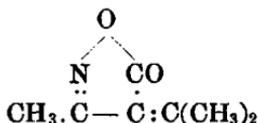


auf Acetessigesteroxim einwirken. Die Reaction vollzieht sich langsam unter stetiger, schwacher Gasentwicklung. Das gereinigte Reactionsproduct schmolz zuerst bei  $102^{\circ}$ , aber seine Aehnlichkeit mit der soeben beschriebenen Acetylverbindung und seine Zusammensetzung (C 59.3 pCt., H 6.32 pCt.) waren verdächtig und wirklich gelang es uns, durch eine lange Reihe von Umlösungen den Schmelzpunkt bis auf  $120^{\circ}$  in die Höhe zu treiben. Auch die Analyse bestätigte alsdann, dass es sich um das beschriebene *i*-Propylidenmethylisoxazonon handelte, gebildet durch das aus dem Acetessigester unter Alkohol- und Kohlensäure-Abspaltung hervorgegangene Aceton.



Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$ .

Procente: C 60.42, H 6.47.

Gef. » » 60.10, » 6.31.

Pisa, Mai 1897.

## 242. E. Szarvasy und C. Messinger: Ueber die Molekulargrösse der Arsenamphid-Verbindungen.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

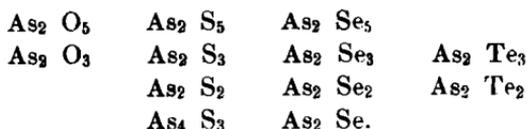
(Eingegangen am 2. Juni.)

Gelegentlich der Untersuchung der Eigenschaften der Arsenamphid-Verbindungen wurden gewisse Regelmässigkeiten beobachtet, welche zu weiterer Verfolgung anregten. Die Untersuchung betraf in erster Reihe das Verhalten dieser Verbindungen bei hoher Temperatur und ihre durch Dampfdichtebestimmungen erhaltenen Molekulargrössen. Die Dampfdichtebestimmungen wurden nach der Methode von V. Meyer<sup>1)</sup> ausgeführt, wobei dieselbe Methode befolgt wurde, welche der Eine von uns bereits mittheilte<sup>2)</sup>. Die Temperatur wurde mittels Luftthermometer bestimmt, als Pyrometer diente die zur Dampfdichtebestimmung benutzte Porzellanbirne, welche mit einem Compensator versehen war. Bei einigen früheren Bestimmungen, bei welchen die Temperatur calorimetrisch bestimmt wurde, sind nur annähernde Temperaturen angegeben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1112.

<sup>2)</sup> Magy. Chem. F. II, 36.

Bislang sind folgende Verbindungen des Arsens mit den Elementen der Sauerstoffgruppe bekannt:



Unter den Arsenoxyden zersetzt sich das Pentoxyd schon bei schwacher Rothgluth in Arsenrioxyd und Sauerstoff. Das Trioxyd ist hingegen bei hoher Temperatur äusserst beständig, sein Dampf enthält — nach Versuchen von Victor Meyer<sup>1)</sup> — noch bei 1560° Molekeln, welche der Formel  $\text{As}_4 \text{O}_6$  entsprechen.

Unter den Arsensulfiden zerfällt das Pentasulfid bei ca. 500° in  $\text{As}_2 \text{S}_3$  und  $\text{S}_2$ <sup>2)</sup>; das Trisulfid destillirt bei 700° noch unzersetzt (Mitscherlich), ist jedoch bei 1000° bereits dissociirt. Das Arsen-disulfid unterwarf wir einer eingehenden Untersuchung, wobei folgende Daten erhalten wurden:

I. Versuche:	T = 388°	noch nicht verdampft
II. »	T = 450°	$D_1 = 19.16$
III. »	T = 503°	$D_1 = 18.5$
IV. »	T = 513°	$D_1 = 15.9$
V. »	T = 574°	$D_1 = 13.89$
VI. »	T = 575°	$D_1 = 13.8$
VII. »	T = 588°	$D_1 = 12.52$
VIII. »	ungef. 1000°	$D_1 = 7.51$
IX. »	» 1200°	$D_1 = 6.95$

Die auf  $\text{As}_2 \text{S}_2$  berechnete Dampfdichte ist:  $D_1 = 7.403$ . Diesen Werth erreicht der Dampf bei ca. 900° und behält ihn bis ungefähr 1100°; zwischen diesen Temperaturgrenzen sind also im Dampf der Formel  $\text{As}_2 \text{S}_2$  entsprechende Molekeln enthalten; bei 1200° sind sie zum Theil dissociirt. Es scheint, dass der Dampf unter 600° complexe Molekeln enthält, welche bei ungefähr 550° der Formel  $\text{As}_4 \text{S}_4$  entsprechen, wie das durch Interpolation der bei 513° und 574° erhaltenen Daten zu berechnen ist. Die unter 513° erhaltenen Daten zeigen eine rapide Abnahme der Dampfdichte, der Dampf scheint noch zu nahe seiner Verdichtungstemperatur zu sein, huldigt also den Gasgesetzen noch nicht; doch kann dieses Verhalten auch durch Vorhandensein complexer Molekeln erklärt werden. Diese Frage könnte durch Ermittlung der specifischen Wärme, oder durch eine Raoult-Beckmann'sche Molekulargewichtsbestimmung entschieden werden, wenn ein entsprechendes Lösungsmittel des Realgars vorhanden wäre. Die Annahme solcher complexer Molekeln ist nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1112.

<sup>2)</sup> Gélis, Compt. rend. 76, 1205.

unbegründet, da die analog zusammengesetzte Verbindung des Schwefels mit Stickstoff nach neueren Untersuchungen ebenfalls aus complexen Molekeln besteht, welche der Formel  $N_4S_4$  entsprechen.

Ausser den oben erwähnten Arsensulfiden ist noch eine schwefelärmere, gut charakterisirte Verbindung bekannt, welche nach der Formel  $As_4S_3$ <sup>1)</sup> zusammengesetzt ist. Auch diese Verbindung wurde auf ihre Beständigkeit geprüft, indem die Dampfdichte bestimmt wurde.

I. Versuche	T = 792°	D <sub>1</sub> = 8.204
II. »	ungef. 1000°	D <sub>1</sub> = 6.588.

Die berechnete Dampfdichte ist  $D_1 = 13.69$ . Die Dissociation beginnt also bereits unter 792°. Der bei 1000° erhaltene Werth ist annähernd die Hälfte der theoretischen. Die allein wahrscheinliche Combination ist, dass der Dampf aus 2  $As_2S_2$ ,  $As_4S_2$  Molekeln besteht; nach dieser Combination berechnet sich die Dichte:

$$\frac{(7.403 \times 2) + 9.67 + 2.215}{4} = 6.67,$$

welche Zahl mit der gefundenen gut übereinstimmt.

Diese Versuchsreihe beweist, dass unter den Arsensulfiden bei hoher Temperatur der Realgar am beständigsten ist, da er einerseits bei 1000° normale Dichte zeigt, und andererseits, weil das  $As_4S_3$  in Realgar, Arsen und Schwefel dissociirt. Analog verhalten sich die Selenide; dissociirt nämlich eine solche Verbindung, so ist in ihrem Dampfe immer der bei hoher Temperatur beständigere Körper enthalten.

Auch die Arsenselenide wurden eingehend untersucht; so wurden für  $As_2Se_3$  folgende Werthe erhalten:

I. Versuch:	T = ungefähr 800°	D <sub>1</sub> = 9.652
II. »	T = » 800°	D <sub>1</sub> = 9.531.

Die berechnete Dampfdichte des Pentaselenides ist  $D_1 = 18.84$ , welcher Werth nahezu doppelt so gross ist, als der thatsächlich gefundene; das Pentaselenid zerfällt also bei 800° in zwei Molekeln. Die allein wahrscheinliche Annahme ist die, dass im Dampfe  $As_2Se_3$  und  $Se_2$  enthalten sind. Die berechnete Dampfdichte eines solchen Gemisches ist  $D_1 = 9.424$ , welcher Werth mit dem gefundenen gut übereinstimmt. Zwei Bestimmungen wurden bei ungefähr 900° ausgeführt:

I. D <sub>1</sub> = 7.52.	II. D <sub>1</sub> = 7.31.
---------------------------	----------------------------

Diese Werthe stimmen auf ein Gemenge von 2  $As_2Se_3$  + 3  $Se_2$  ( $D_1$  berechnet = 7.54).  $As_2Se_2$  muss also bei 900° normale Dampf-

<sup>1)</sup> Mathem. u. Naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn 12, 74.

dichte besitzen. Der Versuch bestätigte diese Annahme, indem für  $\text{As}_2\text{Se}_2$  bei  $900^\circ$   $D_1 = 10.54$ , statt der berechneten  $D_1 = 10.65$  gefunden wurde.

Bei  $1050-1100^\circ$  wurden die Werthe: I.  $D_1 = 6.161$ . II.  $D_1 = 6.27$  erhalten; dieselben machen nur mehr den dritten Theil der theoretischen Zahl aus. Das Pentaselenid zerfällt also bei dieser Temperatur in drei Molekeln. Zur Erklärung dieses Zerfalles sind folgende Annahmen möglich: entweder sind im Dampfe  $\text{As}_4 + 5 \text{Se}_2$  enthalten, oder aber  $\text{As}_2\text{Se} + 2 \text{Se}_2$ . Inzwischen wurde letztere Combination bestätigt durch die Darstellung des damals noch unbekanntes Arsenmonoselenides, und die mit dieser Verbindung selbst vorgenommenen Versuche bewiesen, dass sie bei  $1050^\circ$  noch beständig ist. Im Folgenden seien die Ergebnisse der Dampfdichtebestimmungen des  $\text{As}_2\text{Se}$  mitgetheilt:

I. Versuch:	T = $617^\circ$	$D_1 = 15.48$
II. »	T = $783^\circ$	$D_1 = 10.82$
III. »	T = $909^\circ$	$D_1 = 8.758$
IV. »	T = $1002^\circ$	$D_1 = 8.02$
V. »	T = $1159^\circ$	$D_1 = 7.55$

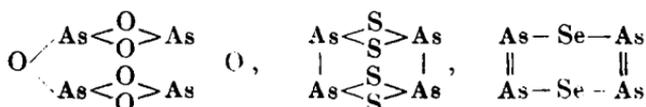
Wie aus diesen Daten zu ersehen ist, besitzt das Monoselenid zwischen  $950$  und  $1050^\circ$  normale Dampfdichte; unter dieser Temperatur bildet es complexe Molekeln, während es bei  $1159^\circ$  bereits dissociirt.

Fasst man nun die Resultate obiger Versuche zusammen, so ergeben sich folgende Regelmässigkeiten: Die Verbindungen des Arsens mit den Elementen der Sauerstoffgruppe sind bei hoher Temperatur um so beständiger, je kleiner die Zahl der mit dem Arsen verbundenen Atome ist<sup>1)</sup>. In der Reihe  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_4\text{Se}_2$  ist die Sauerstoffverbindung bei hoher Temperatur die weitaus beständigste, die Selenverbindung hingegen die unbeständigste. Diese Thatsache hängt mit dem zunehmenden positiven Charakter dieser Elemente zusammen. Dies ist auch die Ursache, dass bei zunehmendem Atomgewichte die Zahl der mit derselben Menge Arsen verbundenen Elemente abnimmt, und auch der verschiedenen Bildungsumstände dieser Verbindungen: Arsen verbrennt an der Luft zu Trioxyd, das Disulfid entsteht leicht durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, das Monoselenid hingegen erst unter Druck.

Die Glieder dieser Reihe sind krystallinisch und bilden zwischen gewissen Temperaturgrenzen complexe Molekeln, deren Constitution,

<sup>1)</sup> Das  $\text{As}_4\text{S}_3$  bildet eine Ausnahme, indem es weniger Schwefel enthält, als das beständigere Realgar.

— wenn wir für die arsenige Säure die Victor Meyer'sche Struktur annehmen — durch folgende Formeln erklärbar ist:



In den bei hoher Temperatur beständigen Verbindungen sind fünfwerthiges Arsen, untereinander gebundene Sauerstoff-, Schwefel- und Selen-Atome unwahrscheinlich.

Aus diesen Constitutionsformeln ist auch gleichzeitig ersichtlich, dass diejenige Verbindung, welche untereinander doppelt gebundene Arsenatome enthält, die unbeständigere ist und gleichsam den Charakter einer ungesättigten Verbindung aufweist, indem sich zum Beispiel an das Arsenmonoselenid 1-2-4 Selen-Atome addiren — schmelzen — lassen, wobei sich die Arsenbindungen stufenweise lösen.

---

#### Berichtigung.

Jahrgang 29, S. 1825, Z. 7 von oben liess: »10« statt »20«.

---