

gab, der nicht die geringste Menge einer fremden Säure beigemischt war. Bemerkenswerth ist die grosse Menge, die von diesem Alkohol in dem käuflichen Zimmtalkohol enthalten ist. In unserm Präparate, welches aus der Fabrik von Dr. Marquart stammt, überragte die Quantität desselben bei weitem die des Zimmtalkohols, mehr als 50 pCt. bestanden aus Phenylpropylalkohol.

Es kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass das, was von einigen Chemikern früher als die flüssige Modifikation des Styrons bezeichnet wurde, Phenylpropylalkohol oder ein Gemenge von diesem mit Zimmtalkohol war. Ziemlich rein scheint Scharling diesen Alkohol unter den Händen gehabt zu haben. Sein Styracon, welches bei 230° siedete und welches allgemein von den Chemikern für unreinen Zimmtalkohol gehalten wurde, obwohl Scharling selbst dasselbe ausdrücklich als verschieden von Toel's Styron bezeichnet hatte, war offenbar im Wesentlichen Phenylpropylalkohol. — Laubenheimer hat ebenfalls zwischen 230 und 234° siedende Produkte analysirt, dabei aber unrichtige, um etwa 1 pCt. Kohlenstoff zu niedrige Resultate erhalten.

Herr Bügheimer ist mit dem näheren Studium dieses Alkohols und des Allylbenzols beschäftigt und wird später darüber berichten.

Tübingen, den 8. März 1873.

73. Jac. V. Janowsky: Beitrag zur Kenntniss des Arsenwasserstoffs.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des deutschen Polytechnicums zu Prag; eingegangen am 11. März.)

Das Arsenwasserstoffgas zeichnet sich vor vielen anderen Gasen durch seine Unbeständigkeit in der Wärme, wie durch seine Zersetzbarkeit durch Säuren und einige neutrale Körper aus. Einige Versuche, die ich bei dem Studium des Arsenwasserstoffes in Bezug auf seine Spaltbarkeit anstellte, ergaben mir folgende Resultate: Lässt man Arsenwasserstoffgas in der Kälte auf Phosphortrichlorid einwirken, so resultirt ein rothbrauner Körper, der Analyse nach Phosphorarsen. Der Arsenwasserstoff wird am zweckmässigsten aus Arsennatrium entwickelt. Der Arsenwasserstoff muss vollkommen trocken angewendet werden, da sich bei Gegenwart von Wasser ein Sauerstoffhaltiger Körper bildet; auch ist es nöthig, die Luft in dem Apparate mit Wasserstoff zu verdrängen. — Der Prozess verläuft in der Art, dass sich Phosphorarsen ($P\ As$) und Salzsäure bilden $PCl_3 + AsH_3 = PAs + (HCl)_3$. Erwärmung ist zu vermeiden, da das Phosphorarsen sich theilweise bei höherer Temperatur (über $20^{\circ}C.$) mit der entweichenden Salzsäure verflüchtigt; leitet man das hierbei entweichende Gas

in einen erkälteten Ballon, so beschlägt sich dieser bald mit einem braunen Ueberzug von Phosphorarsen. Der in der Flüssigkeit entstandene Niederschlag von Phosphorarsen ist rasch von der überstehenden Flüssigkeit, die Salzsäure und überschüssiges Phosphortrichlorid enthält, zu trennen und im Kohlensäureströme bei 70—80° C zu trocknen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Arsen	70.76	70.53	70.61	70.04
Phosphor	29.24	29.11	28.87	—
	100.00	99.64	99.48	0.24 Chlor.

Die geringe Differenz bei Arsen und Phosphor erklärt sich aus dem Umstande, dass etwas Salzsäure zurück gehalten wird, die selbst bei stundenlangem Trocknen nicht entfernt werden kann.

Das Phosphorarsen bildet frisch gefällt ein hell rothbraunes, getrocknet ein dunkleres, glanzloses Pulver, welches von Wasser leicht angegriffen wird, ohne seine Farbe merklich zu ändern. — Alkohol, Aether, Chloroform lösen das Phosphorarsen nicht, Schwefelkohlenstoff nur in geringer Menge, Schwefelsäure und Salzsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen scheint sich etwas zu lösen. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter Flammenerscheinung, verdünntere Säure löst es leichter beim Erwärmen zu Arsensäure und Phosphorsäure.

Die Analyse des Phosphorarsens ist wegen der energischen Einwirkung der Salpetersäure, wo etwas unzersetzter Arsenwasserstoff entweicht, im geschlossenen Raume vorzunehmen. Die bei der Darstellung mit der Salzsäure entweichenden Dämpfe der Verbindung bewirken selbst in kleinen Dosen Magenbeschwerden und einen tagelang anhaltenden Kopfschmerz.

Kalilauge, Ammoniak, Barytlösung zersetzen es schon in der Kälte, leichter noch beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, phosphorige, arsenige Säure und metallisches Arsen. Bei längerem Erhitzen enthält die alkalische Lösung Phosphorsäure, sehr wenig arsenige Säure, und das meiste Arsen ist metallisch ausgeschieden.

An der Luft erhitzt verbrennt das Phosphorarsen zu arseniger Säure und Phosphorsäure; bei Abschluss der Luft oder im Kohlensäureströme sublimirt zuerst Phosphor, dann Arsen; es zerlegt sich also beim Erhitzen. Was Landgrebe¹⁾ für Phosphorarsen hielt, das er durch Erhitzen von gleichen Theilen Arsen und Phosphor zur dunklen Rothgluth erhalten, war kein Phosphorarsen, sondern blos ein Gemenge beider Substanzen, das keine constante Zusammensetzung

¹⁾ Schweigger 60, S. 184.

besitzt. Auch durch Ueberleiten von Phosphordämpfen über mässig erhitztes Arsen erhielt ich keine constante Verbindung, ebensowenig wie durch Einwirkung von Arsennatrium auf Phosphortrichlorid, (da wahrscheinlich bei der heftigen Reaction die Verbindung wieder zersetzt wird), oder Phosphorcalcium auf Arsenchlorid.

Leicht entsteht aber Phosphorarsen beim Einleiten von Phosphorwasserstoff zu Arsenchlorid, jedoch eignet sich die Methode nicht so gut zur Darstellung des reinen Präparates, da das Arsenchlorid sich nur schwierig wegen seines hohen Siedepunktes vom Niederschlage trennen lässt.

Wie ich schon oben bemerkt habe, zersetzt sich das Phosphorarsen mit Wasser; das Resultat ist ein sauerstoffhaltiger Körper von constanter Zusammensetzung, es entsteht auch dann, wenn die zur Darstellung des Phosphorarsens angewendeten Substanzen nicht trocken waren.

Am besten aber erhält man ihn, wenn man das frischgefällte, noch unter der Mutterflüssigkeit befindliche Phosphorarsen mit Wasser behandelt, die ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und so lange auswäscht, bis die Chlorreaction verschwunden ist. Das so erhaltene Präparat ist, wenn gut ausgewaschen wurde, chlorfrei (man zerlege es behufs der Prüfung auf Chlor mit Kaliumhydroxyd, da man mit Salpetersäure geringe Mengen von Chlor übersehen könnte).

Die Zusammensetzung, so weit aus der Analyse gefolgert werden kann, ist folgende:

		Berechnet.	In pCt.	Gefunden.		
				a.	b.	c.
Arsen	As ₃	225	70,53	70.82	71.26	69.55
Phosphor	P ₂	62	19.44	20.25	20.10	18.74
Sauerstoff	O ₂	32	10.03	—	—	—
		319	100.00			

Substanz c. enthielt noch Wasser, sie war bei 70° C getrocknet, a. b. bei 100° C.

Säuren mit Ausnahme von Salpetersäure wirken nicht merklich auf den Körper ein. Alkalien zersetzen ihn so wie das Phosphorarsen, nur wird hier schon in der Kälte viel metallisches Arsen ausgeschieden. Beim Erhitzen über 100° C. zersetzt er sich langsam, rasch bei 250° C. Ich kann bis jetzt aus der erhaltenen Formel keinen Schluss auf die Constitution dieses Körpers ziehen, da mir eine genügende Anzahl von Thatsachen dazu fehlt. — Wasserstoff konnte ich bis jetzt ebensowenig wie Wasser nachweisen. Die Substanz liefert weder an und für sich im Kohlensäurestrom noch mit chromsaurem Blei geglüht, Wasser. Wäre die Substanz nur feuchtes Phosphorarsen, was sie aus dem obenangeführten Grunde nicht sein kann, so müsste

doch das Verhältniss des Arsens zum Phosphor (75:31) sich gleich bleiben, es ist dies aber nicht der Fall: das Verhältniss ist unter allen Umständen, wenn auch die Substanz feucht ist, $3 \times 75:2 \times 31$, also wie 3 As zu 2 P.

Im Anhange zum Phosphorarsen bemerke ich noch, dass Pelletier diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Arsen unter Wasser erhalten haben wollte, was jedoch schon von Landgrebe bezweifelt wurde. Ich stellte auf diesem Wege diese von ihm erhaltene Substanz dar und erhielt ein Produkt, welches an Lösungsmittel, besonders Schwefelkohlenstoff, seinen Phosphor abgab.

Eine fernere Eigenschaft des Arsenwasserstoffs ist die, dass das Gas in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure und auch Salzsäure metallisches Arsen absetzt. Die Zersetzbarkeit durch Schwefelsäure wurde schon von Soubeiran bemerkt, jedoch nicht näher untersucht. Die braunen Flocken, die sich abscheiden, sind nicht fester Arsenwasserstoff, sondern metallisches Arsen; zugleich bildet sich eine geringe Menge schwefeliger Säure. Die Analyse der gut getrockneten Substanz ergibt 99.63—99.81 Arsen; Wasserstoff konnte nicht darin nachgewiesen werden. In so fein vertheiltem Zustande löst sich das Arsen beim Erwärmen in der darüber stehenden Flüssigkeit zu arseniger Säure auf, wobei schweflige Säure frei wird.

Salzsäure verhält sich ebenso; deutlich tritt diese Reaction ein, wenn man in einen Ballon getrennt Arsenwasserstoff und feuchtes Salzsäuregas einströmen lässt; es bilden sich braune Wolken von Arsen, die sich an der Wandung des Ballons als metallisch glänzender Ueberzug ansetzen; diese Reaction ist nicht analog der Phosphorwasserstoffreaction, denn dieses Gas bildet mit Salzsäure gelbe Flocken von festem Phosphorwasserstoff (P_2H).

Interessant ist auch die Spaltung des Arsenwasserstoffs in Berührung mit Arsentrichlorid; dabei fällt Arsen nieder, und Salzsäure wird gebildet: $AsCl_3 + AsH_3 = 2As + 3HCl$. Es ist dies ein Beweis für die Unbeständigkeit der Arsenverbindungen, und man ersieht daraus, dass das Anziehungsvermögen zweier Atome Arsen im Molekül grösser ist als die Affinität zwischen dem Arsen und Chloratom resp. Wasserstoffatom, (dieser Fall ist ein Analogon der Spaltung des Phosphorwasserstoffs durch Phosphortrichlorid) daraus erhellt auch, warum das Arsen schwer von Salzsäuregas und kaum von Salzsäurewasser angegriffen wird.

Wie ich schon oben bemerkt, entwickelte ich mir das Arsenwasserstoffgas aus Arsennatrium; diese Methode liefert das relativ reinste Arsenwasserstoffgas, jedoch muss das Arsennatrium durch Erhitzen von Natrium in Arsenwasserstoff, welcher aus arsenhaltigem Zink dazu entwickelt werden kann, dargestellt werden. Bei der Zersetzung mit Wasser oder besser mit sehr verdünnten Säuren erhält

man eine grosse Ausbeute an Arsenwasserstoff, welcher sehr wenig freien Wasserstoff beigemischt enthält. — Obzwar diese Methode sehr mühselig und gefährlich ist, so ist sie doch der Entwicklung des Arsenwasserstoffs aus Arsenhaltigem Zink vorzuziehen, wenn es sich um reines Gas handelt. — Auch ist die Ausbeute an Arsenwasserstoff bei der letzteren Methode viel geringer, da das meiste Arsen metallisch zurückbleibt.

Schliesslich will ich noch etwas über den sogenannten festen Arsenwasserstoff bemerken. — Alle Rückstände die bei der Auflösung von Arsenmetallen in Säuren erhalten werden, hat man für festen Arsenwasserstoff angesehen; in der Regel ist dies nicht richtig, da die Rückstände entweder metallisches Arsen oder bei den Alkalimetallen Arsen mit wenig Arsenwasserstoff (fest) gemischt sind; eine Ausnahme hievon machen die constanten Kalium- oder Natriumverbindungen, die durch Glühen der genannten Metalle im Arsenwasserstoffströme erhalten werden; diese liefern bei der Einwirkung von Wasser neben reichlichem gasförmigen Arsenwasserstoff einen braunen sammtartigen Rückstand, der mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet Arsenwasserstoff von der Formel AsH liefert.

Berechnet.			Gefunden.				
75	As	98.98	98.72	98.65	—	—	—
1	H	1.32	—	—	1.04	1.51	1.13
76		100.00					

Bei diesen Versuchen ist grosse Vorsicht nöthig, da das Arsenatrium schon an feuchter Luft reichlich Arsenwasserstoff entwickelt. Alle anderen Gemenge von Arsen mit Natrium liefern neben AsH Arsen. Arsenzink mit Säuren behandelt hinterlässt Arsen, welches zinkhaltig ist, jedoch scheint das Gemenge keine constante Zusammensetzung zu besitzen.

Prag, im März 1873.

74. A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Alkohole mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Vierte Mittheilung.

(Eingegangen am 11. März.)

I. Formaldehyd und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Bei den in der vorigen Mittheilung¹⁾ beschriebenen Condensationen des Formaldehydes mit aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte anstatt des reinen Aldehydes die Essigsäureverbindung desselben an-

¹⁾ Diese Ber. V, S. 1094.