

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 ausscheidet. 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. Mol Kentin 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].

Im übrigen wurde die gleiche Methodik angewandt wie in den früheren Mitteilungen, d. h. die zu untersuchende Wismutlösung wurde in einer Menge von 20 ccm in ein Glas- oder Quarzröhrchen von 25 mm Durchmesser gegossen, letzteres in eine 200 ccm fassende Ipatiewsche Bombe eingestellt und diese mit Wasserstoff vollgepumpt. Die Bombe wurde in einen Öl-Thermostaten eingesetzt, dessen Öl durch einen Rührer gut durchgerührt wurde. Ein in den Thermostaten eingebauter Thermoregulator gestattete eine konstante Temperatur bis zur Genauigkeit von 0.5° innezuhalten; eine noch größere Genauigkeit zu erstreben, hatte keinen Sinn.

Bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Wismutsalzen und Wasserstoff unter Druck wurden wie immer die einzelnen Einflüsse der Temperatur, des Druckes, der Konzentration des reagierenden Salzes und des Säuregrades je einer getrennten Untersuchung unterzogen. Das Studium der letzterwähnten Frage wurde dadurch besonders erleichtert, daß das Wismut in Essigsäure gut lösliche Acetate bildet.

Auch die Kinetik der Verdrängung des Wismuts durch Wasserstoff wurde in ziemlich weiten Grenzen untersucht.

Der Einfluß des Druckes wurde bei verschiedenen Temperaturen, hauptsächlich bei 175° , geprüft. Vom Standpunkt der Elektroden-Potentiale aus muß die Verdrängung des Wismuts schon bei ganz unbedeutenden Wasserstoff-Drucken stattfinden: es müßten Tausendstel einer Atm. genügen, um die Reaktion in Gang zu bringen. In Wirklichkeit dagegen vollzieht sich die Reaktion bei geringen Wasserstoff-Drucken von der Größenordnung 5–8 Atm. nicht in merklichem Umfange, und erst bei 10–15 Atm. kann man analytisch bestimmbare Niederschläge von metallischem Wismut wahrnehmen. Bei höheren Drucken verläuft die Reaktion ziemlich rasch, und man kann sagen, daß bis 150 Atm. die Menge der sich ausscheidenden Substanz dem Drucke proportional ist. Es muß hier jedoch gleich bemerkt werden, daß das Wismut sich nicht so einfach verhält wie das Antimon und das Arsen²⁾, und daß die bei den Versuchen erhaltenen Werte nicht so gut übereinstimmen wie dort. Es wird weiter unten gezeigt werden, daß eine bedeutende Wasserstoff-ionen-Konzentration in der Lösung die Reaktion verlangsamt; vielleicht wirkt die bei der Reaktion sich bildende Säure so störend auf die Übereinstimmung der Resultate.

Die Kurve 1 und die Tabelle 1 zeigen die Abhängigkeit der Menge des ausgeschiedenen Wismuts vom Druck.

Tabelle 1.

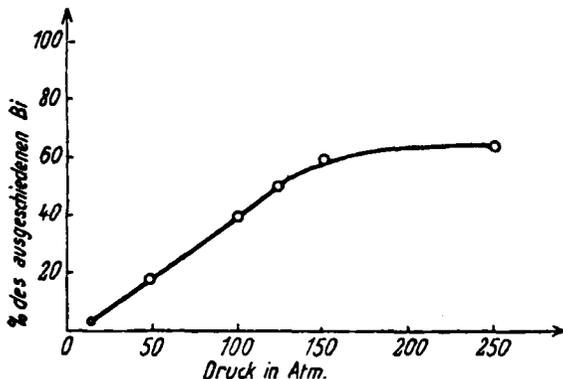
Druck in Atm.	Versuchsdauer in Stdn.	Ausgeschiedenes Bi in %
15	23	3.3
50	23	18.6
125	23	50.6
150	23	59.9
250	23	62.9

Die Versuchs-Temperatur war 175° , die Wismut-Konzentration normal. Wie bereits erwähnt worden ist, bilden sich beim Verdrängen des Wismuts aus den Lösungen seiner Salze durch Wasserstoff Säuren. Je edler das Metall

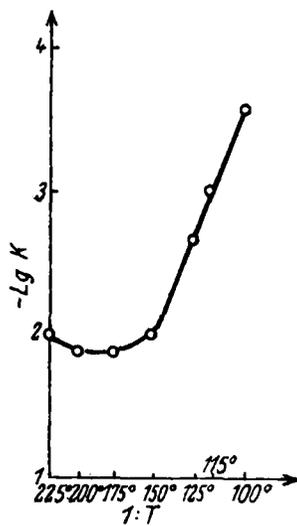
²⁾ vergl. die beiden voranstehenden Abhandlungen.

ist, um so geringer ist der Einfluß der während der Reaktion sich bildenden Säure auf die Reaktionsgeschwindigkeit (im Sinne der Wiederauflösung des ausgeschiedenen Metalls).

Wie wir bereits am Beispiel des Arsenchlorids gezeigt haben, bewirkt die Steigerung der Salzsäure-Konzentration nicht nur keine Verlangsamung, sondern sogar eine Beschleunigung der Reaktion. Die Erklärung dieser Erscheinung



Figur 1.



Figur 2.

wurde auch bereits gegeben. Beim Verdrängen des Wismuts erleidet die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zunahme des Säuerungsgrades eine starke Verringerung. Das ist aus der folgenden Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Versuchsdauer in Stdn.	Konzentration der Salzsäure in Äquivalenten	Wasserstoff-Druck in Atm.	Ausgeschiedenes Bi in %
23	4	100	0
23	3	100	Spuren
23	2	100	26
23	1.5	100	49

Die Verdoppelung der Salzsäure-Konzentration von 1.5-n. auf 3.0-n. bringt die Reaktion fast völlig zum Stillstand; in 4-n. Salzsäure findet keine Reaktion mehr statt. Für die Versuche der Tabelle 2 wurde eine normale Wismutchlorid-Lösung bei verschiedenen Konzentrationen der Salzsäure bei 175° verwendet. Leider ist es nicht möglich, eine normale Wismutchlorid-Lösung mit geringerem Salzsäure-Gehalt herzustellen: es tritt Hydrolyse ein. Um die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigerer Konzentration des Wasserstoff-Ions zu untersuchen, wurden Versuche mit Wismutacetat in essigsaurer Lösung angestellt. Bekanntlich dissoziiert Essigsäure nur schwach, so daß selbst in sehr konzentrierten Lösungen die Konzentration des Wasserstoff-Ions unbedeutend ist, sie übersteigt nicht 0.1-n. Für die Versuche wurden Lösungen von $\text{CH}_3\text{CO.O.BiO}$ in Essigsäure dargestellt. Die Tabelle 3 bringt eine Zusammenfassung der am meisten charakteristischen, in essigsaurer Lösung ausgeführten Versuche. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen,

daß das metallische Wismut sich aus der essigsauren Lösung viel leichter abscheidet als aus der salzsauren (s. die Tabellen 1 und 2). Die späteren, in salzsaurer Lösung ausgeführten Versuche werden zeigen, daß zur Erreichung einer 100-proz. Wismut-Abscheidung harte Versuchsbedingungen geschaffen werden müssen.

Tabelle 3.

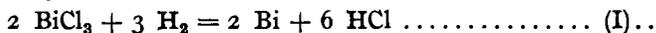
Konzentration der Lösung	Versuchsdauer in Stunden	Druck in Atm.	Versuchstemperatur	Ausgeschiedenes Bi in %	Bemerkungen
CH ₃ .CO.O.BiO 0.5-n. . .	44	100	150°	93.76	Weißes kristall. Pulver Kein kristallin. Niederschlag
CH ₃ .CO.OH 8.25-n.					
CH ₃ .CO.O.BiO 0.5-n. . .	48	100	150°	94.27	
CH ₃ .CO.OH 8.25-n.					
CH ₃ .CO.O.BiO 0.4-n. . . .	48	100	150°	67.23	
CH ₃ .CO.OH 5-n.					
CH ₃ .CO.O.BiO 0.1-n. . . .	24	100	150°	100.00	
CH ₃ .CO.OH 1.25-n.					

Aus essigsaurer Lösung erfolgt die Abscheidung sehr leicht; wie die Tabelle zeigt, ist die Verdrängung des Wismuts schon bei 150° und 100 Atm. vollständig. Diese Leichtigkeit der Wismut-Verdrängung aus essigsaurer Lösung kann durch die geringe Konzentration des Wasserstoff-Ions in der essigsauren Lösung erklärt werden. Dies wird auch bestätigt durch den Versuch mit verschiedenen Salzsäure-Konzentrationen (Tabelle 2); man kann hieraus noch einmal folgern, daß mit der Abnahme der Wasserstoff-ionen-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit ganz rapide zunimmt.

Bei den Versuchen in essigsaurer Lösung wurde bei geringer Essigsäure-Konzentration die Abscheidung des basischen Wismutacetats CH₃.CO.O.BiO beobachtet. Bei der Verbrennungs-Analyse des kristallinischen Salzes wurde gefunden C 8.81 (ber. C 8.45). Durch Glühen einer eingewogenen Menge wurden 0.1011 g Bi₂O₃ erhalten, die Berechnung auf CH₃.CO.O.BiO erfordert 1.003 g. Die Abscheidung des basischen Salzes wird nur bei großer Konzentration des genannten Salzes in seiner essigsauren Lösung beobachtet.

Um die Bedeutung der Wasserstoff-ionen-Konzentration bei der Wismut-Verdrängung zu klären, wurde die Salzsäure bei der Bereitung der Wismutchlorid-Lösungen durch Kaliumchlorid ersetzt. Die ausgeführten Versuche sollen hier nicht beschrieben werden; man kann aus ihnen die Folgerung ziehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, wie man erwarten könnte, zu-, sondern im Gegenteil abnimmt. Freilich muß die Neigung des Wismutchlorids zu Komplex-Bildungen mit Metallchloriden berücksichtigt werden. Dann wird es klar, daß es schwer ist, vergleichbare Bedingungen zu finden, bei denen die Lösung des beim Auflösen des Wismutchlorids die Salzsäure ersetzenden Kaliumchlorids nur die Wasserstoff-ionen-Konzentration verringern, nicht aber den Zustand des in Lösung befindlichen Wismuts selbst verändern wird. Möglich, daß der Zusatz von Kaliumchlorid infolge Komplex-Bildung zu einer Abnahme der Konzentration der Ionen Bi⁺⁺⁺ führt. Dann sind Gründe zur Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, vorhanden. Wie am Beispiel des Arsenchlorids zu ersehen war, bringt ein

Zusatz von Kaliumchlorid die Reaktion völlig zum Stehen. Bei der Untersuchung des Einflusses der Versuchsdauer auf die Menge des ausgeschiedenen Wismuts wurden alle Betrachtungen, die in den voranstehenden Abhandlungen über Antimon und Arsen ausgesprochen worden sind, mitberücksichtigt, nämlich: die Reaktion der Verdrängung des Wismuts durch Wasserstoff, die durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann, verläuft infolge des dauernden Wasserstoff-Drucks nach dem Schema der Reaktionen erster Ordnung.

Aus den folgenden Tabellen ist zu ersehen, daß man den Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Unvollkommenheit der Methodik des Arbeitens unter hohem Druck (vergl. frühere Abhandlungen) für konstant halten kann. In der Tabelle 4 sind die Versuche nach steigenden Temperaturen geordnet. Die Konzentration des Wismutchlorids war normal, die der Salzsäure doppelt normal. Der Druck betrug in allen Versuchen 100 Atm.

Tabelle 4.

Versuchs- Temperatur	Versuchsdauer in Stdn.	Aus- geschiedenes Bi in %	K_{100}	$-\lg_{10}K_{100}$	Mittel von $-\lg_{10}K_{100}$
100°	70.5	1.63	0.00023	3.63	} 3.62
100°	163.5	3.87	0.00024	3.61	
115°	69	6.09	0.00091	3.04	} 3.04
125°	20	5.15	0.0026	2.57	
125°	44.6	10.5	0.0024	2.61	} 2.69
125°	25	4.3	0.0017	2.74	
125°	24	4.48	0.0019	2.71	
125°	23.3	3.59	0.0015	2.80	
150°	3	2.93	0.0098	2.003	
150°	14	12.35	0.0094	2.026	} 2.01
150°	19	16.00	0.0091	2.037	
150°	23.5	23.00	0.0114	1.95	
150°	43	32.81	0.0092	2.034	
175°	3	6.06	0.020	1.68	
175°	24	26.63	0.012	1.88	} 1.90
175°	24	25.00	0.012	1.92	
175°	27	27.39	0.012	1.92	
175°	30.5	28.4	0.0109	1.96	
175°	43.5	33.72	0.0094	2.02	
200°	16.5	21.1	0.0143	1.84	} 1.89
200°	22.5	22.7	0.0114	1.94	
225°	17	14.5	0.0092	2.035	} 2.01
225°	21	16.1	0.0083	2.077	
225°	22.5	22.7	0.0114	1.94	
225°	22.5	18.9	0.0093	2.03	
225°	18	50.5	0.010	1.99	

Als Ergebnis der Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen erhalten wir die Tabelle 5 und die Kurve 2 der Abhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. In der Kurve 2 sind auf den Ordinatenachsen die negativen Werte der Logarithmen der Konstanten, auf den Abszissenachsen $1/T$ eingetragen.

Tabelle 5.

Reaktions- Temperatur	K_{100}	$-\lg_{10}K_{100}$
100°	0.00024	3.62
115°	0.00091	3.04
125°	0.0020	2.69
150°	0.0097	2.01
175°	0.0125	1.90
200°	0.0129	1.89
225°	0.0098	2.01

Betrachten wir die Kurve 2, so sehen wir, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Wismut-Verdrängung durch Wasserstoff mit dem Steigen der Temperatur erst steigt, dann aber zu sinken anfängt. Bei 175° und 200° ist die Reaktionsgeschwindigkeit fast die gleiche, bei weiterem Steigern der Temperatur beginnt die Geschwindigkeit zu fallen.

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit kann man wiederum durch die Wiederauflösung des in hochdisperssem Zustande ausgeschiedenen metallischen Wismuts erklären. Bei 175° angestellte Versuche zeigten keine merkliche Löslichkeit des Wismuts in Salzsäure.

An der Stelle, wo die Kurve 2 in eine Gerade übergeht, kann man nach der Arrheniusschen Gleichung die Aktivierungs-Energie für die Reaktion der Wismut-Verdrängung durch Wasserstoff berechnen.

Aus den experimentellen Ergebnissen haben wir:

$$\lg K = 11.31 - 5514 \times 1/T \dots\dots\dots (II)$$

und hieraus

$$K = (21 \pm 4) \cdot 10^{10} e^{-25400 \pm 600/RT} \dots\dots\dots (III)$$

Folglich ist die Aktivierungs-Energie

$$E = 25400 \pm 600 \text{ Cal. } C = (21 \pm 4) \cdot 10^{10}$$

Wenn man annimmt, daß zwischen 20° und 150° nur ein Prozeß, nämlich die Verdrängung des metallischen Wismuts durch Wasserstoff, verläuft, kann man aus der Gleichung (II) die Größe der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit bei 20° berechnen, deren Logarithmus $\lg K = 8.49$ beträgt. Kennt man einmal die Konstante der Geschwindigkeit bei 20°, so kann man nach der Gleichung der Geschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung berechnen, wieviel Zeit erforderlich ist, um aus der normalen Wismutchlorid-Lösung bei 20° unter 100 Atm. Wasserstoffdruck 1% metallisches Wismut auszuschcheiden. Diese Berechnung führt zu einer bedeutenden Zeitspanne, nämlich: es sind etwa 37 Jahre erforderlich, damit der Verlauf der Reaktion der Wismut-Verdrängung durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur sichtbar wird. Diese Berechnung erklärt zur Genüge, warum die Verdrängung des Wismuts durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht stattfindet. Der hohe Wert der Aktivierungs-Energie erlaubt uns, durch geringe Temperatur-Steigerung auf 100—150° die Reaktion mit großer Geschwindigkeit zu leiten.

Zusammenfassung.

1. Unter geringen Drucken (bis zu 150 Atm.) und geringen Konzentrations-Änderungen (bis zu 50%) ist die Menge des ausgeschiedenen Wismuts dem Druck proportional.
2. In den Grenzen der untersuchten Drucke (15—250 Atm.) und bei ca. 1-n-Konzentration verläuft die Reaktion der Wismut-Verdrängung durch Wasserstoff nach dem Schema einer Reaktion erster Ordnung.

3. In dem Temperatur-Intervall 100—150° wird die Abhängigkeit des lgK von 1/T durch eine Gerade ausgedrückt.

4. Mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung kann die Aktivierungs-Energie für die Reaktion der Wismut-Verdrängung durch Wasserstoff berechnet werden. Sie beträgt 25 400 ± 600 Cal.

5. Aus der Gleichung der Geraden $\lg K = 11.31 - 5514 \cdot 1/T$ kann die Konstante der Geschwindigkeit der bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion berechnet werden. Ihr Logarithmus ist gleich -8.49. Hieraus kann berechnet werden, wieviel Zeit erforderlich ist, damit aus einer normalen Wismutchlorid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter 100 Atm. Wasserstoff-Druck 1% metallisches Wismut ausgeschieden werde. Es sind hierzu etwa 37 Jahre erforderlich. Diese Berechnungen sind ausgeführt worden zur Erklärung des Reaktionsverlaufs bei gewöhnlicher Temperatur.

6. Die Steigerung der Salzsäure-Konzentration verlangsamt die Reaktion.

7. Die Verdrängung des metallischen Wismuts aus essigsaurer Lösung verläuft schneller und vollständiger als aus salzsaurer.

305. Heinrich Biltz und Hans Rakett: Methyl-kaffeidin.

(Eingegangen am 15. Juni 1931.)

Vor 3 Jahren¹⁾ teilten wir kurz mit, daß Kaffeidin mit Dimethylsulfat zu Methyl-kaffeidin methyliert werden kann, und charakterisierten das letztere durch ein Perchlorat vom Schmp. 173°. Eine weitere Bearbeitung dieser Umsetzung war in Aussicht gestellt, was um so nötiger erschien, als die erhaltenen Präparate vom Methyl-kaffeidin wiederholt nicht rein waren. Spätere Versuche lehrten, daß Kaffeidin durch Dimethylsulfat nur langsam methyliert wird, so daß sehr leicht Gemische von Kaffeidin und Methyl-kaffeidin erhalten werden. So wurden in der beschriebenen Weise aus 13 g Kaffeidin-Nitrat 8 g sirupöses Rohprodukt gewonnen, dessen Nitrat in 2 Bestimmungen 26.9% HNO₃ ergab. Für Kaffeidin-Nitrat berechnet sich 27.3, für Methyl-kaffeidin-Nitrat 25.7% HNO₃. Deshalb kehrten wir zur Methylierung mit Methyljodid zurück, bei der ein äquimolekulares Gemisch von Methyl-kaffeidin und jodwasserstoffsäurem Kaffeidin entsteht. Dies Gemisch kann leicht mit Chloroform getrennt werden, wobei nur Methyl-kaffeidin in Lösung geht. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Beschreibung der Versuche.

Methyl-kaffeidin.

In einem mit Steigrohr versehenen, kleinen Erlenmeyer-Kolben wurden 3.4 g Kaffeidin²⁾ mit 1 Mol, d. h. 2.8 g Methyljodid gemischt. Die Masse erwärmte sich bald stark, weshalb wir es vermieden, größere Ansätze zu wählen. Nach etwa 2 Stdn. wurden die ausgeschiedenen Krystalle mit etwas Chloroform verrieben und abgesogen, und das Filtrat mit gleich viel Wasser und dann mit wenig Natriumcarbonat-Lösung durchgeschüttelt. Die beiden wäßrigen Lösungen wurden mehrfach mit Chloroform ausgezogen.

¹⁾ H. Biltz u. H. Rakett, B. 61, 1415 [1928]

²⁾ Die in der angeführten Arbeit S. 1412 beschriebene Darstellung von Kaffeidin durch Spaltung von Kaffein wird beschleunigt, wenn die doppelte Menge Natronlauge genommen wird; sie ist dann schon nach 2 Tagen beendet.