

Für die Thoriumsalze habe ich die von Topsoe bestimmten Volumina angeführt. Ich theile hier auch die Bestimmungen der Volumina der Sulfate von Y, Er, Di, La im wasserfreien und wasserhaltigen Zustand mit, um die Uebereinstimmung in der Raumerfüllung von Y und Er und Di und La zu zeigen.

Wasserfrei	Diff. d. Vol.	Krystallisirt
*Y ₂ 3SO ₄ 178.5	61.9 = Vol. v. 8H ₂ O	Y ₂ 3SO ₄ + 8H ₂ O 240.4
*Er ₂ 3SO ₄ 178.6	600 = - - 8H ₂ O	Er ₂ 3SeO ₄ + 8H ₂ O 238.6
*Di ₂ 3SO ₄ 155.6	96.4 = - - 8H ₂ O	Di ₂ 3SO ₄ + 8H ₂ O 251.0
*La ₂ 3SO ₄ 157.0	97.8 = - - 9H ₂ O	La ₂ 3SO ₄ + 9H ₂ O 254.8

Hinsichtlich der Raumerfüllung von isomorphen und gleich zusammengesetzten Selenaten und Sulfaten, zeigt sich die Gesetzmässigkeit, dass die Vertretung der Atomgruppe SO₄ durch SeO₄ jedesmal eine Volumvergrösserung des Moleküls um ungefähr 6, .. Volumeinheiten verursacht.

Ich habe diese Regelmässigkeit nicht nur bei den oben erwähnten Salzen bestätigt gefunden, sondern auch bei vielen anderen z. B. Li, Mn, Ag u. s. w.

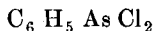
412. A. Michaelis: Ueber aromatische Arsenverbindungen.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 13. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren¹⁾ Mittheilung habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl Phenylarsenchlorür

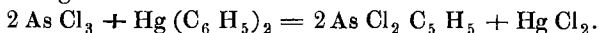


gebildet wird. Ich habe bei weiterem Studium dieser Reaction gefunden, dass die genannten Substanzen²⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf einander einwirken. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler ist die Reaction beendet, es hat sich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag abgesetzt und die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1316.

²⁾ Ich wandte immer einen beträchtlichen Ueberschuss von Arsenchlorür, etwa die drei- bis vierfache Menge der theoretischen an.

Der Niederschlag ergab sich als Sublimat, so dass die Reaction nach der Gleichung verläuft



Während also Phosphorchlorür erst bei 180° auf Quecksilberdiphenyl einwirkt und auch dann nur Quecksilbermonophenylchlorid gebildet wird, ist die Einwirkung des Arsenchlorürs ungleich heftiger und weitergehend. — Nach beendeter Reaction decantirt man die Flüssigkeit, zieht den festen Rücksand mit Arsenchlorür aus und trennt dann das Phenylarsenchlorür von dem überschüssigem Arsenchlorür durch fractionirte Destillation. Bei den ersten Destillationen trübt sich das übergegangene Phenylarsenchlorür unter Abscheidung eines festen, weissen Körpers (vielleicht Triphenylarsen, nicht Sublimat) und wird erst nach Filtration und Destillation vollkommen klar und rein erhalten.

Phenylarsenchlorür.

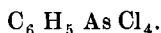


Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, nicht sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft kaum raucht und bei 252 bis 255° siedet¹⁾. Sie hat in der Kälte nur einen schwachen, unangenehmen, in der Wärme einen scharfen, stechenden Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt sie heftig ätzend. Von Wasser wird sie nicht verändert, auch nicht beim Kochen damit, von Alkalien jedoch leicht gelöst. Die entstandene Verbindung lässt sich von dem gebildeten Chlorkalium leicht trennen, da sie in absolutem Alkohol löslich ist. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Salz $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{As} (\text{OK})_2$. Uebergiesst man das Salz mit concentrirter Salzsäure und erwärmt, so bildet sich wieder Phenylarsenchlorür. Dieses ist also viel beständiger als Phosphenylchlorid, ebenso wie Arsenchlorür beständiger als Phosphorchlorid ist und arsenige Säure mit Salzsäuregas Arsenchlorür bildet. Die genannte Reaction ist deshalb wichtig und interessant, weil sie erlauben wird durch Anwendung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure Phenylarsenbromid und Jodür darzustellen. Die Analyse des Phenylarsenchlorür ergab:

	berechnet	gefunden
Cl	31,84	31,63
C	32,29	32,19
H	2,24	2,35
As	33,63	33,40
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,57

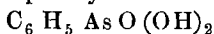
¹⁾ Bekanntlich zeigt Arsenchlorür, auch wenn es wiederholt destillirt ist, zuweilen die Eigenschaft beim Stehen sich intensiv roth zu färben. Mit solchen Arsenchlorür dargestelltes Phenylarsenchlorür färbt sich, wenn es auch ganz genau stimmende Zahl bei der Analyse gibt, nach einiger Zeit intensiv blau.

Phenylarsentetrachlorid.



Phenylarsenchlorür addirt sehr leicht unter starker Wärmeentwicklung Chlor, indem sich eine Flüssigkeit von der Farbe des Chlorschwefels bildet. 10 Grm. des Chlorürs wurden vollständig mit Chlor gesättigt, und das absorbirte, überschüssige Chlor durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Es war dann eine Gewichtsvermehrung von 3,10 Grm. erfolgt, während sich nach der Formel $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{AsCl}_4$ 3,16 Grm. berechnen. Während also Arsenchlorür beim Chlor zu binden vermag, ist die Affinität zu Chlor durch Eintritt einer Phenylgruppe bedeutend gewachsen. Das Phenylarsentetrachlorid ist wie schon gesagt flüssig, entspricht also in dieser Beziehung dem Antimonpentachlorid. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft, indem wie es scheint zuerst ein festes Oxychlorid gebildet wird. Dieses geht mit mehr Wasser leicht in die

Monophenylarsinsäure.



über. Dieselbe krystallisirt sehr leicht in langen, weissen Nadeln und ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 168°. Die Analyse ergab:

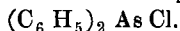
	berechnet	gefunden	
		1	2
C	35,64	35,86	35,60
H	3,46	3,84	3,73.

Neutralisirt man die Säure mit Ammoniak, so fällt auf Zusatz von Silbernitrat Monophenylarsinsaures Silber als weisser in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Das Salz zeigte die zweibasische Natur der Säure, indem die Analyse zu der Formel $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{AsO}(\text{OAg})_2$ führte.

	Berechnet	Gefunden
Ag	51,92	51,79.

Es ist in Ammoniak, sowie in Salpetersäure leicht löslich.

Diphenylarsenchlorür. Phenylkakodychlorid.

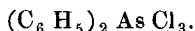


Bei der fractionirten Destillation des auf die angegebenen Weise dargestellten Monophenylarsenchlorürs, blieb immer ein höher siedender Rückstand. Derselbe wurde gesammelt und durch wiederholte Destillation und Filtration gereinigt. Er bildete dann eine dicke, ölige Flüssigkeit und ergab bei der Analyse:

	berechnet	gefunden	
		1	2
Cl	13,42	12,84	13,21
As	28,36	—	28,03

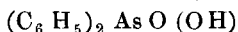
Die Substanz bestand also aus Diphenylarsenchlorür. Dasselbe bildet sich also neben Monophenylarsenchlorür bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl, trotz des angewandten Ueberschusses von Arsenchlorür, wenn auch natürlich unter diesen Umständen nur in geringer Menge. Es raucht nicht an der Luft und ist fast geruchlos. Es siedet über den Siedepunkt des Quecksilbers. Von Wasser wird es nicht verändert und ist schwerer als dieses.

Diphenylarsenrichlorid. (Phenylkakodylrichlorid.)



Das Diphenylarsenchlorür addirt sehr begierig unter starker Erwärmung, Chlor indem ein festes Trichlorid entsteht. Dieses ist gelb, dem Phosphorpentachlorid sehr ähnlich, aber beständiger als dieses gegen feuchte Luft und Wasser. Es schmilzt scharf bei 174^0 und erstarrt krystallinisch. Mit Wasser zersetzt es sich beim Erwärmen, indem zuerst eine Flüssigkeit, wahrscheinlich das entsprechende Oxychlorid entsteht, welches bei längerem Kochen weiter zersetzt wird. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich sofort

Diphenylarsinsäure. (Phenylkakodylsäure).



in feinen Nadeln aus. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und schmilzt bei 174^0 . Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Diphenylarsinsäurem Silber $(C_6 H_5)_2 As O(O Ag)$, dessen Analyse die einbasische Natur der Säure ergab:

	berechnet	gefunden
Ag	29,27	29,30.

Das Salz ist wie das monophenylarsinsäure Silber in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich.

Die Diphenylarsenverbindungen entsprechen den Kakodylverbindungen der Fettsäurereihe und verspricht die Untersuchung derselben eine Reihe interessanter Beziehungen. Die ausführliche Untersuchung der beschriebenen Substanzen, sowie die Darstellung der entsprechenden Antimon- und Wismuthverbindungen wird unverzüglich in Angriff genommen.

Karlsruhe, October 1876.