	17.4	0.0083	2.08
51	125	42.1	0.0087	2.06
90.5	125	60.4	0.0082	2.08

Tabelle 9.

Temperatur 175°; die übrigen Bedingungen wie früher.

Versuchsdauer in Stdn.	Druck in Atm.	Menge des aus- geschiedenen Antimons in %	K ₁₀₀	— lg ₁₀ K ₁₀₀
3	125	7.5	0.0250	1.60
6.5	125	17.1	0.0230	1.64
12	140	31.1	0.0221	1.66
13.5	100	24	0.0203	1.69
19.5	70	20.5	0.0168	1.77
20	100	36.6	0.0228	1.64
23.5	140	47	0.0187	1.73
43.5	140	64.8	0.0173	1.76

Tabelle 10.
Temperatur 225°; die übrigen Bedingungen wie früher.

Versuchsdauer in Stdn.	Druck in Atm.	Menge des aus- geschiedenen Antimons in %	K ₁₀₀	-lg ₁₀ K ₁₀₀
16	100	7.3	0.0046	2.33
20	100	8.2	0.0043	2.37
21	100	19	0.0098	2.00
42	100	40.3	0.0122	1.91

Die bei 225° ausgeführten Versuche ergaben keine gut übereinstimmenden Zahlen.

Die Mittelwerte der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 11 gegeben.

Tabelle 11.

Temperatur	K ₁₀₀	-lg ₁₀ K ₁₀₀
100	0.000135	3.87
125	0.00135	2.87
150	0.00912	2.04
175	0.0204	1.69
200	0.0112	1.95
225	0.00708	2.15

Bekanntlich wird nach Arrhenius bei einheitlich verlaufenden Reaktionen der Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante mit der absoluten Temperatur durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\lg K = -E/RT + B \dots \dots \dots (X)$$

oder
$$K = c \cdot e^{-E/RT} \dots \dots \dots (XI)$$

wo E die Aktivierungs-Energie der Reaktion, K die Geschwindigkeits-Konstante, T die absolute Temperatur, B den Logarithmus der für die betreffende Reaktion konstanten Größe c bedeuten.

Die Gleichung (X) verlangt geradlinige Abhängigkeit zwischen lg K und 1/T. Man sieht aber, daß Kurve 2 (S. 1953) nicht ihrem ganzen Verlauf nach eine Gerade darstellt, sondern nur in einem gewissen Temperatur-Abschnitt, nämlich zwischen 100° und 150°. Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß man es innerhalb der Temperatur-Grenzen 100—150° mit einer einheitlich verlaufenden Reaktion zu tun hat, für die die Arrheniussche Gleichung gilt. Bei höheren Temperaturen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, wie aus Kurve 2 ersichtlich, ab, und die Neigung der Kurve bekommt sogar das entgegengesetzte Vorzeichen.

Anscheinend setzt noch eine der Hauptreaktion entgegengesetzte Nebenreaktion ein. Man kann annehmen, daß diese Nebenreaktion die Wiederlösung des Metalls im Augenblick seiner Ausscheidung ist. Die elektrolytische Lösungsspannung eines solchen Metalls im hochdispersen Zustande ist höher als die des Metalls im gewöhnlichen massiven Zustande. Deshalb können die Versuche, die sich mit der Löslichkeit des massiven Metalls in einer Säure befassen, für die Lösungsgeschwindigkeit keine so hohen Werte liefern, wie diejenigen, in denen sich das Metall im Augenblick seiner Ausscheidung wieder löst. Indem man die in den Temperatur-Grenzen 100—150°

erhaltenen Werte für die Konstanten in die Gleichung (XI) einführt, kann man die Aktivierungs-Energie für den Prozeß der Antimon-Verdrängung aus einer Lösung durch Wasserstoff berechnen. Aus der Gleichung der durch die den Temperaturen 100°, 125° und 150° entsprechenden Punkte gehenden Geraden:

$$-\lg K = 5711 \times 1/T - 11.4 \dots \dots \dots (XIIa)$$

erhalten wir:

$$K = (4 \pm 3) \times 10^{11} \times e^{-[(+26000 \pm 1000)/RT]} \dots \dots (XIIb)$$

Es ist also die Aktivierungs-Energie $E = 26000 \pm 1000$ Cal, $C = (4 \pm 3) \times 10^{11}$.

Die Gleichung (XIIa) kann dazu dienen, die Geschwindigkeits-Konstante für die Verdrängung des metallischen Antimons durch Wasserstoff unter Druck bei gewöhnlicher Temperatur zu berechnen. Nach dieser Konstante, deren Logarithmus 9.9 beträgt, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur beurteilen. Nimmt man die angenäherte Gleichung (IX), substituiert in ihr den Wert der gewöhnlichen Temperatur entsprechenden Konstante, nimmt man ferner als Druck 100 Atm. und als Konzentration eine normale Antimon-Lösung an, so kann man ausrechnen, daß 1% metallisches Antimon bei 20° in 160 Jahren ausgeschieden sein wird (1% wählen wir deshalb, weil man mit noch kleineren Mengen nur schwer analytisch operieren kann). Aus dieser Berechnung sieht man, daß, wenn auch der Prozeß bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so doch nur sehr langsam. Jedenfalls gewinnt die Antimon-Verdrängung sichtbare Geschwindigkeit erst bei 100°.

Verdrängung des metallischen Antimons aus alkalischen Lösungen der antimonigen Säure und aus Brechweinstein-Lösungen.

Die über die Verdrängung des Antimons aus alkalischen Lösungen der antimonigen Säure angestellten Versuche führten zu positiven Resultaten. Unter Bedingungen, die denen in saurer Lösung analog sind, scheint die Reaktion sogar mit größerer Geschwindigkeit zu verlaufen. Das sich ausscheidende Metall ist auch in diesem Fall krystallinisch. Die Versuche wurden in einem silbernen Röhrchen ausgeführt. Die folgende Tabelle 12 bestätigt das Gesagte.

Tabelle 12.

Konzentration des Sb ₂ O ₃ in Äquivalenten	Konzentration der Kalilauge in Äquivalenten	Temperatur	Versuchsdauer	Wasserstoff-Druck in Atm.	% Sb
1.5	6	175	23	130	69.8
0.5	6	175	47.5	15	0
0.5	6	175	23	50	36.7

Eine Verdrängung des Antimons aus Brechweinstein-Lösungen wird bei den Temperaturen, bei denen eine Verdrängung des Antimons aus sauren und alkalischen Lösungen des 3-wertigen Antimons stattfindet, nicht beobachtet.

Zusammenfassung.

1. Unter geringen Drucken (bis zu 150 Atm.) und bei geringen Konzentrations-Änderungen (bis zu 50%) ist die Menge der sich ausscheidenden Substanz dem Drucke proportional.

2. Innerhalb der Grenzen der untersuchten Drucke (15—150 Atm.) und bei höchstens 1-normalen Konzentrationen verläuft die Reaktion nach dem Schema der Reaktionen erster Ordnung.

3. Im Temperatur-Abschnitt 100—150° wird die Abhängigkeit des $\lg K$ von $1/T$ durch eine Gerade ausgedrückt.

4. Nimmt man an, daß die Reaktion gleichmäßig und nach dem Schema der Reaktionen erster Ordnung verläuft, und berücksichtigt man das unter 1 Gesagte, so erhält man die angenäherte Formel $K' = 1/(t \cdot p) \lg a/(a-x)$, nach der sich ohne experimentelle Ausführung für gegebene Druck-, Zeit- und Temperatur-Verhältnisse mit einer Genauigkeit bis zu 5—8% die Menge des sich bei der Reaktion ausscheidenden Antimons berechnen läßt.

5. Mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung kann die Aktivierungs-Energie für die Antimon-Verdrängung durch Wasserstoff berechnet werden. Sie beträgt 26000 ± 1000 Cal.

6. Nach der Gleichung der Geraden (XIIa) kann die Geschwindigkeits-Konstante für gewöhnliche Temperatur berechnet werden. Mit Hilfe der Geschwindigkeits-Konstante läßt sich berechnen, wieviel Zeit erforderlich wäre, damit aus einer normalen Antimontrichlorid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter 100 Atm. Wasserstoff-Druck sich 1% metallisches Antimon ausscheidet. Hierzu wären 160 Jahre erforderlich.

7. Die Steigerung des Säuerungs-Grades der Lösung verlangsamt die Reaktion.

303. W. W. Ipatiew jun., M. N. Platonowa und W. S. Malinowski: Verdrängung des Arsens aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff unter Druck.

(Eingegangen am 11. Dezember 1930.)

Aus den Arbeiten von W. N. Ipatiew¹⁾ ist bekannt, daß das Arsen aus alkalischen Arsenik-Lösungen durch Wasserstoff unter Druck verdrängt wird. Es war nun sehr interessant, diese Reaktion am Arsen-trichlorid in salzsaurer Lösung zu verfolgen. Eine neutrale Lösung von Arsen-trichlorid gibt es nicht, da letzteres in bedeutendem Maße hydrolysiert wird. Das Arsen-trichlorid wurde daher in Salzsäuren verschiedener Konzentration gelöst.

Das Arsen wurde jodometrisch bestimmt; im übrigen wurde dieselbe Arbeitsmethode angewandt wie bei den Arbeiten mit Antimonchlorid²⁾.

Wie in den früheren Fällen, so wurde auch in der Arbeit mit Arsen-trichlorid der Einfluß verschiedener Faktoren, der Temperatur, des Druckes und der Säure-Konzentration untersucht. Bei niedrigen Temperaturen unterhalb 100° geht keine Reaktion vor sich. 100° kann man für die Anfangs-Temperatur der Reaktion halten. Die Reaktions-Geschwindigkeit nimmt mit der Temperatur rasch zu, oberhalb 200° aber nicht mehr so rasch, wie bei niedrigeren Temperaturen. Näheres über den Temperatur-Einfluß wird weiter unten gesagt.

Auf Grund älterer Angaben über das Elektroden-Potential des Arsens in einer Arsen-trichlorid-Lösung muß die Verdrängung des Metalls aus dieser Lösung unter Wasserstoff-Drucken von weniger als ein Millionstel Atm. als spontan verlaufender Prozeß stattfinden.

Druck-Zunahme muß in einer Beschleunigung der Reaktion und der Zunahme der freien Energie des Prozesses zum Ausdruck kommen. Das kann auch in Wirklichkeit beobachtet werden, wobei die Reaktions-Geschwindigkeit

¹⁾ B. 63, 2812 [1930].

²⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.