

Das Goldsalz, $C_{10}H_{13}N.HAuCl_4$, entsteht aus der salzsauren Lösung der Base und Goldchlorid zuerst als Emulsion, die sich aber sehr schnell zu einem Brei goldgelber, flacher Prismen vom Schmp. 110° verdichtet.

0.4557 g Sbst.: 0.1854 g Au.

$C_{10}H_{13}N.HAuCl_3$. Ber. Au 40.62. Gef. Au 40.68.

Das Pikrat, hergestellt aus der verdünnten, salzsauren Lösung der Base und Pikrinsäure, krystallisiert in kleinen Täfelchen und Rhomboedern vom Schmp. $148-149^\circ$.

92. Hugo Erdmann: Über das gelbe Arsen; Bemerkungen zu einer Veröffentlichung des Hrn. G. Linck.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Im Oktober vorigen Jahres übersandte ich Hrn. G. Linck in Jena lediglich zur persönlichen Kenntnisnahme auf seinen mündlich ausgesprochenen Wunsch eine kürzlich in meinem Laboratorium ausgearbeitete Dissertation von Rudolf Reppert über »gelbes, braunes, und graues Arsen«. Hr. Linck hat aber ein längeres Referat über diese Arbeit in der Ztschr. für anorgan. Chem. veröffentlicht¹⁾, und zwar in der Form einer Originalarbeit mit dem Titel »G. Linck, Über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsen-Gruppe«²⁾ Dieser Vorgang ist etwas ungewöhnlich; wenn der wesentlichste Inhalt einer Dissertation bisher in unsere wissenschaftlichen Zeitschriften überging, so geschah dies durch eine Publikation aus dem Laboratorium, welchem sie entstammte. Auch wir können von dieser Gepflogenheit nicht abgehen und werden unsere Resultate demnächst an anderer Stelle ausführlich veröffentlichen, da das Lincksche Referat nicht geeignet ist, ein klares und vollständiges Bild von unseren Arbeiten zu geben.

Heute soll nur betont werden, daß die Ausstellungen, welche Hr. Linck an unsern Beobachtungen macht, durchaus nicht berechtigt sind. Wir haben festgestellt, daß bei dem Übergange des gelben, regulären Arsens As_4 ³⁾ in das gewöhnliche, metallische Arsen As_1 ⁴⁾,

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **56**, 396—400 [1907].

²⁾ Dasselbst S. 393—400.

³⁾ Erdmann und v. Unruh, Über gelbes Arsen, Ztschr. f. anorgan. Chem. **32**, 437 [1902]; Molekulargewichtsbestimmung des gelben Arsens, daselbst S. 449.

⁴⁾ H. Erdmann, Über das Wesen des metallischen Zustandes, daselbst **32**, 404 [1902].

ein wohlcharakterisierter, sehr beständiger Zwischenkörper auftritt, welcher sich in Krystallform und Eigenschaften sowohl von As_4 als auch von As_1 streng unterscheidet und dem man daher wohl die Molekulargröße As_2 beilegen darf. Wir haben ferner festgestellt, daß bei den Umwandlungen:



eine sehr bemerkenswerte Volumkontraktion eintritt:

Name	Formel	Spez. Gewicht	Elektrisches Verhalten
Gelbes Arsen . .	As_4	2.03	nichtleitend
Graues Arsen . .	As_2	4.64	nichtleitend
Metallisches Arsen	As_1	5.72	leitend

Linck hat seinerzeit auf Grund einer rein hypothetischen Rechnung für das gelbe Arsen ein spezifisches Gewicht von 3.882 angenommen¹⁾. Die Methode Lincks ist schon von Muthmann²⁾ als »verfehlt« bezeichnet worden; jedenfalls hat sie im vorliegenden Falle zu einem falschen Werte geführt. Dies scheint Linck nach Kenntnisnahme unserer experimentellen Arbeiten nun selbst bis zu einem gewissen Grade zuzugeben, wenn er schließlich sagt³⁾: »So halte ich es heute doch für möglich, daß meine frühere Voraussage nicht ganz richtig ausgefallen ist.« Unter diesen Umständen erscheint Hr. Linck freilich am wenigsten berechtigt, ohne jede experimentelle Grundlage an unseren Befunden strenge Kritik zu üben. Das gelbe Arsen ist bekanntlich ein höchst lichtempfindlicher und auch sonst überaus zersetzlicher Körper. Wie für die Bestimmung seines Molekulargewichts⁴⁾, so mußten auch für die Bestimmung seines spezifischen Gewichts neue Methoden ausgearbeitet werden. Diese an sich schwierigen Arbeiten wurden durch das Vorliegen gänzlich falscher Angaben in der Literatur nicht gerade erleichtert. Die Genauigkeit unserer bisherigen Resultate befriedigt uns selbst nicht völlig, und wir bleiben andauernd bemüht, sie noch zu verbessern. Immerhin halten wir durch die nach verschiedenen Methoden gewonnenen, annähernd übereinstimmenden Ergebnisse für sicher festgestellt, daß das reguläre Arsen As_4 ein ganz auffallend leichter Körper ist. Namentlich das nach der

¹⁾ Diese Berichte **32**, 894 [1899]. ²⁾ Diese Berichts **33**, 1773 [1900].

³⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **56**, 400 [1907].

⁴⁾ Erdmann und v. Unruh, Molekulargewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper im Weinholdschen Vakuumgefäß, Ztschr. für anorgan. Chem. **32**, 413 [1902].

Schwebemethode von uns bestimmte spezifische Gewicht 2.03 dürfte sich von dem wahren Werte nicht weit entfernen.

Auf die übrigen Ausführungen Lincks einzugehen, halte ich nicht für erforderlich, da sie bereits von A. Stock¹⁾ zurückgewiesen sind.

93. Fritz Baum:

Zur Darstellung von Bromcyan und Cyanamid-derivaten²⁾.

(Eingegangen am 24. Januar 1908.)

Zur Darstellung von Bromcyan läßt man nach der von R. Scholl angegebenen Methode³⁾ eine konzentrierte, kalte Cyankaliumlösung (1 Mol.) zu mit etwas Wasser bedecktem Brom (1 Mol.) unter guter Kühlung bis zum Verschwinden der Bromfarbe langsam zutropfen und destilliert aus dem zum Schluß resultierenden Krystallbrei, — nach Scholl vermutlich eine Doppelverbindung von Bromkalium und Bromcyan —, letzteres auf dem Wasserbade ab. Durch das vorsichtige Zutropfen der Cyankaliumlösung zum Brom wird die Bildung von die Ausbeute stark beeinträchtigenden azulmartigen Massen vermieden, die bei der Einwirkung überschüssigen Cyankaliums auf das gebildete Bromcyan entstehen.

Da das Bromcyan in der letzten Zeit besonders dank der bequemeren Zugänglichkeit mit Hilfe des geschilderten Verfahrens vielfach zu verschiedenen Umsetzungen angewandt wurde, dürfte eine weitere Vereinfachung desselben nicht unwillkommen sein.

Die Isolierung des Bromcyans aus dem zum Schluß resultierenden Krystallbrei durch Destillation ist bei seinen fürchterlichen Eigenschaften eine recht unangenehme Operation, um so mehr, als infolge des nahe bei einander liegenden, verhältnismäßig niedrigen Siede- und Erstarrungspunktes beständig die Gefahr einer Verstopfung des Destillierapparates droht. Es hat sich nun gezeigt, daß man für die Fälle, wo man das Bromcyan nicht in Substanz darstellen, sondern direkt weiter verarbeiten will, diese Unbequemlichkeit vollkommen umgehen kann, da sich das Bromcyan aus dem zum Schlusse resultierenden Krystallbrei mit größter Leichtigkeit gänzlich ansäthern läßt. Es ist auch gar nicht nötig, mit stark konzentrierten Lösungen zu arbeiten.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 250 [1908].

²⁾ Vergl. Fußnote in der folgenden Mitteilung.

³⁾ Diese Berichte **29**, 1822 [1896].