

Hauck, Dipl.-Ing., Ludwig, Chemisches Institut, Karlsruhe (durch C. Engler und Routala, Dr. Oskar, Kornblumenstr. 6, H. Staudinger).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1905—1908. Heft 10. Braunschweig 1910.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, begründet von F. B. Ahrens, herausgegeben von W. Herz. Bd. XV, Heft 8/12., P. Walden: Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. Stuttgart 1910.
844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Lieferung 3. Hamburg und Leipzig 1910.
849. Medicus, L., Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 14. und 15. Auflage. Tübingen 1910.
994. Scheffler, W., Einrichtung von Fabriklaboratorien. Hannover 1910.
1969. Heiduschka, A. und Pfizenmaier, K., Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette. München 1910.

Der Vorsitzende:

H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:

A. Bannow.

Mitteilungen.

359. A. O. Vournasos: Synthese des Arsenwasserstoffs aus seinen Elementen.

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Die Synthese des Arsenwasserstoffes aus seinen Elementen konnte bisher auf den Wegen, die man sonst für die Synthese der Wasserstoffverbindungen der Metalloide anwendet, noch nicht durchgeführt werden.

Unter Benutzung einer speziellen Reaktion, die ich bereits früher¹⁾ zur Darstellung des gasförmigen Phosphorwasserstoffes, ausgehend von seinen Bestandteilen, angewandt hatte, ist es mir nun gelungen, auch

¹⁾ Vournasos, Compt. rend. 150, 465 [1910].

den Arsenwasserstoff aus seinen Elementen zum ersten Male darzustellen.

Ich habe nämlich beobachtet, daß der Wasserstoff, wenn er auf trockenem Wege entsteht, in statu nascendi in hohem Grade das Vermögen besitzt, sich mit einigen Metalloiden, die anwesend sind, zu verbinden, und zwar mit um so größerer Leichtigkeit, je stabiler das betreffende Hydroderivat bei der Versuchstemperatur ist. Für diesen Zweck, zur Darstellung von Wasserstoff in statu nascendi auf trockenem Wege, habe ich Salze der Ameisensäure mit einwertigen Metallen benutzt, die beim Erhitzen Wasserstoff abgeben.

Es eignen sich hierzu das Kaliumformiat und noch besser das Natriumformiat; denn das erstere ist leicht zerfließlich, ein Umstand, der natürlich schädlich für die Reaktion ist; auch das Natriumsalz muß im Zustande größter Trockenheit verwandt werden. Um diesen zu erreichen, habe ich die durch Sättigen von Ameisensäure mit wasserfreier Soda erhaltenen monoklinen Krystalle zuerst längere Zeit bei 120° getrocknet und dann die Temperatur bis auf 210° gesteigert und eine Viertelstunde auf dieser Höhe gehalten. Das Salz schmilzt hierbei. Nach dem Erkalten erhält man eine krystallinische Masse, die als vollkommen wasserfrei angesehen werden kann. Wenn man diese Masse auf über 210° erhitzt, so zersetzt sich das Natriumformiat und zwar vollständig bei 400°. Diese Zersetzung vollzieht sich bekanntermaßen nach folgender Gleichung:

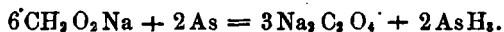


Der sich hierbei entwickelnde trockne Wasserstoff verbindet sich unmittelbar mit metallischem Arsen. Ich ließ zu diesem Zwecke Arsendämpfe bei 460° auf eine kleine Menge Natriumformiat einwirken, die sich in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase befand und in einem Verbrennungsofen auf eine Temperatur erhitzt wurde, die unter dem Zersetzungspunkt des Formiats lag. So wird die vollständige Zersetzung durch die Wärme der Arsendämpfe bewirkt. Das Reaktionsprodukt, das man am Ende des Rohres erhält, ist ein Gemisch von Arsenwasserstoff mit freiem Wasserstoff. Dieser letztere rührt teilweise von dem im Überschuß vorhandenen und sich zersetzenden ameisen-sauren Natrium her, und teilweise verdankt er seine Entstehung der Zersetzung schon gebildeten Arsenwasserstoffs bei der Versuchstemperatur. Der Arsenwasserstoff beginnt nämlich bereits von 230° an sich zu zersetzen, aber der Zerfall wird erst bei Rotglut vollständig. Darum ist auch die Zusammensetzung des Gasgemisches nie konstant, und durch die Analyse kann man stets wechselnde Mengen von Arsenwasserstoff feststellen, den man durch eine

Lösung von Kupfersulfat absorbieren lassen kann. Die erfolgte teilweise Zersetzung des Arsenwasserstoffs gibt sich durch das Auftreten eines braunen spiegelnden Ringes an den weniger erhitzten Teilen des Rohres kund.

Der Versuch kann leichter angestellt werden, indem man ein inniges Gemenge von 3 Teilen Arsenpulver mit 8 Teilen trocknen Natriumformiates erhitzt. Das Gemisch wird in einen kleinen, mit einem durchbohrten Korkpfropfen verschlossenen Kolben gebracht; durch den Pfropfen geht ein Glasrohr, das mit zwei oder mehreren mit Wasser gefüllten Waschflaschen verbunden ist. Man erhitzt das Gemisch schnell auf 400° und beobachtet hierbei eine starke Gasentwicklung; das Gas besteht wieder aus Arsenwasserstoff und Wasserstoff, letzterer hauptsächlich bei Beginn der Reaktion sehr überwiegend. In den Waschflaschen wird das Gasgemisch von mitgerissenen Teilen freien Arsens und ameisen-sauren Natriums befreit. Nachher kann man in ihm den Arsenwasserstoff mit allen seinen typischen Reaktionen nachweisen. Er reduziert Silber- und Kupfersalze, brennt mit weißer Flamme und liefert im Marshschen Rohr den bekannten Arsenspiegel. Beim Ersticken der Flamme erhält man den bekannten braunschwarzen Arsenfleck, in dem das Arsen mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen werden kann.

Die Reaktion, nach der der Arsenwasserstoff so aus den Elementen dargestellt werden kann, läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das bei diesem Verfahren erhaltene Gemisch wurde der Analyse unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde ein bestimmtes Volumen in einer Glocke über Quecksilber aufgefangen und darin der Arsenwasserstoff durch heißes Zinn zersetzt. Diese Zersetzung ruft eine Volumenvergrößerung hervor, aus welcher man einen Schluß auf die Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffs ziehen kann. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich aber die Messung des Volumenzuwachses nicht, sie erfolgte vielmehr durch gravimetrische Bestimmung des an das Zinn gebundenen Arsens.

Das Arsenszinn wird sorgfältig gesammelt und in der Glocke selbst mit Salpetersäure behandelt, die man tropfenweise hineingibt, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Die klare Flüssigkeit wird alsdann auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; den so erhaltenen weißen Rückstand bringt man in ein Kugelrohr, durch das man einen Strom von Schwefelwasserstoff gehen läßt, indem man zuerst wenig, später bis zur beginnenden Rotglut erhitzt; hierbei entstehen aus den Oxyden des Arsens und Zinns die Schwefelverbindungen, von denen

die erstere sich verflüchtigt und am Ende des Rohrs in einem Kolben mit Ammoniakwasser aufgelöst wird. Zum Schluß der Operation schneidet man den letzten Teil des Rohrs, in welchem sich ein Teil des Schwefelarsens abgesetzt hat, ab, wäscht dies Stück mit Ammoniak und vereinigt die beiden ammoniakalischen Flüssigkeiten.

Aus ihnen fällt man das Schwefelarsen mit Salzsäure; dann oxydiert man mit Königswasser und führt in Ammonium-Magnesium-Arseniat über, das gewogen wird. Man erhält so die Menge des freien Arsens, das sich durch Zersetzung von Arsenwasserstoff gebildet hat und leitet daraus die Menge des Arsenwasserstoffs ab, indem man beachtet, daß ein halbes Volumen oder ein Atom Arsendampf 2 Volumen Arsenwasserstoff entspricht.

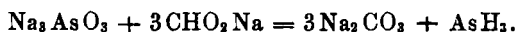
Eine Reihe analoger Versuche ergab, wie oben angedeutet, daß das Verhältnis zwischen Arsenwasserstoff und Wasserstoff stark schwankt. Wenn man Arsen im Überschuß verwendet und sich bei dem Versuch möglichst nahe bei 400° hält, so kommt man zu einer relativ guten Ausbeute, nämlich 12—17 Vol.-Proz. an Arsenwasserstoff. Mit einer Steigerung der Temperatur wächst der Zerfall des Arsenwasserstoffs, und damit nimmt die Menge freien Wasserstoffs zu.

Die beschriebene Methode der Gewinnung von Arsenwasserstoff will ich nicht als Darstellungsmethode empfehlen, sie besitzt mehr theoretisches Interesse, doch ist sie auch als Vorlesungsversuch sehr zu empfehlen.

Wenn man bei diesen Versuchen die Zersetzungstemperatur des Natriumformiates wesentlich überschreitet, so vollzieht sich eine weitere Reaktion, die darin besteht, daß das zunächst entstandene Natriumoxalat weiter in Natriumcarbonat und Kohlenoxyd zerfällt. Dies verunreinigt natürlich die Reaktionsgase; darum habe ich mich bemüht, Bedingungen zu finden, die seine Entstehung möglichst verhindern. Ich verwende in diesem Falle statt des geschmolzenen Natriumformiates allein ein spezielles Formiat-Natriumhydroxyd-Gemisch oder auch ein gleichmolekulares Gemisch von Natriumformiat und Calciumhydroxyd. Dann fand ich weiter, daß es speziell für die experimentelle Darstellung des Arsenwasserstoffes vorteilhafter ist, nicht von freiem Arsen auszugehen, sondern von arsenigsaurem Natrium. Denn durch die Reduktionswirkung des Natriumformiates werden sowohl Arsenig- wie Arsensäure bis zum Arsenwasserstoff reduziert. Bei der ersteren ist die Reaktionsgleichung die folgende:



Ganz regelmäßig verläuft die Reaktion, wenn man vom orthoarsenigsäuren Natrium ausgeht, das nach Stavenhagen¹⁾ durch Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf fein gepulverte arsenige Säure erhalten wurde. Wenn man das so gewonnene, amorphe, weiße Pulver mit der gleichen Menge Natriumformiat erhitzt, so erhält man Arsenwasserstoff neben Natriumcarbonat:



Zur Darstellung von Arsenwasserstoff nach dieser Methode füllt man ein inniges Gemisch von je 150 g der beiden Komponenten in eine irdene Retorte, deren Tubus hermetisch verschlossen wird; das Abflußrohr wird mit zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flaschen verbunden und das Gas schließlich über Wasser aufgefangen. Die Reaktionstemperatur darf aus den mehrfach erwähnten Gründen 400° nicht übersteigen. Wenn man diesen Versuch unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln ausführt, so erhält man ein Gasgemisch, dessen Gehalt an Wasserstoff nicht mehr als 2—3 % beträgt und das für die üblichen Vorlesungsversuche genügend rein ist.

Das Reduktionsvermögen des Natriumformiat, das bei der Darstellung von Arsenwasserstoff so gute Dienste leistet, läßt sich jedoch nicht mit gleichem Erfolge bei Antimonverbindungen, die doch sonst den Arsenderivaten so ähnlich sind, verwenden, wenigstens nicht unter den gleichen Bedingungen. Wenn man Natriumformiat bei 400° auf Antimonoxyd einwirken läßt, so erhält man nur metallisches Antimon, dagegen keine Spur seiner Wasserstoffverbindung. Und als ich eine äquimolekulare Mischung von Natriumformiat und antimonigsaurem Natrium rasch bis auf 800° erhitzte, erhielt ich nur wenig Antimonwasserstoff neben sehr großen Mengen Wasserstoff.

Auch als ich ein Gemenge von Natriumformiat mit gepulvertem metallischem Antimon bis zur lebhaften Rotglut erhitzte, konnte ich die Bildung von Antimonwasserstoff deutlich feststellen; einen konstanten Gehalt der entweichenden Gase an diesem Produkt konnte man selbstverständlich nicht beobachten, da alles von der Versuchstemperatur und der Dauer der Operation abhängt. Doch ist die direkte Synthese von Antimonwasserstoff aus Antimon und naszierendem Wasserstoff auf trockenem Wege zweifellos durch diesen Versuch bewiesen.

Beim Arsen erstreckt sich die Reduktionswirkung des Alkaliformiat nicht nur auf das Element selbst und seine Sauerstoffderivate, sondern auch auf viele Verbindungen anorganischer und organischer Natur, selbst auf solche, die man bisher für nicht reduzierbar

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 1 [1895].

hielt. Darum habe ich mich der Reaktion für analytische und toxi-kologische Zwecke bedient und dabei gefunden, das in ihr der schärfste Nachweis von Arsen vorliegt.

Die Marshsche Probe ist eine der empfindlichsten der ganzen analytischen Chemie, wenn es sich um den Nachweis von Arsen in seinen Sauerstoffderivaten handelt. Aber wenn Schwefelarsenverbindungen vorliegen, kann man bei Anwendung des Marshschen Verfahrens keine Arsenflecken beobachten, da die Arsensulfide hierbei nicht reduziert werden. Darum darf man erstens bei der Marshschen Probe keine Arsensulfide nehmen, und zweitens muß man auch dafür Sorge tragen, daß sie sich nicht bei der Probe durch Schwefelwasserstoff bilden, der etwa aus anwesenden Säuren des Schwefels oder organischen Schwefelverbindungen durch Reduktion entstehen könnte. Auch die Anwesenheit von Salpetersäure kann bei der Marshschen Probe schädlich sein, denn sie gibt Veranlassung zur Bildung von festem Arsenwasserstoff, der sich als unlösliches Pulver absetzt und so dem analytischen Nachweis entzieht. Doch ich will hier nicht weiter auf all die Mängel des Verfahrens, die hauptsächlich beim Nachweis des Giftes in organischen Materialien auftreten und bei unachtsamem Arbeiten vorkommen können, hinweisen.

Bei meinem Verfahren treten nun alle diese Schwierigkeiten nicht auf; denn dabei werden nicht nur die Oxyde des Arsens, sondern auch seine Schwefelderivate und andere anorganische wie auch organische Verbindungen, z. B. fester Arsenwasserstoff, Schweinfurter Grün, arsenhaltiges Fuchsin usw. bis zu der Verbindung AsH_3 reduziert.

Arsentrisulfid beispielsweise wird durch Natriumformiat nach folgender Gleichung vollständig reduziert:



Wenn man hierfür 1 Gewichtsteil Arsentrisulfid und 5 Teile Natriumformiat nimmt, kann man im Rückstand keine Spur von Arsen mehr finden, während die entweichenden Gase neben Arsenwasserstoff Schwefelwasserstoff enthalten. Man erhitzt hier am besten bis zur Rotglut. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn man andere Schwefel-Arsenverbindungen, wie z. B. Salze der sulfoarsenigen Säure oder Sulfoarsensäure dieser Reaktion unterwirft.

Aus alledem geht hervor, daß das beschriebene Verfahren in analytischer Beziehung ein vollkommenes ist, und daß es stets gestattet, das Arsen zuverlässig nachzuweisen.

Wie oben erwähnt, tritt, wenn man die Temperatur über 400° steigert, ein neues Gas, Kohlenoxyd, auf, das sich durch Zersetzung von Natriumoxalat bildet. Da es gegen Arsenwasserstoff indifferent

ist, kann man seine Gegenwart nicht als schädlich ansehen, im Gegenteil, da es sich erst gegen Ende der Reaktion bildet, dient es zur Ausspülung des Apparates und nimmt in ihm noch vorhandene Reste von Arsenwasserstoff mit. Wenn man jedoch seine Bildung zu vermeiden wünscht, etwa für quantitative Versuche, so hat man nicht reines Natriumformiat zu verwenden, sondern ein äquimolekulares Gemisch mit Natriumhydroxyd. Zu diesem Zwecke löst man 100 Teile Formiat und 60 Teile Natriumhydroxyd in 500 Teilen Wasser und verdampft unter beständigem Rühren bis zur Trockne. Der Rückstand wird dann mindestens 2 Stunden bei 130° getrocknet. Man erhält so ein inniges Gemisch der Komponenten, mit dem sich sehr gut arbeiten läßt und das für alle Zwecke anwendbar ist. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasserstoff und Soda:



Die zu analysierende Substanz muß vorher einer Behandlung nach einer der schon bekannten Methoden unterworfen werden, entweder mittels Chlor oder nach dem Verfahren von Chittenden und Donalson mit Salpetersäure und Schwefelsäure¹⁾. Die hierbei entstehende Arsensäure muß dann wie gewöhnlich in die Schwefelverbindung verwandelt werden. Der hierzu nötige Schwefelwasserstoff muß natürlich ganz rein sein und die Materialien, die zu seiner Darstellung benutzt werden, müssen arsenfrei sein²⁾. Denn nach Otto und Lenz können Irrtümer in der gerichtlichen Chemie bei Verwendung nicht geprüfter Ausgangsmaterialien vorkommen. Zur Reinigung des Schwefelwasserstoffs sind verschiedene Verfahren empfohlen worden³⁾. Die benutzten Säuren müssen selbstverständlich auch vollkommen rein sein.

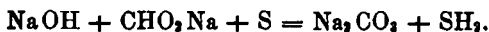
Wenn man die organischen Substanzen nach dem Verfahren von Chittenden und Donalson zerstört hat, so kann man direkt den Rückstand verwenden, selbst wenn er kohlehaltig ist, nur muß er gut getrocknet sein. Das Vorhandensein von Kohlenstoff hat nämlich keinen Einfluß auf meine Reaktion. Wenn man aber das arsenhaltige Oxydationsprodukt in eine Schwefelverbindung überführen will, so verwende man den nach meinem Verfahren hergestellten Schwefel-

¹⁾ Chem. News **43**, 21 [1881].

²⁾ Otto, diese Berichte **12**, 215 [1879]; **16**, 2947 [1883]; **17**, 377 [1884].

³⁾ Lenz, Ztschr. f. anal. Chem. **22**, 293 [1883]. Diese Berichte **17**, 209, 674 [1884]. von der Pfordten, diese Berichte **17**, 2897 [1884]. Jacobsen, diese Berichte **21**, 1999 [1888]. O. Brunn, Chem. Zentralbl. **1888**, 1376. Jacobsen, Ztschr. f. anal. Chem. **29**, 737 [1890].

wasserstoff, der vollständig rein nur für diesen Zweck äußerst brauchbar ist; man bereitet dazu eine innige Mischung, bestehend aus 10 Teilen des oben erwähnten Formiat-Natriumhydroxyd-Gemisches mit 3 Teilen Schwefelblumen, die vorher mit Ammoniak gewaschen wurden und arsenfrei sind. Dieses Gemisch reagiert bei 400° in folgender Weise:



Für die gerichtliche Untersuchung von Schwefelarsenverbindungen oder anderen unlöslichen verdächtigen Substanzen trocknet man sie gut und mengt sie mit mindestens dem 5-fachen des Hydrierungsgemisches. Das Ganze führt man in einen Glaskolben mit sehr kurzem Hals ein, der mit einem schwer schmelzbaren, umgebogenen und eng ausgezogenen Glasrohr verbunden ist. Beim Erhitzen des Kolbens bis zum Beginn der Zersetzung des Reduktionsgemisches beobachtet man die Bildung von Arsenwasserstoff, den man wie im Marshschen Verfahren oder nach anderen üblichen Methoden nachweisen kann.

Der hierbei im Kolben bleibende Rückstand enthält keine Spur Arsen mehr; man kann nach diesem Verfahren noch 0.001 mg Arsen mit Sicherheit nachweisen.

Bei der Untersuchung arsenhaltigen Urins, die im Marshschen Apparat Schwierigkeiten bereitet, macht man den Urin stark alkalisch, dampft bis zur Trockne ein und behandelt den Rückstand wie oben.

Die Untersuchung der verschiedenen Säuren des Handels ist ebenfalls einfach, man neutralisiert sie, verdampft usw. Anilinfarben und mit arsenhaltigen Farbstoffen gefärbte Gewebe können in der Eile direkt untersucht werden, da wie erwähnt organische Substanzen meine Reaktion nicht stören. Beim Nachweis von Arsen in Geweben irgend welcher Art, wie z. B. in den mit Schweinfurter Grün gefärbten Tapeten und Vorhängen, ist es zweckmäßig, das Arsen zuerst durch Destillation in Form des Chlorids zu isolieren und dieses in das Sulfid überzuführen; man kann jedoch auch die organische Materie mit Natriumnitrat nach einem der bekannten Verfahren verschmelzen. Die Teerfarben bedürfen keiner Vorbehandlung; sie müssen nur vor der Mischung fein pulverisiert sein.

Abgesehen davon, daß meine Reaktion zum Nachweis von Arsen sehr geeignet ist, ist sie auch als Diagnostikum sehr wohl anzuwenden, besonders zur Unterscheidung von Elementen der Arsenreihe, die sich in ihren chemischen Reaktionen ja sehr ähneln. Wie ich oben auseinandersetzte, wird zwar Antimonwasserstoff auch durch Erhitzen von Antimonverbindungen mit Formiaten erhalten, allein erst bei einer viel höheren Temperatur. Diese Reaktion ist auch bei den

Schwefelverbindungen des Antimons anwendbar; so erhält man beim Erhitzen äquimolekularer Gemenge von Antimontri- oder -pentasulfid mit Natriumformiat oder dem oben beschriebenen Hydrierungsgemisch unter völliger Reduktion der Verbindung Schwefelwasserstoff und freies Antimon. Wenn man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsenverbindungen hier die Temperatur auf 400° hält, gelingt es, Arsen von Antimon zu trennen, da nur das erste in Form seiner Wasserstoffverbindung flüchtig ist, während das zweite in metallischer Form zurückbleibt. Wenn man dagegen mit der Temperatur höher, bis zu 800° , geht, so wird auch das Antimon zum Antimonwasserstoff reduziert, selbst wenn es in Form des unlöslichen Schwefelderivates vorlag, was bekanntlich nach Marsh nicht möglich ist; zur Darstellung von Antimonwasserstoff ist diese Methode jedoch nicht zu empfehlen, da sich der Antimonwasserstoff bei der angegebenen Temperatur zu schnell wieder rückwärts zersetzt.

360. A. C. Vournasos: Direkte Synthese flüchtiger Wasserstoffverbindungen.

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Die glatte Hydrierung, welche das in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Verfahren ermöglicht, veranlaßte mich zu untersuchen, ob es nicht einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig sei. In der Tat ergab sich, daß nicht nur der Phosphor, das Arsen, Antimon und der Schwefel hierdurch in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt werden können, sondern daß auch andere Substanzen der gleichen Reaktion unterzogen werden können. Als Regel ergab sich hierbei, daß diejenigen Substanzen vor allem zu dieser Reaktion fähig sind, die flüchtig sind. Je weniger flüchtig eine Substanz ist, um so schwerer ist sie auch nach dem beschriebenen Verfahren zu reduzieren.

Besteht eine Verbindung aus zwei flüchtigen Komponenten, so tritt die Reduktion bei beiden gleichzeitig ein, und man erhält zwei Hydrüre: Die Sulfide des Phosphors, Arsens und Antimons, sowie die Phosphide des Arsens und Antimons liefern neben Schwefelwasserstoff die entsprechenden Wasserstoffderivate. Wenn dagegen nur die eine Komponente leicht flüchtig ist, so wird auch nur diese reduziert. Beispiele: Phosphide, Sulfide, Arsen- und Antimonderivate der Metalle, bei denen die Metalle in freier Form zurückbleiben. Auch eine große Zahl von Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivaten, hauptsächlich von