

445. W. W. Ipatiew jun.: Zur Theorie der Verdrängung der Metalle der V. Gruppe aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff (I. Mitteil.).

(Eingegangen am 11. Dezember 1930.)

Aus den Arbeiten von W. N. Ipatiew sen.¹⁾ ist bekannt, daß die Metalle, die edler sind als Wasserstoff, von diesem aus den Lösungen ihrer Salze verdrängt werden. In einigen Fällen geht die Reaktion bis zu Ende; in anderen bleibt sie schon früher stehen, wobei die Menge der in Reaktion tretenden Produkte von der Reaktionsdauer nicht abhängt.

Es erschien deshalb sehr interessant, das Verhalten der Metalle der V. Gruppe unter Wasserstoff-Druck zu verfolgen. Der Untersuchung wurden drei Metalle Arsen, Antimon, Wismut²⁾ unterzogen. Alle diese drei Metalle bilden in Salzsäure lösliche Chloride, alle sind sie edler als Wasserstoff. Elektrochemisch sind diese Metalle bisher sehr wenig untersucht worden, so daß man durch die Beobachtung des Verhaltens ihrer Lösungen gegen Wasserstoff unter Druck die Kenntnisse über sie erweitern kann.

Bei Beginn der vorliegenden Untersuchungen bot sich mir aus den früheren Arbeiten³⁾ eine ganze Reihe noch völlig ungeklärter Fragen, nämlich: welche Rolle bei dem Prozeß der Druck spielt, ob ein Anfangs-Überdruck notwendig ist, unterhalb dessen die Reaktion gar nicht einsetzt, welche Rolle die Temperatur spielt, nach welchem Schema die Reaktion verläuft, welcher Ordnung sie ist, ob es überhaupt möglich ist, bei dem angewandten Arbeitsverfahren irgendwelche Gesetzmäßigkeiten herauszufinden, wie sich das Metall gegen die größere oder geringere Säure-Konzentration verhält, und wie die Beziehung zu den vorhandenen Angaben über die Elektroden-Potentiale und zu den Säure-Konzentrationen, bei denen die Reaktion verläuft, ist, ob ein Gleichgewichtszustand möglich ist.

In der Spannungsreihe Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Pb, Sn, H₂, Sb, Bi, As, Cu, Ag, Au, Pt verdrängt bekanntlich jedes voranstehende Glied jedes nach ihm folgende aus der Lösung seiner Salze weil der Prozeß mit einer Abnahme der freien Energie verbunden ist, deren Betrag sich aus der E.M.K. eines entsprechenden, reversibel arbeitenden Elementes entnehmen läßt.

In der Tat verdrängt der Wasserstoff unter Atmosphärendruck in Gegenwart von Platinmohr Kupfer, Silber und andere Metalle. Er kann es aber ohne Platinmohr unter gewöhnlichem Druck nicht. Damit der Wasserstoff das Kupfer aus einer Lösung seines Salzes ohne Katalysator verdrängen könne, müssen, wie W. N. Ipatiew sen. gezeigt hat, die Temperatur und der Druck erhöht werden.

Wir wissen, daß alle Versuche von Nernst und Tamman⁴⁾, das Kupfer aus Kupfersulfat abzuscheiden, erfolglos waren. Andererseits ist es ebensowenig gelungen, nur durch Erhöhung der Temperatur unter gewöhnlichem Druck das Kupfer zu verdrängen. Erst die gemeinsame Wirkung beider Faktoren, der Temperatur und des Druckes, ermöglichen es, das Kupfer aus seinen Salzlösungen zu verdrängen.

¹⁾ B. 42, 2078 [1909], 59, 1425 [1926].

²⁾ vergl. B. 64, 1951, 1959, 1964 [1931].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 9, 1 [1892].

³⁾ B. 62, 386 [1929].

Wir sehen also, daß die Verdrängung der Metalle durch Wasserstoff nicht nur vom Energievorrat abhängig ist, sondern daß die Reaktionsgeschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Nach älteren Angaben sind die auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode bezogenen Potentiale beim Antimon, Wismut und Arsen in normalen Lösungen ihrer Salze:

$$E = 0.1 \text{ bzw. } 0.2 \text{ bzw. } 0.3 \text{ Volt.}$$

Im Zustand des Gleichgewichts gilt:

$$E_{h_0} - (RT/2 F) \lg P + (RT/2 F) \lg (C_{H^+})^2 = E_{0MIII} + (RT/3 F) \lg C_{MIII}. \quad (I)$$

Daraus erhalten wir die jeweilige Konzentration, die dem Gleichgewicht beim Druck von 1 Atm. und der normalen Konzentration des Wasserstoff-Ions entspricht, zu $C_{Sb} = 5.5 \times 10^{-4}$; $C_{Bi} = 3 \times 10^{-9}$; $C_{As} = 3 \times 10^{-14}$.

Die Verdrängung dieser Metalle durch Wasserstoff sollte also nach der Theorie ziemlich vollständig verlaufen.

In welchem Maße die Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichts verursacht, darüber läßt sich vorläufig etwas Exaktes nicht sagen, jedenfalls können nach vorhandenen Angaben die entsprechenden Werte für die Potentiale bei der Reaktions-Temperatur sich um 10–20 Millivolt ändern, was in den Konzentrationswerten eine Dezimale ausmacht. Genaue diesbezügliche Messungen sind bei uns im Gang.

Aus Gleichung I ergibt sich, daß bei einer 100-fachen Steigerung des Druckes die Konzentration der Metall-Ionen 1000-fach kleiner wird.

In gleicher Weise findet man, daß die Konzentration des dreiwertigen Ions in der dritten Potenz mit der Wasserstoffionen-Konzentration wächst, d. h. eine geringe Zunahme der Wasserstoffionen-Konzentration bedingt eine große Änderung der Ionen-Konzentration des dreiwertigen Metalls. Indem wir die Wasserstoffionen-Konzentration ändern, können wir daher die Metall-Verdrängung praktisch unterbrechen.

Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt folgendes: Für das Antimon in normaler Salzsäure waren die Konzentrationen der Metall-Ionen kleiner als 0.008, bei einer Konzentration von 0.007 fand keine Reaktion mehr statt, auch bei noch so langer Dauer. Erhöhen wir bei der Antimon-Lösung die Konzentration der Salzsäure, so tritt die Grenze der Verdrängungs-Unterbrechung bedeutend früher ein; so findet in 4-normaler Salzsäure eine Verdrängungs-Reaktion praktisch gar nicht statt. Bei dem Wismut tritt die Grenze der Verdrängungs-Unterbrechung sehr früh ein, obgleich seine beobachtete Löslichkeit in der Säure bedeutend niedriger war als beim Antimon. Beim Arsen hemmt die Steigerung der Wasserstoffionen-Konzentration, wie aus der Kurve 1 zu ersehen ist, nicht den Reaktionsverlauf, im Gegenteil, sie beschleunigt die Reaktion. Nur bei bedeutender Wasserstoffionen-Konzentration findet die Verdrängungs-Reaktion statt. Wendet man als Lösungsmittel für das Arsenchlorid anstatt der Salzsäure eine Lösung von Kalium- und Natriumchlorid an, so bleibt die Reaktion ganz aus.

Der Stillstand der Reaktion ist also nicht mit dem thermodynamischen Gleichgewicht verbunden.

Die Wasserstoffionen-Konzentration hat also eine große Bedeutung für den Prozeß. Sie bestimmt nicht nur die Lage des Gleichgewichts, sondern beeinflußt auch darüber hinaus die Reaktionsgeschwindigkeit. Ähnliches

gilt auch bezüglich des Druckes. Die Änderung des Gleichgewichts mit dem Wasserstoff-Druck wurde bereits erörtert.

Untersuchen wir jetzt, wie der Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Metall-Verdrängung wirkt. In der Annahme, daß die Gasmoleküle zuerst in Lösung übergehen, dann mit den daselbst befindlichen Metall-Ionen reagieren, mußten wir erwarten, daß, wenn das Gesetz von Henri hier anwendbar ist, eine Proportionalität zwischen der Zahl der in Reaktion eingetretenen Moleküle und dem Druck besteht. Die Kurven 2 und 3 illustrieren diese Behauptung. Aus ihrem Verlauf ergibt sich Folgendes:

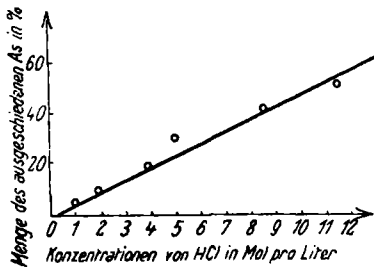


Fig. 1.

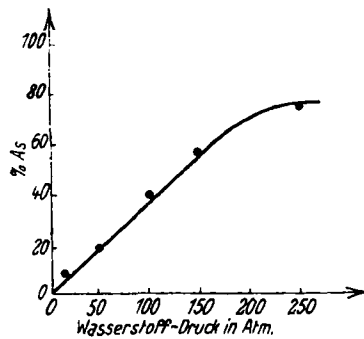


Fig. 2.

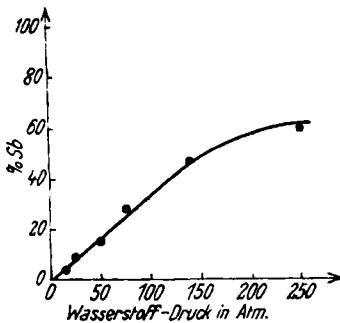


Fig. 3.

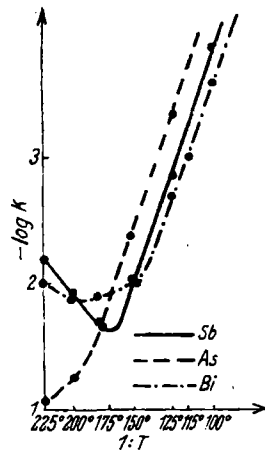


Fig. 4.

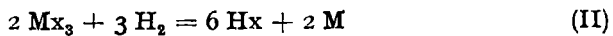
Bei genügend raschem Übergang des Wasserstoffs oder überhaupt eines reagierenden Gases in Lösung (im Vergleich zur Geschwindigkeit der chemischen Reaktion) kann man die heterogene Reaktion Gas — Lösung als homogene Reaktion zwischen zwei in demselben gemeinsamen Lösungsmittel gelösten Substanzen — einer Lösung des Gases und einer Lösung des Metallsalzes in Wasser — betrachten. Dann können wir in unseren Betrachtungen den Druck durch die ihm proportionale Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten ersetzen. In Bezug auf die zu untersuchende Lösung können alle Gesetze der Kinetik, die sich auf homogene Reaktionen beziehen, angewandt werden.

Bei 100 Atm. beträgt die Wasserstoff-Konzentration der Lösung ungefähr 0.1-n.

Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet, entspricht demnach einer 100-fachen Drucksteigerung eine 100-fach gesteigerte Geschwindigkeit.

Parallel mit den Veränderungen der Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Wasserstoffs unter dem Einfluß des Druckes können aber auch einige physikalische Eigenschaften der Lösung, z. B. die Zähigkeit, die Dichte der Lösung, die Beweglichkeit der Ionen usw., eine Änderung erleiden. Das wären rein physikalische, durch den Druck hervorgerufene Änderungen. Diese Änderungen sind viel geringer als die physikalisch-chemischen, nach den Angaben von Cohen führt eine Änderung des Druckes um 1000 Atm. zu einer Änderung der physikalischen Konstanten um 2–3%.

Man kann versuchen die Reaktion:



als eine homogene zu behandeln.

Es kann also angenommen werden, daß:

$$dx/dt = K_1 (a-x)p \quad (\text{III})$$

Da der Druck während der Reaktion dauernd konstant bleibt, kann er, als konstante Größe, in die Konstante K eingeschlossen werden, so daß:

$$dx/dt = K (a-x) \quad (\text{IV})$$

wo $K = K_1 \cdot p$.

Die Integrierung der Gleichung (IV) gibt:

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

Tabelle 1.

Geschwindigkeitskonstante
der Reaktion bei 200° und 100 Atm.
H₂-Druck
1-n. As₂O₃; 7-n. HCl

Tabelle 2.

Geschwindigkeitskonstanten
der Reaktion bei 200° und 100 Atm.
H₂-Druck
1-n. Sb₂O₃; 2-n. HCl

Zeit (t)	Aus- geschied. As in % (x)	$K_{100} = \frac{1}{t \times 0.4343} \lg \frac{100}{100-x}$	$-\lg_{10} K_{100}$	Zeit (t)	Aus- geschied. Sb in % (x)	$K_{100} = \frac{1}{t \times 0.4343} \lg \frac{100}{100-x}$	$-\lg_{10} K_{100}$
3	13.53	0.058	1.24	19	16.5	0.0098	2.01
6	24.28	0.050	1.30	19	16.7	0.00987	2.01
16	60.03	0.059	1.23	21	20.1	0.0109	1.96
24	79.74	0.068	1.17	24.5	23.4	0.0111	1.95
48	89.63	0.048	1.32	25	24.5	0.0115	1.94
				27	26.5	0.0116	1.93
				51	55	0.0158	1.80

Aus den Tabellen 1 und 2 kann geschlossen werden, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, insbesondere im Laufe der ersten 24 Stdn., in ziemlich guten Grenzen konstant ist. Das gilt sowohl für die Arsen-, als auch für die Antimon-Konstante.

Aus den Kurven, die den Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit der Verdrängungs-Reaktion illustrieren, wissen wir, daß innerhalb gewisser

Druckgrenzen eine Proportionalität zwischen der Menge der verdrängten Substanz und dem Druck besteht.

Die untersuchte Reaktion verläuft gesetzmäßig als Reaktion erster Ordnung, da die Konzentration des gelösten Wasserstoffs während des ganzen Reaktionsverlaufs konstant bleibt. Deshalb können wir beim Integrieren der Gleichung (III) unter gewissen Voraussetzungen den Wasserstoff-Druck für eine konstante Größe halten. Beim Integrieren der Gleichung (III) erhalten wir die angenäherte Formel:

$$K_1 = 1/tp \lg a/(a-x) \quad (VI)$$

Und diese angenäherte Gleichung (VI) muß für den Wasserstoff-Druck in ziemlich weiten Grenzen gelten, wenn nur keine zu große Konzentrations-Änderung vorliegt. Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, daß diese Schlußfolgerung tatsächlich gezogen werden und die Gleichung (VI) zu unserer Reaktion Anwendung finden darf.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit K vom Druck bei 175°.
Reaktionsdauer 23 Stdn. 1-n. SbCl₃; 2-n. HCl.

Druck (p)	% des ausgeschiedenen Sb	$K = 1/T \lg 100/100-x$	K/Druck	K/Druck (Mittel)
15	4.6	0.00209	0.00014	0.00017
25	9.2	0.00429	0.00017	0.00017
50	16.1	0.00780	0.00016	0.00017
75	28.0	0.0146	0.00019	0.00017
140	47.0	0.0282	0.00020	0.00017

Die Tabellen 4 und 5 sind auf Grund der vorangehenden Behauptung durch Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante zur Konstante bei 100 Atm. zusammengestellt.

Tabelle 4.

Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante bei 150°. 1-n. SbCl₃; 2-n. HCl.

Zeit t	Druck (P)	Ausgeschied. Sb in % (x)	$K_{100} = \frac{100}{t \times p} 0.434 \lg \frac{100}{100-x}$	$-\log K_{100}$
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 5.

Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante bei 175°. 1-n. SbCl₃; 2-n. HCl.

3	125	7.5	0.0250	1.66
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

Alle beigelegten Tabellen bestätigen, daß die Reaktion gleichmäßig und nach dem Schema der Reaktionen erster Ordnung verläuft.

Beim Ausrechnen der Geschwindigkeitskonstanten wurden von den in der Tabelle gebrachten Zeitwerten je 0.5 Stdn. abgezogen, die auf das Vorwärmen der Bombe anzusetzen sind.

Ungelöst bleibt noch die Frage über den Einfluß der Temperatur auf den Beginn der Metall-Verdrängung. Es handelt sich um Folgendes: Damit die Verdrängung des Metalls aus der Lösung seines Salzes stattfindet, ist es nötig, die Temperatur zu erhöhen. So z. B. muß man die Temperatur auf 90° steigern, damit das Kupfer sich auszuscheiden beginnt. Beim Wismut, Arsen und Antimon schwankt diese Temperatur zwischen 100° und 125°, bei niedrigeren Temperaturen findet die Reaktion nicht statt. Es scheint fast, als könnte man die Existenz gewisser kritischer Temperaturen annehmen, bei denen die Reaktion einsetzt und unterhalb deren sie nicht stattfinden kann. Aus dem Folgenden wird aber ersichtlich, daß es sich nicht ganz so verhält.

Die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Konstanten können uns dazu verhelfen, uns ein Bild von dem Einfluß der Temperatur auf diese Reaktion zu machen. Bekanntlich ist:

$$K = C \cdot e^{-A/RT} \quad (\text{VII})$$

$$\text{oder } \lg K = -A/RT + B \quad (\text{VIII})$$

wo K die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante,

A die Aktivierungs-Energie,

C die für die gegebene Reaktion geltende Konstante,

T die absolute Temperatur

bedeuten.

Die Gleichung (VII) erfordert eine lineare Abhängigkeit zwischen $\lg K$ und $1/T$ in dem Falle, wenn die Reaktion ohne irgendwelche Nebenprozesse verläuft.

Die Kurven in Figur 4 zeigen, daß nicht in dem ganzen Temperatur-Intervall zwischen 100° und 200° der Verlauf der Reaktion einheitlich ist; oberhalb 150° gibt es noch eine andere, der unserigen entgegengesetzt verlaufende Reaktion. Dies ist die Reaktion des Lösens des Metalls in der Säure oder der Oxydation des Metalls durch das Wasser. Die Lösung dieser letzteren Frage gehört nicht in den Plan der vorliegenden Untersuchung, die aufgestellte Behauptung möge hier also genügen.

Unterhalb 150°, für manche Metalle unterhalb 175°, findet man eine einheitlich verlaufende Reaktion. Auf diese weist der Umstand hin, daß die Punkte $\lg K$ in der Abhängigkeit von $1/T$ auf einer Geraden liegen. Aus der Gleichung dieser Geraden kann man die Tangente des Neigungswinkels berechnen und danach die Aktivierungs-Energie für die betreffende Reaktion bestimmen. Die erhaltenen Werte für diese Aktivierungs-Energie sind ziemlich groß, folglich hat der Prozeß einen ziemlich hohen Temperaturkoeffizienten. Die Gleichungen für das Gebiet, wo die Abhängigkeit von $\lg K$ und $1/T$ durch eine Gerade ausgedrückt wird, haben folgende Form (die Konstanten sind auf 100 Atm. Wasserstoff bezogen):

$$\left. \begin{array}{l} \text{Für Wismut } \lg K = 11.31 - 5514 \cdot 1/T \\ \text{,, Antimon } \lg K = 11.45 - 5711 \cdot 1/T \\ \text{,, Arsen } \lg K = 11.82 - 6082 \cdot 1/T \end{array} \right\} \text{ oder}$$

Für Bi	$K = (21 \pm 4) 10^{10} e^{-(25400 \pm 600)/RT}$	(IX)
„ Sb	$K = (4 \pm 3) 10^{11} e^{-(26000 \pm 1000)/RT}$	(X)
„ As	$K = (6 \pm 4) 10^{11} e^{-(28000 \pm 2000)/RT}$	(XI)

Für diese Gleichungen sehen wir, daß die Aktivierungs-Energien entsprechend gleich sind:

für Wismut	$A = 25400 \pm 600,$
„ Antimon	$A = 26000 \pm 1000,$
„ Arsen	$A = 28000 \pm 2000.$

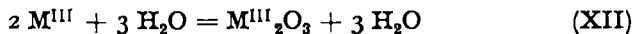
Mit Hilfe der Gleichungen (IX), (X) und (XI) kann man die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante für die gewöhnliche Temperatur (20°) und gesteigerten Druck (100 Atm.) berechnen, indem man annimmt, daß im Intervall 150–200° ein einheitlich verlaufender Prozeß vor sich geht.

Diese Konstante ermöglicht festzustellen [nach der Gleichung (XV)], eine wie lange Zeitdauer benötigt wird, bis aus der normalen Lösung des entsprechenden Salzes bei 20°, also bei gewöhnlicher Temperatur, 1% Wismut, Arsen oder Antimon sich abscheidet. Diese Zeit beträgt für Wismut 37 für Antimon 160, für Arsen 1140 Jahre.

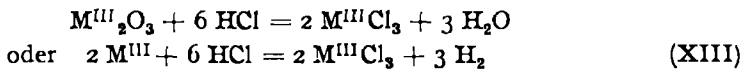
Wir sehen also, daß eine sehr lange Dauer erforderlich ist, damit die Verdrängungs-Reaktion eines der hier beschriebenen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur sichtbar wird. Wenn wir also sagen „es findet keine Reaktion statt“, so entspricht dies nicht der Wirklichkeit, da eine Reaktion in der Tat eintritt; ihr Verlauf kann unterhalb der sog. „kritischen“ Temperaturen verfolgt werden, wenn man die Dauer des Versuchs ständig verlängert. Man darf also behaupten, daß man durch Erhöhung der Temperatur die Geschwindigkeit der bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam verlaufenden Reaktion steigert, und der scheinbare Reaktions-Ausfall findet seine Erklärung in dem überaus langsamen Verlauf des Prozesses.

Verfolgt man diesen Prozeß bei höheren Temperaturen, so kann man bemerken, daß die $\lg K$ in ihrer Abhängigkeit von $1/T$ nicht mehr auf einer Geraden liegen, und deshalb noch ein anderer, dem untersuchten entgegengesetzter Prozeß existieren muß. Hierauf deutet die Änderung des Vorzeichens der Tangente des Neigungswinkels der Kurve.

Wie schon oben erwähnt, kann diese Erscheinung verschiedenartig erklärt werden, da die Gegenreaktion nach zwei Schemen verlaufen kann:



die in Lösung befindliche Salzsäure reagiert nach den Gleichungen:



Vorläufig kann man noch nicht sagen, welches Schema das wahrscheinlichere ist, jedoch ergaben die zur Untersuchung der Metall-Löslichkeit in Säure und Alkali angestellten Versuche übereinstimmende Resultate, was selbstverständlich bestätigt, daß das Wasser-Molekül, und nicht die Säure, an unserer Reaktion teilnimmt. Aus den beigegeführten drei Kurven ist zu sehen, daß die Gegenreaktion beim Wismut früher beginnt als beim Antimon und Arsen. Wenn man das Verhältnis zum Wasser bzw. zur Säure als Maß der elektropositiven oder elektronegativen Metall-Eigenschaften annimmt, so muß man von den drei Metallen Wismut für das elektronegativste, Arsen

für das elektropositivste ansehen, obgleich in der Spannungsreihe Wismut für elektropositiver gilt als Antimon⁵⁾.

Die Reaktion der Metall-Verdrängung aus den Salzlösungen scheint eine Ionen-Reaktion zu sein, d. h. es reagiert das Metall-Ion und nicht das undissoziierte Molekül. Das wird auch dadurch bestätigt, daß 1) das Antimon aus einer Brechweinstein-Lösung nicht verdrängt wird, 2) das Arsenchlorid sich ganz eigenartig gegenüber der Konzentration der Salzsäure verhält. Die Kurve 1 zeigt, daß eine Lösung von Arsenik in Wasser gegen Wasserstoff ganz indifferent ist und auch die Zugabe einer geringen Menge Salzsäure keine besonderen Änderungen herbeiführt, während schon bei normaler Salzsäure-Konzentration eine Reaktion im Gange ist, und bei weiterer Steigerung der Salzsäure-Konzentration die Kurve eine fast lineare Steigerung erfährt. Es ist interessant zu bemerken, daß die Kurve dauernd steigt, selbst bei konzentrierter Salzsäure. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: die Arsenik-Lösung enthält sehr wenig Arsen-Ionen. Jedenfalls ist die Konzentration so gering, daß das Potential Arsen-Arsen-ion negativer ist als das Potential Wasserstoff-Wasserstoff-ion. Beim Zusatz von Salzsäure verläuft die Reaktion in der Lösung nach dem Schema $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, d. h. wenn man die Konzentration der Salzsäure steigert, so steigert man zugleich die Anzahl der AsCl_3 -Moleküle, und diese bilden ja die Quelle der As^{+++} -Ionen. Das sind nicht die einzigen Tatsachen, die beweisen, daß die Reaktion der Metall-Verdrängung aus den Salzlösungen durch Wasserstoff eine Ionen-Reaktion darstellt. Man sieht es am Beispiel anderer Metalle: Kupfer scheidet sich aus einer salzsauren Cuprichlorid-Lösung nicht aus. Die Reduktions-Reaktion erreicht zwar das Cuprochlorid, geht aber nicht weiter. Offenbar gibt der Cuprochlorid-Komplex mit Salzsäure eine so geringe Kupferionen-Konzentration, daß wiederum das Potential Kupfer-Kupfer-ion negativer ist als das Potential Wasserstoff-Wasserstoff-ion.

Die im Wasser oder Alkali aufgeschlammten Metalloxyde werden nicht reduziert.

Von diesen Tatsachen ausgehend, muß man die Reaktion der Metall-Verdrängung durch Wasserstoff für eine Ionen-Reaktion halten. Sehr interessante Ergebnisse kann die Verdrängung anorganischer Salze aus organischen Lösungsmitteln ergeben, wenn man den Dissoziationsgrad durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und durch die elektromotorischen Kräfte berücksichtigt.

Alles Obengesagte kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1) Unter den Versuchs-Bedingungen, d. h. bei Anwendung von 20 ccm Lösung in 25—30 mm weiten Reagensröhrchen, verläuft die Reaktion gleichmäßig durch den ganzen Voluminhalt der Lösung. — 2) Unter geringen Drucken (bis zu 150 Atm.) und bei geringen Konzentrations-Änderungen (bis zu 50 %) ist die Menge der sich ausscheidenden Substanz proportional dem Druck. — 3) Innerhalb der Grenzen der untersuchten Drucke (15 bis 250 Atm.) und Konzentration (nicht größer als 1-normal) verläuft die Reaktion nach dem Schema einer Reaktion erster Ordnung. — 4) In gewissen Temperatur-Intervallen findet die Abhängigkeit des $\lg K$ von $1/T$ für jedes Metall einen geradlinigen Ausdruck; mit Hilfe der Gleichung dieser Geraden kann man die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit für jede beliebige Temperatur berechnen. — 5) In der Voraussetzung, daß die Reaktion gleichmäßig und nach dem Schema einer Reaktion erster Ordnung verläuft, sowie unter

⁵⁾ Es ist aber schon erwähnt worden, daß diese Metalle elektrochemisch wenig untersucht sind.

Berücksichtigung des Absatzes 2 dieser Zusammenfassung erhalten wir eine angenäherte Formel $K' = (1/t \cdot p) \lg a/(a-x)$, nach der man mit einer Genauigkeit von 5—8%, ohne Versuche auszuführen, für gegebenen Druck, Zeit und Temperatur, die Menge der während der Reaktion sich ausscheidenden Substanz berechnen kann. — 6) Mit Hilfe der Gleichung der Geraden kann man die Aktivierungs-Energie für die untersuchten Reaktionen der Metall-Verdrängung durch Wasserstoff berechnen; sie beträgt für Wismut 25400 ± 600 , für Antimon 26000 ± 1000 , für Arsen 28000 ± 2000 . — 7) Aus der Gleichung der Geraden können die Geschwindigkeitskonstanten für gewöhnliche Temperatur berechnet werden. Aus der Geschwindigkeitskonstante wurde berechnet, daß zur Ausscheidung von 1% metallischen Wismuts, Antimons oder Arsens aus ein 1 normalen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter 100 Atm., an Zeit erforderlich ist: für Bi 37, für Sb 160, für As 1140 Jahre. — 8) Auf Grund bestimmter Tatsachen kann man folgern, daß die Reaktion der Metall-Verdrängung aus Salzlösungen eine Ionen-Reaktion ist. — 9) Die Steigerung der Konzentration des Wasserstoff-Ions in der Lösung verlangsamt die Ausfällung des Wismuts und des Antimons, und, umgekehrt, sie beschleunigt die Ausfällung des Arsens.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, Hrn. Prof. W. N. Ipatiew sen. für das Arbeits-Thema, sowie für die bei der Arbeit gegebenen nützlichen Ratschläge meinen Dank auszusprechen.

446. Peter Klason:
Beiträge zur Konstitution des Lignins, XV. Mitteil.: Über die chemische Formel des Lignins der Nadelhölzer.

(Eingegangen am 29. August 1931.)

Wie schon oftmals erwähnt worden ist, enthält die Sulfit-Abfall-Lauge zwei Sulfonsäuren, die α - und β -Lignosulfonsäure. Sie können voneinander durch Naphthylamin-Hydrochlorid getrennt werden. Nachdem die α -Säure durch dieses Fällungsmittel entfernt worden war, konnte die β -Säure durch Bleiessig gefällt und daraus durch Schwefelwasserstoff die freie Säure erhalten werden.

Diese β -Lignosulfonsäure ist durch die intensiv dunkelbraune Farbe, die ihre Lösung leicht annimmt, sehr gut charakterisiert. Will man die Lösung konzentrieren und dabei die klare gelbe Farbe möglichst beibehalten, so muß dies bei gewöhnlicher Temperatur oder wenigstens in einem guten Vakuum geschehen. In neutraler resp. alkalischer Lösung kann sie dagegen ohne Veränderung konzentriert werden. Es gelang aber nicht in völlig befriedigender Weise, irgendein Salz, auch nicht ein Naphthylamin-Salz, dieser Säure zu erhalten, aus dessen Analyse die wahre prozentische Zusammensetzung der Säure mit Sicherheit hätte hervorgehen können¹⁾. Die Ursache hierfür liegt teils in der relativen Leichtlöslichkeit dieser unkrystallisierbaren Verbindungen, teils auch in dem ziemlich hervortretenden Carbonsäure-Charakter dieser Säure. Nur so viel kam bei dieser Untersuchung heraus, daß die β -Säure viel weniger Methoxyl enthält als die α -Säure.

Es lag somit das Bedürfnis vor, den Sachverhalt womöglich zu klären und herauszufinden, was eigentlich geschieht, wenn die Säure diese dunkle Farbe annimmt. Ich verfuhr dabei in folgender Weise: Die Lösung der Säure wurde bei etwa 80° bis nahe zur Trockne verdunstet. Der Rückstand machte

¹⁾ B. 53, 1870 [1920], 56, 300 [1923], 61, 614 [1928].