

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.

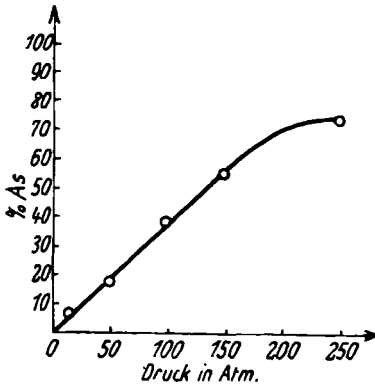
Auf Grund älterer Angaben über das Elektroden-Potential des Arsens in einer Arsen-trichlorid-Lösung muß die Verdrängung des Metalls aus dieser Lösung unter Wasserstoff-Drucken von weniger als ein Millionstel Atm. als spontan verlaufender Prozeß stattfinden.

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

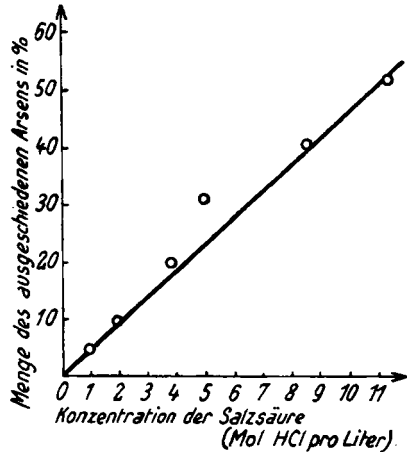
¹⁾ B. 63, 2812 [1930].

²⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

keit proportional dem Drucke zunimmt. Das kann dadurch erklärt werden, daß die Löslichkeit der Gase nach Henri dem Drucke proportional ist; folglich ist auch die Masse des reagierenden Wasserstoffs dem Drucke proportional. Das findet in der Kurve 1 seine Bestätigung.



Figur 1.



Figur 2.

Die Lösung des Arsentrichlorids in den der Kurve 1 zugrundeliegenden Versuchen war normal, die Konzentration der Salzsäure 6.4-normal; die Versuchsdauer betrug 23 Stdn., die Temperatur 175°. Man sieht, daß erst bei 200 Atm. die Kurve der Abhängigkeit des Druckes von der Geschwindigkeit von der geraden Richtung abgelenkt zu werden beginnt; bei niedrigeren Drucken von 15–150 Atm. ist die Abhängigkeit geradlinig.

Da das gelöste Arsentrichlorid der Hydrolyse in starkem Maße unterliegt, so muß, um das As_2O_3 in wäßriger Lösung zu halten, ein großer Überschuß an Salzsäure zugegen sein. Salzsäure trägt, wie aus der vorangehenden Abhandlung bekannt ist, zur Verlangsamung der Reaktion bei. Deshalb war es sehr wichtig, am Beispiel des Arsentrichlorids den Einfluß der Säure-Konzentration auf die Reaktions-Geschwindigkeit zu verfolgen. Es ergab sich, daß bei völliger Abwesenheit von Salzsäure, d. h. aus einer wäßrigen Arsenik-Lösung, metallisches Arsen durch den Einfluß des Wasserstoff-Druckes nicht ausfällt. Der Versuch wurde an einer nahezu normalen wäßrigen Arsenik-Lösung ausgeführt.

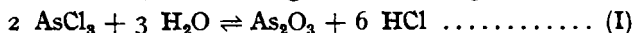
Weitere Versuche wurden derart angestellt, daß die Arsenik-Lösung immer normal blieb, während die Salzsäure-Konzentration sich änderte. Der Druck betrug durchweg 100 Atm., die Temperatur 175°, die Versuchsdauer 23 Stdn. Die Kurve 2 und Tabelle 1 zeigen, daß die Zunahme der Salzsäure-Konzentration die Menge des sich in der gleichen Zeitspanne ausscheidenden metallischen Arsens nicht vermindert, sondern im Gegenteil erhöht.

Wie aus der Kurve zu ersehen ist, ruft sogar die Anwendung von konz. Salzsäure eine Zunahme der Reaktions-Geschwindigkeit hervor.

Tabelle 1.

Salzsäure- Konzentration in Äquivalenten	Arsen- Konzentration in Äquivalenten	% des aus der Lösung ausge- scheiden. Arsens
0	1	0
1	0.95	4.93
2	0.95	10.39
3.93	1.05	19.87
5.02	1.07	32.24
8.67	1.02	42.06
11.47	1.02	51.74

Diese Reaktions-Beschleunigung beim Zusatz einer großen Menge Salzsäure kann folgendermaßen erklärt werden: 1. das Arsen ist ein edles Metall, das die Säure nicht einmal bei hohen Temperaturen löst; folglich wird die entgegengerichtete lösende Wirkung der Salzsäure abgeschwächt; 2. das in Lösung befindliche Arsen-trichlorid wird nach folgender Gleichung hydrolysiert:



Zusatz der Salzsäure erhöht die Konzentration des Arsen-trichlorids und damit der Ionen As^{+++} . Die größte Konzentration der Arsen-trichlorid-Moleküle wird in der Lösung in konz. Salzsäure erreicht, aus dieser Lösung wird metallisches Arsen am schnellsten verdrängt.

Es muß hier vermerkt werden, daß Versuche, die Salzsäure durch Kalium- und Natriumchlorid zu ersetzen, keine positiven Ergebnisse lieferten, d. h. Verdrängung des Arsens aus einer Lösung von Arsen-trichlorid in KCl- und NaCl-Lösung findet nicht statt.

In der voranstehenden Abhandlung über die Verdrängung des Antimons durch Wasserstoff ist gezeigt worden, daß sich bei der Untersuchung der Reaktions-Geschwindigkeit unter verschiedenen Temperaturen die Konstanten mit Hilfe der Gleichung für eine Reaktion erster Ordnung berechnen lassen; es gelang, dabei zu zeigen, daß die Reaktion tatsächlich nach dem Schema für die Reaktionen erster Ordnung verläuft.

Bei der Untersuchung der Arsen-Verdrängung durch Wasserstoff wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten dieselbe Geschwindigkeitsgleichung der Reaktionen erster Ordnung benutzt. Die folgenden Tabellen zeigen, daß die für die Koeffizienten erhaltenen Werte tatsächlich konstant sind und nur innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler schwanken. Aus den Tabellen ist ferner ersichtlich, daß die Reaktion erst oberhalb 100° zu verlaufen beginnt. Eine merkliche Geschwindigkeit erlangt sie erst bei 175° und höher.

In allen folgenden Versuchen war die Konzentration des As_2O_3 1-normal, die der Salzsäure 7-normal. Interessant ist, daß bei geringerer Salzsäurekonzentration die Arsen-Verdrängung nicht so glatt und gleichmäßig verläuft, wie bei 7-normaler.

Tabelle 2: Temperatur 125° .

Versuchsdauer in Stdn. *)	Menge des aus- geschiedenen Arsens in %	K_{100}	$-\lg_{10}K_{100}$	$-\lg_{10}K_{100}$ Mittel
46	1.82	0.000464	3.39	} 3.37
75	3.32	0.000453	3.34	

Tabelle 3: Temperatur 150°.

Versuchsdauer in Stdn.	Menge des aus- geschiedenen Arsens in %	K_{100}	$-\lg_{10}K_{100}$	$-\lg_{10}K_{100}$ Mittel
3	1.00	0.00402	2.40	} 2.38
6	2.09	0.00387	2.41	
16	5.50	0.00369	2.43	
24	11.43	0.00516	2.29	
24	17.33	0.00437	2.36	

Tabelle 4: Temperatur 175°.

Versuchsdauer in Stdn.	Menge des aus- geschiedenen Arsens in %	K_{100}	$-\lg_{10}K_{100}$	$-\lg_{10}K_{100}$ Mittel
3	3.95	0.0161	1.79	} 1.67
6	9.37	0.0179	1.75	
16	29.21	0.0223	1.65	
23	41.23	0.0236	1.63	
48	76.04	0.0300	1.52	

Tabelle 5: Temperatur 200°.

Versuchsdauer in Stdn.	Menge des aus- geschiedenen Arsens in %	K_{100}	$-\lg_{10}K_{100}$	$-\lg_{10}K_{100}$ Mittel
3	13.53	0.05815	1.24	} 1.25
6	24.28	0.05057	1.30	
6	28.26	0.0604	1.22	
16	60.03	0.0591	1.23	
24	79.74	0.0680	1.17	
48	89.63	0.0477	1.32	

Tabelle 6: Temperatur 225°.

Versuchsdauer in Stdn.	Menge des aus- geschiedenen Arsens in %	K_{100}	$-\lg_{10}K_{100}$	$-\lg_{10}K_{100}$ Mittel
3	20.8	0.0933	1.03	} 1.11
18	69.2	0.0686	1.16	
19.5	63.5	0.0517	1.28	
20	86.8	0.104	0.98	

*) Bei allen Berechnungen der Konstanten wurde von der in den Tabellen vermerkten Zeit 0.5 Stde. (die zum Erhitzen der Bombe benötigte Zeit) abgezogen.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß die bei 225° erhaltenen Werte stärker schwanken, als die bei niedrigeren Temperaturen. Besonders auffällig ist dieser Umstand bei den Versuchen mit Antimon und den mit Arsen.

Es wurde geprüft, ob die angenäherte Gleichung (s. die voranstehende Abhandlung über die Antimon-Verdrängung)

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

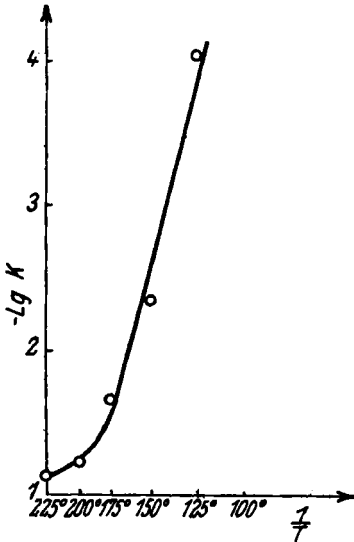
wo K' eine vom Druck unabhängige Konstante, t die Versuchsdauer in Stdn., p den Druck in Atm., a die Anfangs-Konzentration, x den in Reaktion getrete-

nen Anteil bedeuten, auch im Falle des Arsens anwendbar ist. Die folgende Tabelle 7 bestätigt das.

Tabelle 7.

Druck in Atm.....	15	50	100	150
% des ausgeschiedenen Arsens	7	19	38	56
$K = 1/t \lg 100/100-x$	0.0032	0.0093	0.0212	0.036
$K/\text{Druck} = K'$	0.00021	0.00019	0.00021	0.00024

Als Ergebnis der Untersuchung der Geschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen erhalten wir die Tabelle 8 und die Kurve 3 der Abhängigkeit der Geschwindigkeits-Konstanten von der Temperatur.



Figur 3.

Tabelle 8.

Temperatur	K_{100}	$-\lg_{10} K_{100}$
125°	0.000426	3.37
150°	0.00407	2.39
175°	0.0245	1.66
200°	0.05624	1.25
225°	0.0724	1.07

einheitlich verlaufenden Prozeß der Arsen-Verdrängung durch Wasserstoff zu tun hat, während oberhalb 200° noch irgendwelche Nebenprozesse hinzukommen.

In dieser Kurve 3 sind auf der Ordinatenachse die negativen Werte der Logarithmen der Konstanten und auf der Abszissenachse $1 : T$ eingetragen. Bei der Betrachtung der Kurve sieht man, daß die Reaktions-Geschwindigkeit bei der Arsen-Verurängung durch Wasserstoff dauernd zunimmt, sogar bei 225°, wobei sie bis zu 200° fast geradlinig zunimmt, und erst oberhalb 200° verlangsamt sich die Geschwindigkeits-Zunahme, und die Kurve beginnt sich allmählich zu biegen. Man kann annehmen, daß man es bis 200° mit einem

Vielleicht ist bei dieser Temperatur die Geschwindigkeit der Auflösung und Diffusion des Wasserstoffs geringer als die Reaktions-Geschwindigkeit, außerdem nimmt die Löslichkeit des Wasserstoffs im Reaktionsgemisch wesentlich ab. Diese Frage soll zukünftig noch genau untersucht werden.

Wir können die dem geraden Abschnitt unserer Kurve entsprechende Gleichung dazu benutzen, um die Aktivierungswärme für die untersuchte Reaktion, sowie die Größe der Konstante der Reaktions-Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur zu berechnen.

Die Gleichung der Geraden im Abschnitt 125-175° ist:

$$-\lg K_{100} = 6082 \times 1/T - 11.82 \dots \dots \dots (III)$$

Nach der Einfügung der gefundenen Werte in die Arrheniussche Gleichung erhalten wir:

$$K_{100} = (6 \pm 4) \times 10^{11} \times e^{-(28000 \pm 2000)/RT} \dots \dots \dots (IV)$$

wobei die 28000 ± 2000 Cal gleiche Aktivierungs-Energie $C = (6 \pm 4) \times 10^{11}$ ist. Der Wert der Konstante gilt für 100 Atm. Wasserstoffdruck. Aus der Gleichung (IV) kann der Konstantenwert für die gewöhnliche Temperatur (20°) berechnet werden; er beträgt 1.1×10^{-9} .

Wenn wir den Wert für K_{100} in die Geschwindigkeits-Gleichung einer Reaktion erster Ordnung einfügen, können wir ausrechnen, eine wie lange Zeit erforderlich ist, um aus einer normalen Lösung von Arsenrichlorid in 7-normaler Salzsäure 1% metallisches Arsen zu verdrängen. Man erhält die Zahl 1140 Jahre, d. h. praktisch findet die Reaktion bei dieser Temperatur gar nicht statt. Wie aus unserer Untersuchung ersichtlich ist, beginnt die Reaktion erst bei 125° und nimmt erst von 175° einen rascheren Verlauf an.

Zusammenfassung.

1. Bei geringen Drucken (bis zu 150 Atm.) und geringen Konzentrations-Änderungen (bis zu 50%) ist die Menge des sich ausscheidenden Arsens dem Druck proportional.

2. Innerhalb der Grenzen der bei der Untersuchung angewandten Drucke (15—250 Atm.) und der höchstens 1-normalen Konzentration verläuft die Arsen-Verdrängung durch Wasserstoff nach dem Schema einer Reaktion erster Ordnung.

3. Zwischen den Temperatur-Grenzen 125 — 175° läßt sich die Abhängigkeit des $\lg K$ von $1:T$ durch eine Gerade ausdrücken.

4. In Anbetracht dessen, daß die Reaktion gleichmäßig und nach dem Schema der Reaktionen erster Ordnung verläuft, sowie unter Berücksichtigung der unter 1 aufgestellten Behauptung, erhält man die angenäherte Formel $K' = 1/(t \cdot p) \lg a/(a-x)$, nach welcher man ohne experimentelle Ausführung mit einer Genauigkeit bis auf 5—8% berechnen kann, wieviel Arsen bei gegebenen Druck-, Dauer- und Temperatur-Verhältnissen im Verlauf der Reaktion sich ausscheiden wird.

5. Unter Anwendung der Arrheniusschen Gleichung kann man die Aktivierungs-Energie für die Reaktion der Arsen-Verdrängung durch Wasserstoff berechnen. Sie beträgt 28000 ± 2000 .

6. Aus der Gleichung (IV) kann man die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur berechnen. Der erhaltene Wert gibt die Möglichkeit, auszurechnen, wieviel Zeit erforderlich ist, damit sich aus einer normalen Arsenrichlorid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter 100 Atm. Wasserstoffdruck 1% metallisches Arsen ausscheide. Hierzu wären etwa 1140 Jahre erforderlich.

7. Eine Steigerung der Salzsäure-Konzentration im Reaktionsgemisch beschleunigt die Reaktion.

8. Beim Ersatz der Salzsäure durch Natriumchlorid oder Kaliumchlorid bleibt die Reaktion aus.

304. W. W. Ipatiew jun., I. R. Molkentin und W. P. Theodorowitsch: Verdrängung des Wismuts 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 Wismut aus einer gesättigten Lösung seines Sulfats durch Wasserstoff verdrängt wird. Es war nun von Interesse, diese Reaktion in salzsaurer und in essigsaurer Lösung zu verfolgen. Hierbei blieb zu beachten, daß beim Arbeiten mit Wismutsalzen alle Lösungen stark sauer gehalten werden müssen, da das Wismut stark zur Hydrolyse neigt.

¹⁾ B. 42, 2078 [1909].