

kurzer Zeit pulverigen Sulfates zugefügt wird. Aus der Lösung des letzteren wurde die Base in den charakteristischen flimmernden Blättchen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3 + 2 H_2O$.

Procente: H_2O 19.67.
Gef. » » 19.59.

Die Base, ihr Sulfat, das Pikrat, das Acetylderivat etc. zeigten in Allem, Krystallhabitus, Schmelzpunkt, Löslichkeit, völlige Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen, durch Reduction des Dinitroacetanilids erhaltenen Körpern.

Die Base giebt, wie noch erwähnt sei, diazotirt und mit Phenolen etc. gekuppelt, direct ziehende Baumwollfarbstoffe. Die gleiche Eigenschaft bei Benzimidazolverbindungen beobachteten Lellmann und Hailer¹⁾ bei den Analogon des Dihydrothiolutidins, dem *p*- und auch dem *m*-Amidobenzyltoluylenamidin, ferner Schuster und Pinnow²⁾ bei dem Methyläthenylamidophenylenamidin, dem β -Methylderivat der vorliegenden Base. Die relative Stellung der Amidogruppe zu den Condensationsbindungen scheint hier nicht von wesentlichem Einflusse auf dieses Vermögen; das von mir hierzu nach den Angaben Niementowski's³⁾ dargestellte und geprüfte Aethenyl- ν -triamidotoluol zeigte es gleichfalls, in vielleicht nur wenig schwächerem Grade. Erhöht wird die Affinität zur Faser durch die Einführung einer zweiten diazotirbaren Amidogruppe in Verbindungen dieser Reihe mit zwei Benzolkernen, wie bei dem *m-p*- und dem *p*-Diamidophenylbenzimidazol der D. R. P. 68237, 70862 und 70983. Tritt hierzu noch ein völlig symmetrischer Bau des Moleküls, wie er bei der zuerst aufgefundenen der hierher gehörigen Verbindungen, dem durch Reduction des Tetranitrooxanilids gewonnenen *m*-Diamidodibenzimidazol des D. R. P. 74058, vorliegt, so übertrifft die Affinität der Farbstoffe sogar die der Congofarbstoffe.

342. C. Reichard: Ueber die Einwirkung der arsenigen Säure auf Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride.

(Eingegangen am 26. Mai.)

In weiterer Verfolgung meiner, vor einigen Jahren⁴⁾ veröffentlichten Versuche »Ueber die Einwirkung des sauren arsenigsäuren Kaliums auf Metallsalze« habe ich das Verhalten einiger Metalloxyde, Oxychloride und Amidochloride gegen Lösungen von arseniger Säure untersucht. Meine Beobachtungen stelle ich in den folgenden Tabellen zusammen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2759.

²⁾ Diese Berichte 29, 1055.

³⁾ Diese Berichte 19, 719.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1019.

I. Metalloxyde.	As ₂ O ₃ in NaOH gelöst	As ₂ O ₃ in NH ₃ gelöst	As ₂ O ₃ in H ₂ O gelöst
1. a) Cu(OH) ₂ β) Cu ₂ O	<p>bildet mit Cu(OH)₂ eine fluorescirende Lösung (im auffallenden Lichte hellblau, im durchfallenden hellgrün), welche sich innerhalb 12 Stunden in der Kälte unter Abscheidung gelber Fällern von Cu₂(OH)₂ beim Erwärmen unter Bildung von Cu₂O und Arsensäure zersetzt: $4\text{Cu(OH)}_2 + \text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$.</p> <p>Im Gegensatz zu Cu(OH)₂ bleibt Kupferoxyd vollkommen passiv.</p>	<p>liefert eine blaue Flüssigkeit, welche selbst beim Kochen mit KOH nicht zersetzt wird; für sich erhitzt, scheidet die Lösung unter Ammoniakverlust arsenreiches Kupfer aus wahrscheinlich identisch mit dem von Bloxam erhaltenen Salze: $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. [Vergl. J. of the Ch. Soc. 15, 281; diese Ber. 1894, 1019; Girard, Compt rend. 36, 793.]</p>	<p>—</p>
2. a) HgO a) rothe Modification b) gelbe Modification β) Hg ₂ O	<p>Rothes HgO wird in der Kälte sofort grau und erleidet theilweise Auflösung zu arsenigsaurem Salze. Filtrat farblos, enthält As₂O₃, in der Kälte beständig, beim Erhitzen grau bis schwarz werdend, unter Zersetzung des in Lösung befindlichen Quecksilberarsenits; durch Salzsäure wird Hg₂Cl₂ gefällt. Schwefelalkalien bewirken im Filtrate braungelbe Niederschläge, die sich bei weiterem Zusatz von Schwefelalkalien lösen; die Lösung ist siedebeständig. Säuren scheiden daraus HgS und As₂S₃ ab.</p> <p>Das gelbe HgO verhält sich qualitativ analog der rothen Modification, löst sich aber in quantitativer Hinsicht mit größter Leichtigkeit vollkommen auf.</p> <p>Es erfolgt sogleich ein Uebergang der schwarzen Farbe des Oxyduls in eine graue; Filtrat enthält Arsensäure und trübt sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber u. Hg₂Cl₂. Natriumpolyarsid bewirkt ähnliche braungelbe Ausscheidungen, wie bei dem Oxyde, löslich im Ueber-schuss des Schwefelalkalis. Lösung ist gleichfalls siedebeständig. Die Zersetzung des Hg₂O ist nur eine theilweise.</p> <p>In der Kälte und bei directem Sonnenlicht keine Reaction. Beim Erwärmen bildet sich an den Gefäßwänden ein Silber-spiegel. Filtrat enthält Arsensäure. Die Reduction ist eine unvollkommene. Wahrscheinlich ist der Verlauf ähnlich der Zersetzung von orthoarsenigsaurem Silber durch Alkalien. [Vergl. Wöhler, Ann. d. Chem. 101, 363; Piliitz, Z. anal. Chem. 21, 496; Bailey, Chem. News, 1887, 263; Friedheim, diese Ber. 20, 255f.]. Vermuthlich folgende Gleichung: $3\text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} = 4\text{Ag} + \text{As}_2\text{O} + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.</p>	<p>Augenblickliche Graufärbung des HgO. Das Filtrat ist sehr unbeständig; oft tritt schon während des Filtrirens bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung ein. — Salzsäure, bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt, bewirkt keine Ausscheidung von Hg₂Cl₂.</p> <p>Verhalten entsprechend der alkalischen Lösung. Das Filtrat ist sehr unbeständig.</p> <p>Verhalten analog der alkalischen Lösung. Filtrat ist beständiger, als das vom Oxyde herrührende.</p> <p>Es bildet sich eine farblose Lösung, welche bei 100° schwache Reducionserscheinungen zeigt. Beim Neutralisiren mit NO₂H scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper aus, dessen Analyse die Bildung eines Silbersalzes der orthoarsenigen Säure ergab:</p> <p>Analyse: Berechnet für Ag₂AsO₄: Procente: Ag 72.15, As 16.77. Gef. » 72.39, » 16.64.</p>	<p>Das rothe HgO bleibt in der Kälte sowohl wie beim Erhitzen unverändert.</p> <p>In der Kälte tritt albbald Graufärbung auf; das klare Filtrat wird auch bei Siedehitze nicht verändert, und enthält kein Quecksilbergelbst.</p> <p>Kaum merkbliche Einwirkung. Filtrat bleibt beim Erwärmen wasserklar.</p>

I. Metalloxyde.	As_2O_3 in $NaOH$ gelöst	As_2O_3 in NH_3 gelöst	As_2O_3 in H_2O gelöst
4. a) $Ni(OH)_2$	Nickelhydroxydul bleibt unverändert.	Beim Erwärmen scheidet sich aus der Lösung unter Entweichen von NH_3 ein grünlich-weißer Körper aus, dessen Analyse die Bildung von Nickelarsenit ergab. Denselben Körper erhält man auch durch Neutralisation der Lösung. Analyse: Berechnet für $Ni_2As_4O_{10}$. Gef. \gg 28.36, As 48.40. [Vergl. Ber. 1894, 1030ff.; Compt. rend. 34, 918.]	—
b) $Ni_2(OH)_6$	nimmt in Folge von Reduction graue Farbe an, welche bald in ein schmutziges Grün übergeht; zuletzt wird das Oxydhydrat völlig in grünlichweisses $Ni(OH)_2$ übergeführt.	Verhält sich entsprechend der alkalischen Lösung.	Eine Reduction erfolgt hier erst beim Erwärmen auf Siedetemperatur.
5. a) $Co(OH)_2$	Cobaltoxydulhydrat bleibt unverändert.	Die ammoniakalische Lösung bildet weder beim Erwärmen noch beim Neutralisieren ein arsenigsaures Salz des Cobalts. Man erhält ein Gemenge von unverändertem $Co(OH)_2$ und von As_2O_3 .	—
b) $Co_2(OH)_6$	$Co_2(OH)_6$ verliert sogleich seine schwarze Farbe und nimmt eine gelbbraune an; erhitzt man zum Sieden, so geht das Oxyd durch graugrün schliesslich in eine intensiv dunkelblaue Lösung von Cobaltsäure über.	Die Reduction des $Co_2(OH)_6$ wird durch ammoniakalische Lösungen der As_2O_3 sehr beschleunigt.	Die Reduction beginnt bereits in der Kälte.
6. a) $Sn(OH)_2$	Beim Erwärmen bräunt sich die Lösung unter Abscheidung von zinnhaltigem metallischem Arsen und Entwicklung eines intensiven Geruches nach Arsenwasserstoffgas. Es bildet sich das Natriumsalz der α -Zinnsäure nach der Gleichung: $3Sn(OH)_2 + As_2O_3 + 6KOH = 3SnO_3K_2 + 2As + 6H_2O$.	Verhält sich wie die alkalische Lösung.	—
b) $Sn(OH)_4$	Bleibt auch b. Siedetemperatur vollkommen unverändert.	—	—
7. CrO_3	Bereits in der Kälte erfolgt Reduction zu Chromoxyd, jedoch nur äusserst langsam.	Verhält sich wie die alkalischen Lösungen.	Bei wässrigen Lösungen ist Anwendung von Wärme notwendig. Die Reduction beginnt bei etwa 50°.
8. MnO_2	Sofortige Zersetzung in der Kälte.	—	—
9. a) PbO_2	PbO_2 löst sich bei Anwendung conc. Lösungen in der Siedehitze grösstentheils auf. Die Lösung ist farblos, das Filtrat enthält Arsensäure. Wahrscheinlich findet folgende Reaction statt: $2PbO_2 + As_2O_3 = 2PbO + As_2O_5$	Es findet keine Einwirkung statt.	PbO_2 bleibt unverändert.
b) PbO	bleibt ohne Einwirkung.	keine Reaction.	bleibt unverändert.

I. Metalloxyde.	As ₂ O ₃ in NaOH gelöst	As ₂ O ₃ in NH ₃ gelöst	As ₂ O ₃ in H ₂ O gelöst
10. a) Bi ₂ O ₃	Bereits beim Zugiessen einer alkalischen Lösung von arseniger Säure beginnt die Einwirkung; die rothe Farbe der Wismuthsäure wird heller, und letztere geht bei längerem Kochen in völlig weisses Wismuthoxydhydrat über. Das Filtrat ist farblos und enthält Arseniksäure. Wahrscheinlicher Verlauf der Reaction: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 = \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5.$	bleibt unverändert	keine Reaction.
b) Bi ₂ O ₃	keine Reaction	keine Einwirkung	bleibt unverändert.
II. Oxychloride.			
11. Cu ₂ Cl ₂ O	Kupferoxychlorid löst sich in der Kälte zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf, welche sich bei ganz langsamem Erwärmen, weit unter dem Siedepunkte vollkommen entfärbt. Diese wasserklare Lösung ist sehr unbeständig, denn es scheidet sich in kurzer Zeit Cu ₂ O aus. Bei sehr grosser Verdünnung erhält dieselbe sich etwas länger unzersetzt. Reaktionsgleichung: $2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O} + 4\text{NaOH} + \text{As}_2\text{O}_3 = \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{NaCl} + 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}.$	Es bildet sich eine blaue Lösung, welche sich sänlich jener des Cu(OH) ₂ verhält.	Weder in der Kälte, noch bei Siedetemperatur ist eine Einwirkung zu beobachten.
12. BiOCl	Wismuthoxychlorid ist jeder Reduction unzugänglich.	bleibt unverändert	ohne Einwirkung.
III. Amidochloride.			
13. a) HgClNH ₂	—	Quecksilberamidochlorid wird nach kurzer Zeit reducirt; die weisse Farbe geht in eine graue bis schwarze über. Das Filtrat ist wasserklar und enthält Arsensäure. Dasselbe trübt sich bei längerem Stehen oder beim Erwärmen, indem sich metallisches Quecksilber ausscheidet.	—
b) Hg ₂ NH ₂ Cl	—	Quecksilberamidochlorür verhält sich dem Amidochlorid vollkommen gleich. Die Trübung der farblosen Filtrate deutet auch hier auf die Bildung arsenigsaurer Quecksilbersalze hin. Die Einwirkung ist eine nur theilweise, indem die Amidverbindungen sich bedeutend widerstandsfähiger erweisen, als die entsprechenden Oxyde.	—