

bei der Einwirkung von Nitriergemisch unverändert, wurden beim Behandeln mit Aluminiumbromid nach Gustavson nicht bromiert und stellten, wie die Analysen zeigten (C 84.43, H 15.92) Paraffin-Kohlenwasserstoffe dar. Dann wurden die 18. und 19. Fraktion vereinigt und in einer Menge von 30 g unter den gleichen Bedingungen hydriert. Zum Unterschied von den Hydrierungsprodukten der 4. Fraktion ging hier die Hydrierung nicht bis ans Ende, und das Hydrierungsprodukt, das mit Schwefelsäure gewaschen und über Natrium destilliert wurde, besaß einen Petroleum-Geruch und siedete in sehr weiten Gernzen (120–265° unter Atmosphärendruck), was auf eine partiell stattfindende Zersetzung des Hydrierungsproduktes deutet.

0.1588 g Sbst.: 0.5125 g CO₂, 0.1750 g H₂O. — Gef. C 88.10, H 12.32.

d_{20}^{20} : 0.8660. — n_D^{20} : 1.4910.

Beim Behandeln nach Gustavson ließ sich diese Fraktion zum Unterschied von den Hydrierungsprodukten der 4. Fraktion bromieren; sie lieferte ein öliges Bromid, was auf den Naphthen-Charakter der Hydride schließen läßt. Der Hydrierungsversuch wurde wiederholt mit der 20. und 21. Fraktion (Sdp.: 150–170° bei 13 mm).

Analysiert wurde hier die Hauptfraktion der Crack-Hydrierungsprodukte, die unter 12 mm bei 120–140° siedete.

0.1823 g Sbst.: 0.6038 g CO₂, 0.1778 g H₂O. — Gef. C 90.33, H 10.91.

n_D^{20} : 1.5364.

Diese Fraktion war schon zu 60% in Schwefelsäure löslich. Demnach werden die hochsiedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe unseres Kondensats unter Druck bei 200° nicht in bemerkenswerter Menge hydriert, sondern sie werden zu niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen vercrackt.

Man kann also die Struktur der leichten Benzin-Kohlenwasserstoffe, die beim Cracken des Acetons bei Gegenwart von Zinkchlorid entstehen, für genügend aufgeklärt halten. Es sind im wesentlichen Olefine mit Iso-Struktur. Die Fraktion des schweren Benzins (Sdp. 150–200°) besteht im wesentlichen aus Mesitylen. Was die zwischen 200° und 300° siedende Petroleum-Fraktion betrifft, so bleibt die Frage der Struktur der sie bildenden Kohlenwasserstoffe vorläufig offen. Man kann nur mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sie im wesentlichen aus Polymerisationsprodukten der Diäthylen-Kohlenwasserstoffe und aus sekundären Produkten, die durch die Einwirkung der hohen Temperatur und des Druckes aus diesen Polymerisationsprodukten erhalten werden, besteht.

431. W. N. Ipatiew, G. A. Rasuwajew und W. S. Malinowski: Verdrängung des metallischen Arsens aus einer alkalischen Lösung der Arsensäure durch Wasserstoff-Druck bei hoher Temperatur (II. Mitteil.).

[Aus d. Institut für hohe Drucke, Leningrad.]

(Eingegangen am 15. Juli 1930.)

Theoretischer Teil.

Die vorliegende Untersuchung ist die Fortsetzung der Arbeit über die Oxydation und Verdrängung des Arsens¹⁾, in welcher nur die Wirkung des Anfangsdruckes des Wasserstoffs auf die Verdrängung des metallischen Arsens auseinandergesetzt worden ist und nur die vorläufigen Versuche über die Wirkung der Temperatur Erwähnung fanden.

¹⁾ B. 63, 166 [1930].

Die Reaktion der Verdrängung des metallischen Arsens aus einer Lösung der Arsensäure kann man sich in zwei Phasen verlaufend vorstellen:

1. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H} \rightarrow \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Analog verläuft die Reaktion in alkalischer Lösung:

1. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 2\text{H} \rightarrow \text{Na}_2\text{HAsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{Na}_2\text{HAsO}_3 + 3\text{H} \rightarrow \text{As} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Zuerst verläuft die Reaktion nach 1, die nach 2 beginnt erst dann, wenn eine bedeutende Menge arseniger Säure gebildet, jedoch noch nicht die gesamte Arsensäure zu arseniger Säure reduziert ist.

Offenbar findet hier der gleichzeitige Verlauf dieser beiden Reaktionen statt. So z. B. findet in 24 Stdn. bei 200° nur die erste Reaktion statt, während bei 250° unter sonst gleichen Bedingungen parallel mit der Reduktion von AsO_4''' zu AsO_3''' die Ausscheidung des metallischen Arsens beginnt (s. Diagramm 5²⁾). Bei 350° erreicht die Ausscheidung des metallischen Arsens ihr Maximum (96%); aus diesem Grunde wurden alle weiteren Untersuchungen bei dieser Temperatur durchgeführt.

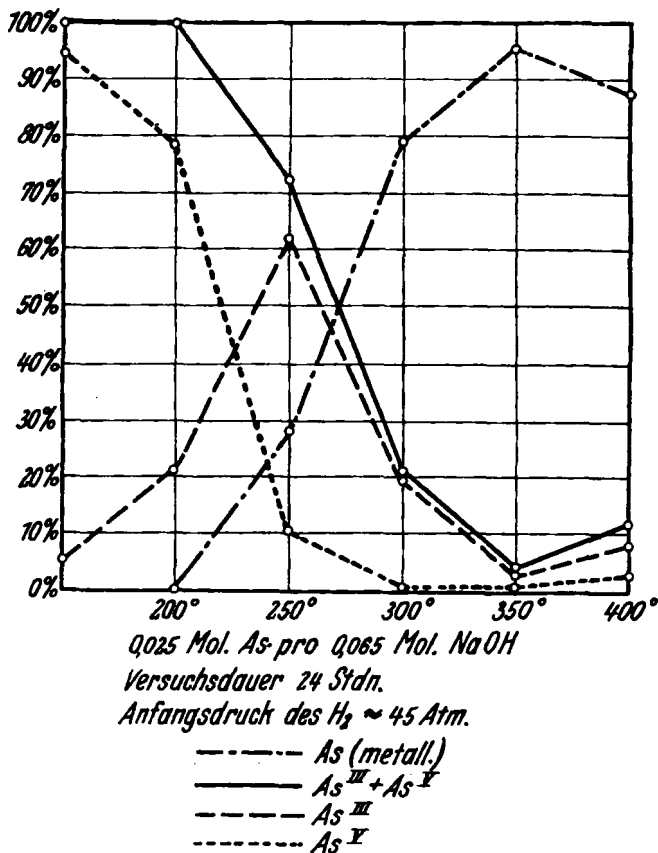


Diagramm 5.

²⁾ Diagramm 1—4 und Tabelle 1—7 s. B. 63, 166—174 [1930].

Wasser und insbesondere Alkalien besitzen, wie schon früher gezeigt worden ist, die Eigenschaft, bei hoher Temperatur unter Druck das metallische Arsen zu oxydieren, was in der Verdrängung des Arsens aus der alkalischen Lösung (s. Diagramm 6) ziemlich stark dadurch zum Ausdruck kommt, daß bei der Steigerung der Alkali-Konzentration von 0 auf 0,3 Mol. in 50 ccm die Ausbeute an metallischem Arsen von 98% auf 72% sinkt.

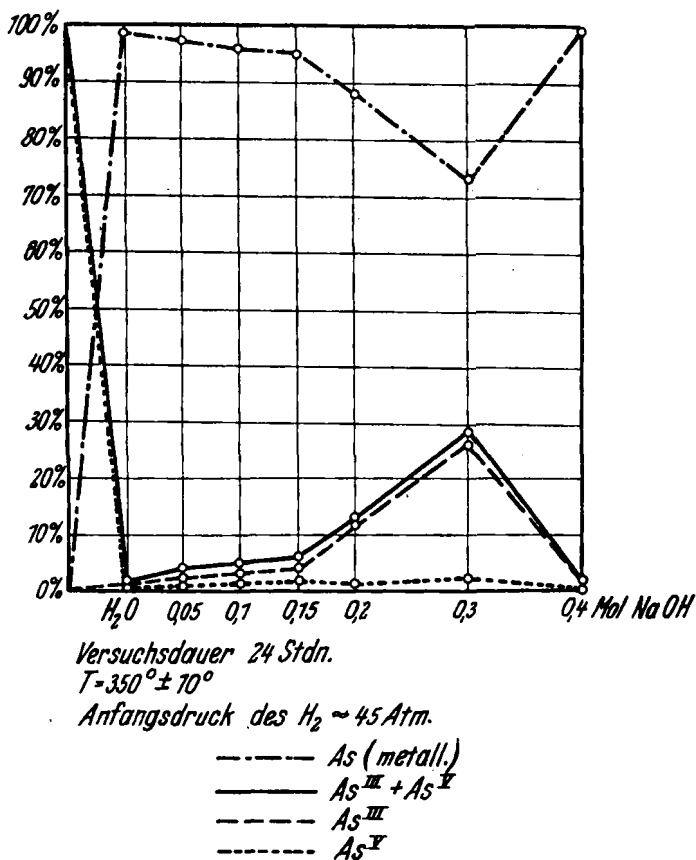


Diagramm 6.

Beim Betrachten des Diagramms 1, das die Abhängigkeit der Oxydation von der Alkali-Konzentration darstellt (I. Mittel.), kann man das gerade entgegengesetzte Bild sehen, was von der Gleichzeitigkeit der beiden Reaktionen (Oxydation und Verdrängung) zeugt, wie dies schon früher angenommen worden ist. Als eine andere Bestätigung dieser Behauptung kann der Umstand erscheinen, daß niemals 100% verdrängten oder oxydierten Arsens beobachtet wurden, sondern stets eine gewisse Menge desselben in

Lösung bzw. als metallisches Arsen blieb trotz der stark verlängerten Erhitzung-Dauer (s. die Diagramme 3 und 7).

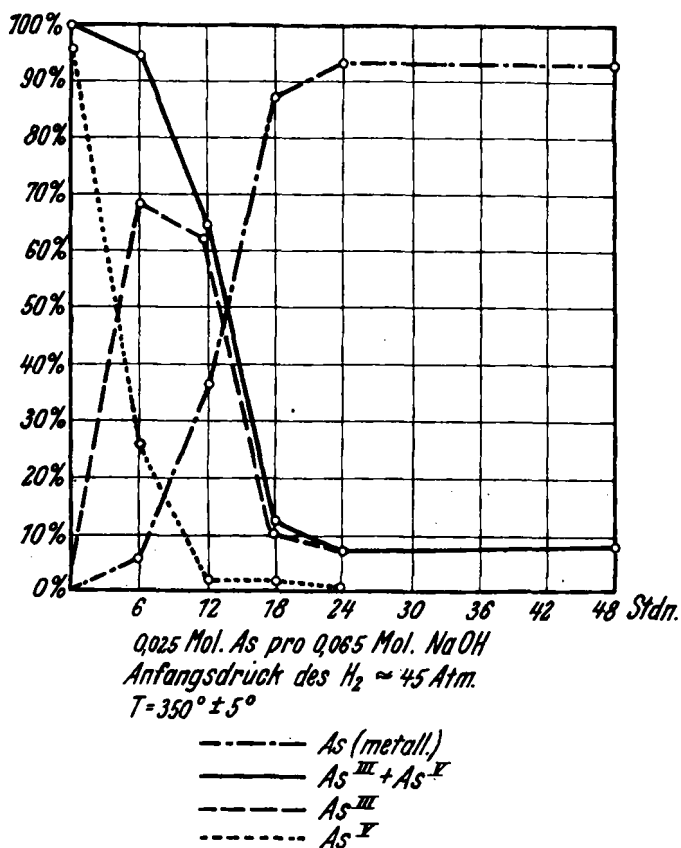


Diagramm 7.

Die weitere Untersuchung dieser Reaktionen wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

1. Der Einfluß der Erhitzungs-Dauer auf die Verdrängung des metallischen Arsens: Zu jedem Versuch wurden 50 ccm einer 0,025 Mol. Arsen und 0,065 Mol. NaOH enthaltenden alkalischen Arsensäure-Lösung verwendet. Zum Erhitzen diente ein elektrischer Ofen. Die Reaktions-Temperatur wurde um 350° innegehalten. Als Anfangsdruck des Wasserstoffs wurden etwa 45 Atm. gewählt. Der Inhalt des Hochdruck-Apparats betrug 425 ccm.

Tabelle 8.

Temperatur	Erhitzungs- Dauer	Gas		Menge des		$\text{As}^{\text{III}} + \text{As}^{\text{V}}$	Menge des ver- drängten metalli- schen Arsens
		Anfangs- druck des Wasser- stoffs	Enddruck des Wasser- stoffs	As^{III}	As^{V}		
³⁾				5.08 %	94.92 %	100 %	—
$350^{\circ} \pm 5^{\circ}$	6 Stdn.	45.6 Atm.	44.5 Atm.	68.62 %	25.82 %	94.44 %	5.56 %
$350^{\circ} \pm 13^{\circ}$	12 „	44.7 „	42.6 „	62.82 %	1.70 %	64.52 %	35.48 %
$350^{\circ} \pm 10^{\circ}$	18 „	45.4 „	42.1 „	10.23 %	1.80 %	12.03 %	87.97 %
$350^{\circ} \pm 5^{\circ}$	24 „	46 „	43 „	6.78 %	—	6.78 %	93.22 %
$350^{\circ} \pm 5^{\circ}$	48 „	45.4 „	42.1 „	8.01 %	—	8.01 %	91.99 %

Auf Grund der in dieser Tabelle enthaltenen Angaben kann geschlossen werden, daß die Reaktion in 18 Stdn. fast vollständig bis zu einer gewissen Grenze verläuft, und daß eine weitere Verlängerung der Erhitzungs-Dauer die Ausbeute an metallischem Arsen nur unbedeutend erhöht. Die etwas geringere Menge des verdrängten metallischen Arsens im 48-stdg. gegenüber der im 24-stdg. Versuch erklärt sich durch mögliche Versuchsfehler. AsH_3 wurde nicht gefunden.

2. Der Einfluß der Temperatur auf die Verdrängung des metallischen Arsens: Zu jedem Versuch wurden 50 ccm einer 0.025 Mol. Arsen und 0.065 Mol. NaOH enthaltenden alkalischen Arsensäure-Lösung verwendet. Der Anfangsdruck des Wasserstoffs betrug ungefähr 45 Atm. Die Dauer der Versuche war 24 Stdn.

Tabelle 9.

Temperatur	Gas		Menge des		$\text{As}^{\text{III}} + \text{As}^{\text{V}}$	Menge des verdrängten Arsens
	Anfangs- druck des Wasser- stoffs	Enddruck des Wasser- stoffs	As^{III}	As^{V}		
³⁾			5.08 %	94.92 %	100 %	—
$200^{\circ} \pm 10^{\circ}$	45.3 Atm.	45.1 Atm.	21.00 %	79.00 %	100 %	—
$250^{\circ} \pm 5^{\circ}$	44.4 „	42.6 „	62.20 %	10.02 %	72.22 %	27.78 %
$300^{\circ} \pm 10^{\circ}$	44.2 „	41.1 „	20.23 %	0.48 %	20.71 %	79.29 %
$350^{\circ} \pm 10^{\circ}$	45.1 „	41.6 „	3.22 %	0.84 %	4.06 %	95.94 %
$400^{\circ} \pm 10^{\circ}$	43.3 „	40 „	8.90 %	3.21 %	12.11 %	87.89 %

Auf Grund der in dieser Tabelle enthaltenen Angaben kann man folgende Betrachtungen anstellen: die Reaktion der Verdrängung des metallischen Arsens beginnt ungefähr bei 200° (unter dem Versuchs-Druck), doch ist ihre Geschwindigkeit zunächst noch sehr gering. Beim Steigen der Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, möglicherweise aber nur bis zu einer gewissen Grenze, die ungefähr bei 350° liegt. AsH_3 wurde nicht gefunden.

³⁾ Zusammensetzung der Ausgangs-Lösung.

3. Der Einfluß der Alkali-Konzentration auf die Verdrängung des metallischen Arsens: Zu jedem Versuch wurden 2.825 g As_2O_3 , entsprechend 1.842 g As (0.025 Mol.), verwendet. Dieses Quantum As_2O_3 wurde zusammen mit 50 ccm Wasser oder Alkali von verschiedener Konzentration in einen Hochdruck-Apparat eingetragen. Die Temperatur wurde um 350° innegehalten. Die Versuchsdauer betrug 24 Std.

Tabelle 10.

Temperatur	Menge des NaOH in 50 ccm	NaOH:As in Mol.	Gas		Menge des		$\text{As}^{\text{III}} + \text{As}^{\text{V}}$	Menge des verdrängten Arsens
			Anfangsdruck des Wasserstoffs	Enddruck des Wasserstoffs	As^{III}	As^{V}		
$350^\circ \pm 10^\circ$	0.0 Mol. (H_2O)	0 0.025	46 Atm.	42.4 Atm.	1.00%	0.31%	1.31%	98.69% ⁴⁾
$350^\circ \pm 8^\circ$	0.05 „	0.05 0.025	45.1 „	41.6 „	2.20%	1.24%	3.44%	96.56%
$350^\circ \pm 10^\circ$	0.1 „	0.1 0.025	44.8 „	41.3 „	3.90%	0.95%	4.85%	95.15%
$350^\circ \pm 10^\circ$	0.15 „	0.15 0.025	43.4 „	40 „	3.96%	1.74%	5.70%	94.30%
$350^\circ \pm 10^\circ$	0.2 „	0.2 0.025	44.4 „	41.1 „	11.82%	0.64%	12.46%	87.54%
$350^\circ \pm 10^\circ$	0.3 „	0.3 0.025	47.1 „	44.2 „	26.01%	2.07%	28.08%	71.92%
$350^\circ \pm 10^\circ$	0.4 „	0.4 0.025	47.2 „	43.7 „	1.43%	—	1.43%	98.57% ⁵⁾

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Reaktion der Verdrängung des metallischen Arsens durch Wasserstoff am besten in Abwesenheit von Alkali verläuft. Je größer die Konzentration des NaOH ist (von 0 bis 0.3 Mol. in 50 ccm), um so geringer ist die Menge des verdrängten Arsens. Durch Steigern der Konzentration von 0.3 auf 0.4 Mol. in 50 ccm wird die Ausbeute an metallischem Arsen bedeutend erhöht. Geringe Schwankungen im Anfangsdruck des Wasserstoffs von 43–47 Atm. bleiben ohne Einfluß auf die Reaktion, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben. AsH_3 wurde nicht gefunden.

⁴⁾ Mittel aus zwei Versuchen.⁵⁾ Mittel aus zwei Versuchen.