

In dieser Weise lassen sich selbst undurchsichtige oder wenig durchsichtige Farbstoffe auf ihr Verhalten zum Bromsilber prüfen.

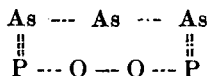
Der niedrige Sonnenstand macht selbst bei heiterem Wetter die Fortsetzung dieser Experimente in jetziger Jahreszeit unmöglich. Daher ist es erfreulich, dass Captain Waterhouse in Calcutta, der unter einer günstigeren Sonne arbeitet und dem die Pflanzenwelt der tropischen Regionen ausserdem interessante Farbstoffe liefert, diese Experimente in die Hand genommen hat; seine Untersuchungen haben bereits belangreiche Resultate ergeben. (Siehe fotogr. Mittheilungen 1875, S. 196.)

#### 472. J. V. Janovsky: Zur Kenntniss der Arsenverbindungen.

(Eingegangen am 15. December.)

Im VI. Jahrgang dieser Zeitschrift, S. 216 habe ich eine Arbeit veröffentlicht, in welcher die leichte Zersetzbarkeit des Arsenwasserstoffs, sowie einige seiner charakteristischen Reactionen bezüglich der Phosphorverbindungen dargelegt wurden. Ich habe diese Arbeiten aus einem später zu besprechenden Zwecke unternommen und fortgesetzt. Die Resultate, welche auf Grund der Experimente erhalten wurden, sind im Kurzen folgende.

Durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Phosphortrichlorid, sowie von Phosphorwasserstoff auf Arsenchlorid entsteht eine Verbindung, deren empirische Formel durch  $(PAs)_n$  ausgedrückt werden kann. Das Molekulargewicht dieser Verbindung konnte bislang nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch erhellt aus den Reactionen, dass wahrscheinlich  $n = 1$  zu setzen ist. Bei Gegenwart von Wasser erhält man ein Oxyd von der constanten Zusammensetzung  $As_3P_2O_2$ . Die für die Körper mögliche Structurformel wäre, lediglich aus den Valenzen gefolgert



er müsste somit monoaffin sein; directe Versuche haben übrigens diese Voraussetzung nicht bestätigt, wengleich auch nicht ganz widerlegt. Durch Einwirkung von Chlor (Brom, Jod) spaltet sich der Körper in  $AsCl_3$ ,  $POCl_3$  beziehungsweise  $AsJ_3$ ,  $PJ_3$ , es entstehen somit nicht die Produkte  $As_3P_2O_2R^1$ ; wie erwähnt, ist aber dadurch die Frage noch nicht erledigt, denn mit Rücksicht auf die leichte Zersetzbarkeit der Arsenverbindungen wäre noch der Fall denkbar, dass die Zersetzungstemperatur der neu zu bildenden Substanz unter der Reactionswärme des Arsens und Phosphors auf Chlor (beziehungsweise Brom) liegen würde.

Durch Behandeln des Phosphorarsens (PAs) mit Chlor, Brom erhielt ich Arsenrichlorid und Phosphorrichlorid, beziehungsweise Tribromide. (Das Destillat entsprach der Formel  $\text{As} \cdot \text{P} \cdot \text{Cl}_6$  und nicht  $\text{As} \cdot \text{P} \cdot \text{Cl}_8 = \text{AsCl}_3 + \text{P} \cdot \text{Cl}_5$ ).

Diese, wie auch die folgenden Versuche habe ich lediglich zum Zwecke der Feststellung der Valenz des Arsens unternommen. Als Ausgangspunkt habe ich den Arsenwasserstoff gewählt, dessen leichte Zersetzbarkeit mir ein geeignetes Mittel an die Hand gab Arsenverbindungen rein darzustellen.

Die directen Versuche, Arsen mit mehr als drei monoaffinen Elementen oder Resten zu sättigen, schlugen bislang bekanntlich alle fehl. Ich habe die Arbeiten Mayerhofer's<sup>1)</sup> mit grösster Vorsicht wiederholt und erhielt dabei dieselben Resultate wie er; nach sechsstündigem Einleiten von Chlor in Arsenrichlorid, welches auf  $-10^0$  C. ( $-13^0$  C.) abgekühlt wurde, resultirte eine grünliche Flüssigkeit, aus welcher jedoch durch einen Kohlensäurestrom sämtliches überschüssige Chlor entfernt werden konnte. Das Arsenrichlorid blieb somit unverändert (wovon ich mich durch Wägung und Analyse überzeugte). Auch die Arbeiten Genther's<sup>2)</sup> bezüglich der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf arsenige Säure wiederholte ich und erhielt so wie er ein negatives Resultat. Auch ist die Einwirkung ungemein stürmisch, das Gemenge erhitzt sich während des Eintragens der arsenigen Säure bis zum Siedepunkt des Arsenchlorids. Selbst wenn das Phosphorpentachlorid auf  $-15^0$  C. abgekühlt wurde, erwärmte sich die Masse beträchtlich. Es war dadurch a priori die Hoffnung benommen, auf diese Art die gewünschte Verbindung  $\text{AsCl}_5$  darzustellen (ich werde noch seiner Zeit einige Bemerkungen zu dieser Reaction veröffentlichen).

Ich habe nun einen anderen Weg behufs der Synthese des  $\text{AsCl}_5$  eingeschlagen, nämlich den der Einwirkung von Arsenwasserwasserstoff auf Phosphorpentachlorid, welches auf  $0^0$  C. erkaltet war. Auch bei dieser Reaction erhielt ich nicht das gehoffte Resultat, der Process der dabei stattfindet ist ein wesentlich anderer. Das Phosphorpentachlorid schmilzt, verwandelt sich in Phosphorrichlorid, während Salzsäure entweicht und eine braunschwarze Substanz ausgeschieden wird, welche, wie aus folgenden Versuchen erhellt, als fester Arsenwasserstoff betrachtet werden muss<sup>3)</sup>.

Bei weiterer Einwirkung resultirt dann durch Reaction des Arsenwasserstoffs mit Phosphorrichlorid Phosphorarsen und  $\text{HCl}$  (diese letztere Reaction verläuft, wie aus der oben citirten Abhandlung

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 158, S. 326.

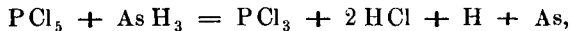
<sup>2)</sup> Geuther-Hurtzig, Annal. d. Chem. u. Pharm. 111, S. 171.

<sup>3)</sup> Die Formel des festen Arsenwasserstoffs bestimmte ich zu  $\text{AsH}$  und beschrieb zugleich die Bildungsweise desselben (d. Berichte, Jahrg. VI, S. 216).

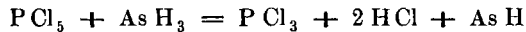
ersichtlich, parallel mit der Reaction von  $\text{AsCl}_3 + \text{AsH}_3$ ). Aus diesem Grunde ist es schwer, durch die Analyse allein auf den Vorgang der Reaction zu schliessen.

Die Analyse der braunen Substanz ergab 97.56 pCt. Arsen. Die Substanz wurde aus der Flüssigkeit entfernt, während noch Phosphor-pentachlorid darin enthalten war, somit kein Phosphorarsen gefällt werden konnte.

Behufs der Analyse wurde die Substanz im Kohlensäurestrome getrocknet — doch kann, wie erwähnt, aus der Analyse allein, beziehungsweise dem Verluste nicht auf Wasserstoff geschlossen werden — zu einer directen Bestimmung mangelte es mir an Substanz. Ich wiederholte den Versuch nun der Art, dass ich das Kölbchen, in welchem sich Phosphor-pentachlorid (auf  $0^\circ \text{C}$ . erkaltet) befand, einerseits mit einem Entbindungsapparate, andererseits mit einer U-Röhre verband, die Kupfervitriollösung enthielt; von da ab leitete ich das Gas in einen theilweise mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Cylinder. Zuerst verdrängte ich die Luft aus dem ganzen Apparate mit trockener Kohlensäure und liess dann, als das entweichende Gas von der Kalilauge vollkommen absorbiert wurde, einen langsamen Strom von Arsenwasserstoff (aus Arsennatrium ( $\text{AsNa}_3$ ) entwickelt) durchgehen. Ich erhielt keinen Wasserstoff der doch resultiren musste, wenn der Process folgendermaassen verlaufen würde:



ich schliesse daraus, dass die in der ersten Zersetzungsphase eintretende Reaction dem Schema



entspricht.

Da nun die Versuche (direct und indirect) das Arsen mit mehr als 3 monovalenten Elementen, beziehungsweise Resten zu verbinden, fehlschlagen, so versuchte ich die Valenz desselben durch Sättigung mit polyvalenten Atomen, deren Valenz bekannt ist, zu ermitteln.

Der erste diesbezügliche Versuch, nämlich die Reaction zwischen Phosphor-trichlorid und Arsenwasserstoff, giebt keinen genügenden Schluss, einerseits weil die Pentavalenz des Phosphors selbst noch nicht direct nachgewiesen ist, andererseits weil die Gruppe  $\text{PAs}$ , wie aus dem früheren ersichtlich, bei der Einwirkung von  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$  zerfällt.

Ich versuchte nun die Sättigung des Arsenatoms mit Titan, Bor, Wismuth, Silicium, Zinn, sowie mit organischen Resten zu bewerkstelligen und zwar wählte ich als Grundlage meiner Versuche das Verhalten des Arsenwasserstoffs und Arsenchlorids.

Da ich noch keine genügend präcisen Resultate, nämlich solche die analytisch und synthetisch übereinstimmend wären, erhalten habe,

so werde ich später, wenn diese Arbeiten vollendet sind, dieselben veröffentlichen.

Bezüglich der Sättigung des Arsens mit organischen Resten habe ich die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ , wie auch des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , ferner die Reaction des  $\text{CH}_3\text{ONa}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  auf Arsenchlorid untersucht. Bei dieser letzten Reaction erhielt ich Arsenigsäureäther und stehen meine diesbezüglichen Resultate im Widerspruch mit der von Crafts<sup>1)</sup> ausgesprochenen Behauptung, es resultire auf diesem Wege kein Arsenäther. Crafts beschrieb seine Darstellungsmethode nicht ausführlich, sondern erwähnt nur, er hätte die Verbindung des Arsenchlorids mit Alkohol auf Natriumalkoholat einwirken lassen. Ich bediente mich ätherischer und alkoholischer Lösungen bei  $0^\circ\text{C}$ . und erhielt als Produkt Chlornatrium und eine Lösung von Arsenäther in Aether, welche beide ich durch fractionirte Destillation trennte — es blieb Arsenäther und zwar —  $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  zurück, der mit dem von Crafts beschriebenen und untersuchten als vollkommen identisch bezeichnet werden muss<sup>2)</sup>.

So viel ich bis jetzt aus meinen Versuchen schliessen kann, ist der Maximalwerth der Valenz des Arsens = III. zu  $\text{H} = \text{I}$ .

Es sei mir gestattet, im Anhang an die vorige Untersuchung folgende Bemerkung zu machen. Nach den Untersuchungen von Lothar Mayer ist wohl die Variabilität der Valenz als vollkommen unzulässig von der Mehrzahl der Chemiker verworfen worden. Uebrigens erhellt die Inconsequenz der Bezeichnung „variable Valenz“ auch aus folgender Betrachtung. Wir bezeichnen bekanntlich durch Valenz den Quotienten des Aequivalentgewichtes in das Atomgewicht

$$V = \frac{At}{Aq}.$$

Das Atomgewicht wird wohl allgemein als constant angenommen und liegen bis jetzt keine genügenden Gründe vor, dasselbe als variabel zu bezeichnen. Das Aequivalent wurde stillschweigend als variabel betrachtet (selbst für Kohlenstoff, Buff), jedoch lässt sich auch der Beweis der Unzulässigkeit dieser Annahme führen. Es wäre die Valenz überhaupt nur dann als variabel zu betrachten, wenn ein Glied des Quotienten variabel wäre, sind beide Glieder constant, so ist die Valenz auch eine constante.

<sup>1)</sup> Compt. rend. LXIV, S. 700, wie auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Supl. 5, S. 218.

<sup>2)</sup> Siedepunkt  $165.5 - 168^\circ$ , ölig, schwach gelblich, zerfällt mit Wasser in  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{HOC}_2\text{H}_5$ .

Aus den Arbeiten Joules', Lenz und Boscha's<sup>1)</sup> ergibt sich die Relation  $E Q = J H$ , wo  $E$  das mechanische Wärmeäquivalent,  $Q$  die dem Electrolyten entsprechende Wärmebindung und  $J$  die Intensität des Stromes bedeutet.  $H$  ist die Potentialabnahme ( $V_1 - V_2$ ), die während der Electrolyse stattfindet. Mit Zuhilfenahme des Faraday'schen Gesetzes ergibt sich, wenn  $a_e$  das electrochemische Aequivalent (nämlich die in der Zeiteinheit durch die Stromeinheit ausgeschiedene Menge des Electrolyten),  $a$  das chemische Aequivalent und  $W$  die Aequivalentwärme bedeutet.

$$Q = J \cdot \frac{a_e}{a} \cdot W \text{ const. } E Q = E J \frac{a_e}{a} \cdot W = J H^2),$$

woraus sich  $a = E \cdot \frac{a_e}{H} \cdot W$  berechnet.

Da nun die Werthe  $a_e$ ,  $E$ ,  $W$ ,  $H$ , constant sind, so muss offenbar  $a$  also das chemische Aequivalent ebenfalls constant sein, somit auch das Produkt  $\frac{A t}{A q} = \text{const.}$

Ich glaubte diese Erörterung anführen zu sollen, um der Einwendung zu begegnen, dass aus meinen Versuchen nur die Trivalenz des Arsens folgt, nicht aber die mögliche Pentavalenz ausgeschlossen ist.

Die directen und indirecten synthetischen Versuche führen zu dem Maximalwerthe = III. und ist die Annahme eines höheren Werthes bislang willkürlich.

Die Notiz bezüglich der organischen Arsenverbindungen habe ich nicht in der Absicht geschrieben, um mir die Veröffentlichung derselben zu reserviren. Auch will ich keinesfalls dem Hrn. A. Michaelis, der eine vorläufige Notiz über aromatische Arsenverbindungen im 16. Heft dieses Jahrganges veröffentlichte, vorgreifen, wengleich der Weg, den ich eingeschlagen habe, ein wesentlich anderer ist, sondern wenigstens die Veröffentlichung der in die aromatische Gruppe eingreifenden Reactionen abwarten, da ich diese nicht als Zweck meiner Arbeit, sondern als Mittel zur Feststellung der Valenz des Arsens benutze.

Prag, analyt. Laboratorium des k. k. d. Polytechnikums, den  
14. December 1875.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. 101, 103 u. a. a. O.

<sup>2)</sup> Eine klare Darlegung der diesbezüglichen Formeln, sowie der daraus sich ergebenden Deductionen siehe A. v. Waltenhofen, Grundriss der allgem. mech. Physik (1875 Leipzig), S. 344.