

570. Otto Brunn: Beiträge zur Kenntniss des Arsen- und Antimonwasserstoffgases.

(Eingegangen am 9. December.)

Nachstehende Versuche wurden vor längerer Zeit in Anschluss an meine Arbeit »Ueber die Einwirkung von Jod auf Arsen- und Antimonwasserstoffgas¹⁾« angestellt und mögen in dem Folgenden beschrieben werden.

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Schwefelwasserstoff.

Da in der chemischen Literatur nur spärliche Angaben²⁾ über das wechselseitige Verhalten von Arsenwasserstoff zu Schwefelwasserstoff vorhanden sind, wurden mehrere Versuche in dieser Richtung angestellt.

Einwirkung in wässriger Lösung.

Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff, entwickelt aus einer Arsensinklegirung und verdünnter Schwefelsäure, wurden in einen mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser gefüllten Kolben während der Dauer von circa einer Stunde geleitet. Die Flüssigkeit blieb hierbei vollkommen klar und liess nichts ausfallen; erst nach halbtägigem Stehen begann eine sich allmählich steigernde Schwefelarsenabscheidung, die nach einigen Tagen vollendet war. Die Vereinigung der beiden Gase kommt nicht direct zu Stande, sondern wird durch den vom Wasser allmählich absorbirten Sauerstoff bewirkt. Dies geht klar aus dem folgenden Versuche hervor.

Einwirkung im Gaszustande.

Gleiche Volumina Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, beide Gase in reinem, luftfreiem Zustande, wurden über Quecksilber in langen, weiten Glasröhren (Eudiometer) aufgefangen, unter Quecksilber verkorkt und dann nacheinander die Einwirkung der Gase im Dunklen, im diffusen Tageslicht und im directen Sonnenlicht beobachtet. Trotz wochenlanger Einwirkung im Dunklen und diffussem Licht fand keine Spur von Schwefelarsenbildung statt, selbst directes Sonnenlicht be-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2546.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 127. Myers fand dass beim Siedepunkt des Quecksilbors AsH_3 und H_2S sich zu Schwefelarsen umsetzen. Niedere Temperaturen liess derselbe nicht auf das Gasgemisch einwirken.

wirkte keine Vereinigung der Gase. Hieraus geht hervor, dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander beständig sind.

Nunmehr wurde eines der mit dem Gasgemisch gefüllten Rohre einen Augenblick geöffnet, um Luft zutreten zu lassen, und wiederum geschlossen. Fast momentan machte sich jetzt eine Ausscheidung von gelbem Schwefelarsen bemerkbar, die bald die Wände des Rohrs mit einer Schicht bekleidete.

Diese Zersetzung findet nicht allein am Licht, sondern auch bei Abschluss desselben statt.

Dieser Versuch beweist zur Evidenz, dass es der Sauerstoff der Luft ist, welcher die Vereinigung der Gase wahrscheinlich dadurch herbeiführt, dass er den Arsenwasserstoff zunächst oxydirt.

Das zuletzt Gesagte direct zu beweisen, wurde in folgender Weise verfahren: Arsenwasserstoffgas wurde einmal in einem Kolben über ausgekochtem, also luftfreiem Wasser, ein andermal mit dem gleichen Volum Luft gemengt, über gewöhnlichem Wasser aufgefangen. Beide Gefäße, unter Wasser verkorkt, wurden zur Beobachtung zurückgestellt. In dem Kolben, in welchem nur Arsenwasserstoff sich befand, trübte sich das Wasser selbst nach langem Stehen im Licht nicht; dagegen schied sich in dem Kolben, welcher zu gleichen Theilen mit Arsenwasserstoff und Luft gefüllt war, bald ein braunschwarzer pulveriger Niederschlag ab. Diese Abscheidung fand selbst bei vollständigem Abschluss des Lichts statt.

Schon früher ist diese Beobachtung gemacht, und wurde der resultirende Körper von Wiederhold als eine Verbindung von Arsen und Wasserstoff aufgefasst. Janowsky hat jedoch gezeigt, dass der Niederschlag der Hauptsache nach aus Arsen besteht.

Nach meinen Erfahrungen ist der ausfallende Körper je nach der Menge des einwirkenden Sauerstoffs von verschiedener Zusammensetzung. Bei Anwendung von viel Luft ist derselbe von schwarzer Farbe und pulverförmig und besteht aus fast reinem Arsen; wirkt dagegen nur wenig Luft ein, so resultirt ein flockiger brauner Niederschlag, der wohl als eine Verbindung von Arsen mit Wasserstoff aufzufassen ist.

Hieraus geht hervor, dass der gasförmige Arsenwasserstoff je nach der Menge des disponiblen Sauerstoffs entweder zu festem Arsenwasserstoff oder weiter zu Arsen oxydirt wird.

Die oben geschilderte Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Schwefelwasserstoff zerfällt also in 2 Phasen: in der ersten wird der Arsenwasserstoff oxydirt, in der zweiten wirkt der Schwefelwasserstoff auf das Oxydationsproduct unter Bildung von Schwefelarsen ein.

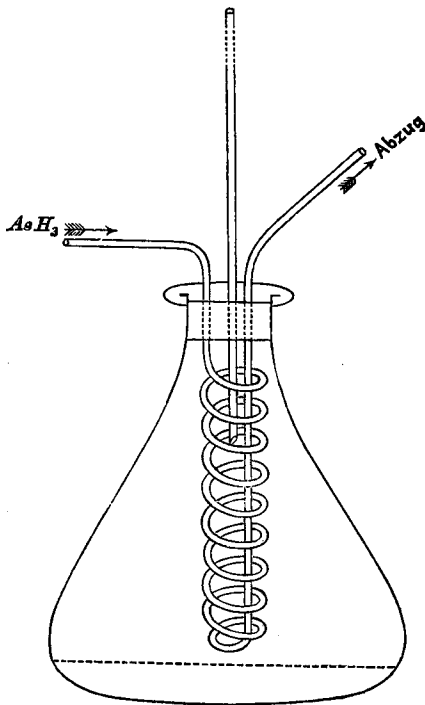
Einwirkung bei höheren Temperaturen.

Da bei gewöhnlicher Temperatur die beiden Gase nicht auf einander einwirken, ging ich dazu über, das Verhalten bei höheren Temperaturen zu studiren.

Luftfreier Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff wurden zu dem Zweck durch ein spiralförmig gebogenes Glasrohr geleitet, welches im Schwefelsäurebade erhitzt wurde. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur wurde bei ca. 230° die Bildung von Schwefelarsen beobachtet, die allerdings bei dieser Temperatur nur sehr langsam stattfindet. Bei Anwendung niederer Wärmegrade erfolgt dieselbe nicht.

Diese Umsetzung lässt eine zweifache Deutung zu: entweder wirken die Gase bei 230° auf einander ein, oder aber eines der Gase zersetzt sich für sich bei dieser Temperatur, und die Bildung von Schwefelarsen ist dann nur ein secundärer Process (cf. oben). Da bekanntlich die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases bei 400° liegt, so konnte dies hierbei nicht in Frage kommen.

Um die untere Temperaturgrenze der Dissociation des Arsenwasserstoffs festzustellen, wurde derselbe durch ein ebenso geformtes



Rohr, wie oben benutzt, unter Erhitzen auf 230° geleitet. Es zeigte sich hierbei, dass derselbe bei dieser Temperatur in metallisches Arsen und Wasserstoff zerlegt wird.

Die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Schwefelwasserstoff geschieht also auch hier in zwei Phasen, nur ist es hier die höhere Temperatur, welche den Arsenwasserstoff zersetzt, während es oben der Sauerstoff war, welcher den Arsenwasserstoff oxydirte.

Zur genauen Feststellung der unteren Temperaturgrenze der Dissociation des Arsenwasserstoffs benutzte ich für die folgenden Versuche die Dämpfe von constant siedenden Flüssigkeiten. Die vorstehende Figur veranschaulicht den benutzten Apparat.

Die vorstehende Figur veranschaulicht den benutzten Apparat.

Angewandte Heizflüssigkeit	Siedepunkt am Rückfluss- rohr	Dauer des Versuchs	Resultat
Metaxylidin	216°	3 Stunden	Keine Ausscheidung
Acetamid	222°	2 Std. 40 Min.	do.
Aromatische Kohlenwas- serstoffe	225 — 226°	3 Std. 15 Min.	do.
do.	232 — 233°	1 Stunde	Ausscheidung

Die Temperatur der Dissociation des Arsenwasserstoffs liegt demnach bei 230°. Bei den Versuchen wurde abwechselnd mit concentrirtem und (mit Wasserstoff) verdünntem Gas operirt, wobei sich zeigte, dass für beide die Temperatur die nämliche ist.

Das Arsen, welches bei diesen Versuchen abgeschieden wurde, setzte sich stets an kältere Theile des Glases an, da es ebenfalls, wie durch besondere Versuche bewiesen wurde, bei einer Temperatur von 230° sublimirbar ist.

Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Schwefelwasserstoff.

Bei der grossen Analogie im Verhalten von Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff war es von Interesse, die Reaction des ersteren mit Schwefelwasserstoff zu untersuchen, umso mehr als auch hierüber in der chem. Litteratur wenig verzeichnet ist.

Einwirkung im Gaszustande.

Um ein an Antimonwasserstoff reiches Gas zu erhalten, bediente ich mich der von Poleck und Thümmel¹⁾ angegebenen Methode, die auf der Zersetzung einer Legirung von 400 Theilen 2 procentigen Natriumamalgams und 8 Theilen frisch reducirten und getrockneten Antimons mit Wasser im Kohlensäurestrom beruht.

Als Auffangegefässe dienten ähnliche Rohre wie beim Arsenwasserstoff verwandt wurden. Wasser war als Sperrflüssigkeit ausgeschlossen, jedoch auch Quecksilber konnte nicht verwendet werden, da der Antimonwasserstoff dadurch zersetzt wird. Eine geeignete Sperrflüssigkeit bietet das Petroleum dar, welches, zur Befreiung von Säure und Luft, kurz vor dem Gebrauch destillirt wurde. Die Röhren wurden nun im Dunkelzimmer mit $\frac{1}{3}$ Vol. luftfreiem Schwefelwasserstoff und $\frac{2}{3}$ Vol. Antimonwasserstoff angefüllt. Die Bildung

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2445.

von Schwefelantimon erfolgt alsbald auch im Dunklen, schneller im Licht. Vermöge seiner Schwere lagert sich das Schwefelantimon auf dem das Rohr schliessenden Kork ab.

Bei dieser Versuchsreihe hatte ich vielfach Gelegenheit, die leichte Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffs zu beobachten. Kalilauge, Schwefelsäure etc. zerlegen, selbst in sehr verdünntem Zustande, das Gas unter Ausscheidung von Antimon.

Verhalten des Antimonwasserstoffs in der Hitze.

Zur Bestimmung der Dissociationstemperatur des Antimonwasserstoffs wurde derselbe Apparat wie beim Arsenwasserstoff verwandt und das Gas je nach der gewünschten Concentration aus Antimonzink oder aus Antimonnatriumamalgam entwickelt. Nachdem durch einen Vorversuch, im Schwefelsäurebade, die ungefähre Temperatur der Dissociation des Gases bestimmt und bei circa 150—160° gefunden war, ging ich dazu über, wie beim Arsenwasserstoff, die Dämpfe constant siedender Flüssigkeiten als Heizmittel zu verwenden.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Angewandte Heizflüssigkeit	Siedepunkt am Rückflussrohr	Dauer des Versuchs	Resultat Ausscheidung
Nonan	149°	3 Stunden	keine
Theercumol	160°	20 Minuten	starke
Monobrombenzol	154°	1 Stunde	deutliche

Vergleicht man diese Resultate, so geht daraus hervor, dass die Dissociation des Antimonwasserstoffgases bei circa 150° beginnt.

Es sei noch erwähnt, dass bei diesen Versuchen besonders darauf geachtet werden musste, dass die im Dampf befindlichen Röhrentheile innen ganz rein waren; wenn nur Spuren von Auswitterungen, die stets alkalihaltig sind, vorhanden sind, erfolgt die Zersetzung des Gases bei weit geringerer Temperatur. Diese Dissociation ist dann jedoch nicht auf die Temperatur, sondern auf die Wirkung des Alkali auf Antimonwasserstoff zurückzuführen.

Erkennung von Spuren von Antimonwasserstoff neben Arsenwasserstoff.

Wie oben gezeigt, beginnt die Dissociation des Arsenwasserstoffs bei 230°, die des Antimonwasserstoffs bei 150°. Da es nach den bisherigen Methoden nicht leicht ist, neben Arsen-Spuren von Antimonwasserstoff in Gasgemengen, z. B. mit Wasserstoff, zu er-

kennen, versuchte ich auf die oben erwähnten Thatsachen eine Erkennung der beiden Gase neben einander zu gründen. Zum Versuche wurde derselbe Apparat wie oben benutzt und maass die im Dampf befindliche Strecke des Rohres bei den verschiedenen Versuchen 0.8—1 m. Zur Heizflüssigkeit diente ein aus Petroleum gewonnenes, bei 208—210° am Rückflussrohr siedendes Oel. Es wurde nun nach Verdrängung der Luft ein Gemenge von Arsen-, Antimonwasserstoff und Wasserstoff durch das Rohr geleitet, welches sich bald auf der Innenseite mit einem dichten Metallspiegel überzog. Nach dem Erkalten wurde die äusserlich gereinigte Röhre zu Pulver zerstoßen und mit reinem Zink und Schwefelsäure in einen Kolben gebracht und das entweichende Gas in eine Lösung von Silbernitrat geleitet. Bekanntlich fällt Antimonwasserstoff das Silber als Antimonsilber, während Arsenwasserstoff zu arseniger Säure oxydirt wird. Die vom Antimonsilber abfiltrirte Lösung wurde nun durch Salzsäure vom Silber befreit, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, und der Rückstand im Marsch'schen Apparat auf Arsen geprüft.

Trotz stundenlangem Erhitzen erhielt ich im Berzelius'schen Rohr keine Spur eines Arsenspiegels, wodurch der Beweis erbracht ist, dass dem durch die Hitze ausgeschiedenen Antimon keine Spur Arsen beigemischt war.

Eine quantitative Bestimmung des Antimons lässt sich auf diese Weise nicht herbeiführen, wenn man nicht Röhren von sehr grosser Länge verwenden will. Dagegen lehrt der Versuch, dass es nach dieser Methode sehr leicht ist, neben viel Arsenwasserstoff Spuren von Antimonwasserstoff mit Sicherheit zu erkennen.

Prag, Chem. Laboratorium der K. K. deutschen Universität.

571. W. Mellinghoff: Ueber *p*-Cyanbenzylchlorid und einige seiner Abkömmlinge ¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLXXVI.]

(Eingegangen am 9. December.)

Durch Chloriren des *o*-Tolunitrils ist von S. Gabriel und W. Otto ²⁾ *o*-Cyanbenzylchlorid bereitet worden. Ich habe, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, die Darstellung und Untersuchung der ent-

¹⁾ Auszug aus des Verfassers Inaug.-Dissertation, Berlin 1889.

²⁾ Diese Berichte XX, 2222. Weitere Untersuchungen über die Chlorsubstitutionsproducte des *o*-Cyanoluols und ihr Verhalten sind ausgeführt