

**21. L. Dede und Th. Walther: Die Darstellung kolloider Elemente durch photochemische Zersetzung ihrer gasförmigen Hydride, I.: Die Darstellung des kolloiden Arsens.**

[Aus d. Staatl. Hess. Institut für Quellenforschung zu Bad Nauheim.]

(Eingegangen am 21. November 1924.)

Bei der Darstellung kolloider Lösungen des elementaren Arsens wird meist so verfahren, daß man Arsenverbindungen in Gegenwart eines Schutzkolloids mit starken Reduktionsmitteln behandelt<sup>1)</sup>. Diese Methoden haben den gemeinsamen Nachteil, daß die so erhaltenen Lösungen neben den Schutzkolloiden auch noch die Oxydationsprodukte der verwendeten Reduktionsmittel, die oft schwer entfernbar sind, enthalten.

Th. Svedberg<sup>2)</sup> hat durch Zerstäubung von Arsen mittels Hochspannungs-Lichtbogen unter Isobutylalkohol ein in der Durchsicht braunrotes, wenig haltbares Sol erhalten, das schon nach 15-stdg. Stehen vollkommen ausgeflockt war. Auch die durch Reduktion von Arsenverbindungen dargestellten Sole besitzen meist trotz der Schutzkolloide keine nennenswerte Haltbarkeit.

Nun läßt sich Arsen bekanntlich durch Zerlegung des gasförmigen Arsenwasserstoffs in sehr feiner Verteilung erhalten. Es war daher zu erwarten, daß, wenn der Zerfall des Arsenwasserstoffs unter Wasser erfolgt, das Arsen in kolloider Form gelöst bleiben würde. Eine solche Zerlegung ist aber am leichtesten durch intensive Bestrahlung mit kurzwelligem Licht zu erreichen. Dieser Weg schien uns auch aus zwei anderen Gründen aussichtsreich: Einmal hat Lottermoser<sup>3)</sup> die Bildung eines ätherischen Phosphorsols durch Belichtung einer Lösung von weißem Phosphor in Äther beobachtet, andererseits ist von ärztlicher Seite festgestellt, daß mit Arsenpräparaten subcutan behandelte Personen eine stark gesteigerte Empfindlichkeit gegen ultraviolette Bestrahlung aufweisen. Der Vorzug einer solchen Darstellungsmethode mußte vor allem in der großen Reinheit der zu erhaltenden Arsenlösung liegen.

Wir haben vor einiger Zeit diese Darstellung durchgeführt und sind namentlich in Bezug auf die Haltbarkeit der Lösungen zu ganz überraschenden Resultaten gekommen. Die Lösungen hatten bei großer Verdünnung in der Durchsicht eine gelbe, bei längerer Einwirkung eine rote bis braunrote und bei noch größerer Konzentration an Arsen eine blaue bis blauviolette Farbe. Von diesen neigten nur die blaue und blauviolette zur Ausflockung, während sowohl die rote wie die gelbe selbst in Gefäßen aus gewöhnlichem Glase gekocht werden konnten, ohne eine wahrnehmbare Veränderung zu erleiden. Auch bei monatelangem Stehen tritt keine Ausflockung, wohl aber eine Aufhellung infolge Oxydation des kolloiden Arsens zu Arsentríoxyd ein. Eine gelbe eingeschmolzene Lösung war nach 8 Monaten farblos geworden und zeigte keinen merklichen Tyndall-Effekt mehr; eine Ausflockung war nicht erfolgt, dagegen gab die mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierte Lösung mit Magnesiainmixtur einen Niederschlag von Magnesiumammoniumarsenat.

Auch gegen Zusätze von Elektrolyten waren die Lösungen sehr unempfindlich. Weder neutrale Salze (NaCl, CaCl<sub>2</sub>), noch freie Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder Natronlauge bewirkten in der Kälte eine Ausflockung. Die salzsaure Lösung schied beim Sieden tiefschwarzes, feinkörniges Arsen aus, während

<sup>1)</sup> z. B. D. R. P. 202 561.

<sup>2)</sup> B. 39, 1712 [1906].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 78, 367 [1908].

in alkalischer Lösung sehr bald Oxydation und damit Aufhellung eintrat. Die Elektrophorese zeigte, daß die Teilchen negativ geladen sind. Es erfolgte Aufhellung an der Kathode und schwarze Ausflockung an der Anode.

Um darüber Aufschluß zu erhalten, welcher Spektralbezirk am günstigsten wirkt, wiederholten wir unsere Versuche in gewöhnlichen, weißen, dünnwandigen Gläsern, die noch ziemlich viel Licht bis etwa 360  $\mu$  hindurchließen, dann in Jenaer Gläsern, deren optische Durchlässigkeit erheblich geringer war. Weiter benutzten wir anstatt der sonst verwendeten Quecksilberdampf-Quarzlampe eine sogenannte „Mebolit“-Lampe, eine Bogenlampe, bei der zur Erhöhung ihrer auch dann noch geringen ultravioletten Strahlung besonders imprägnierte Kohlen gebrannt wurden. Bei Verwendung der beiden Glassorten und der Quarzlampe erhielten wir selbst bei mehrstündigem Einwirken des Lichtes nur sehr geringe Ausbeuten. Vollkommen negativ war das Ergebnis bei Benutzung der Mebolit-Lampe. Das zeigt, daß bei der Bildung des kolloiden Arsens bzw. der Zersetzung des Arsenwasserstoffs in erster Linie die kurzwelligsten Strahlen wirksam sind.

Es galt nun noch die Frage zu prüfen, ob die kolloide Lösung tatsächlich elementares Arsen oder etwa den bei der Zersetzung von Metallarseniden mehrfach beobachteten festen Arsenwasserstoff enthält. Diese Frage glaube ich im ersten Sinne durch den Ausfall der folgenden Reaktionen beantworten zu können: Die Ausflockung aus der kolloiden Lösung ist körnig und tief schwarz, während der feste Arsenwasserstoff stets flockig und braun beobachtet worden ist. Der Niederschlag reduziert ammoniakalische Silberlösung nur sehr langsam. Die kolloide Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort zu blauer, kolloider Silberlösung, ebenso mit Kaliumcarbonat versetzte Goldchlorid-Lösung zu blauer, kolloider, wenig haltbarer Goldlösung. Mercurichlorid-Lösung wird in der Kälte nicht reduziert, wohl aber beim Kochen zu rein weißem Mercurichlorid. Ammoniakalische Cuprisulfat-Lösung und ebenso alkalische Bleiacetat-Lösung bleiben selbst beim Kochen mit der kolloiden Arsenlösung unverändert. Würde es sich um eine kolloide Lösung des festen Arsenwasserstoffs handeln, so dürfte wohl ziemlich sicher aus der Mercurichlorid-Lösung dunkles Arsenquecksilber abgeschieden werden, die Fällung war jedoch rein weiß. Auch in der alkalischen Kupferlösung müßte wohl Arsenkupfer gebildet werden.

Bei der Durchführung der Versuche wurde noch eine andere sehr interessante Reaktion beobachtet: Stets setzte sich im Verlaufe des Versuches oberhalb der wäßrigen Lösung und in den Glasröhren ein feiner gelber Beschlag an, der das Aussehen von Arsensulfid hatte, aber zu gering war, als daß man ihn hätte identifizieren können. Da wir bei der Bereitung des Arsenwasserstoffs sehr reine Reagenzien angewandt, den Arsenwasserstoff außerdem durch starke Kalilauge gewaschen hatten, hielten wir die Bildung von Schwefelarsen für sehr unwahrscheinlich; als wir dann aber größere Ausbeuten sammelten, zeigte sich, daß es doch Arsensulfid war. Diese Arsensulfid-Bildung war aber nur möglich, wenn dem Arsenwasserstoff Schwefelwasserstoff beigemischt war. Nun hatten wir, als wir unsere Versuche begannen, keine passenden schwarzen Schläuche erhalten können und daher rote verwendet, und wir konnten nachweisen, daß das zur Färbung dienende rote Antimon-sulfid die Schwefelquelle war.

Antimon-sulfid setzt sich mit Arsenwasserstoff infolge der größeren Affinität des Schwefels zum Arsen zu Arsensulfid und Antimonwasser-

stoff um. Letzterer ist nun bekanntlich sehr unbeständig, er zerfällt in Antimon und Wasserstoff, und dieser, im Augenblick des Entstehens aktiv, bildet mit dem vorhandenen feinverteilten Schwefel Schwefelwasserstoff.

Wir konnten diese unsere Vermutung dadurch bestätigen, daß wir über gefälltes und getrocknetes Antimonsulfid Arsenwasserstoff leiteten. Dabei entstand der vorerwähnte gelbe Beschlag in allen dahinterliegenden Glasteilen, das Antimonsulfid wurde grau; beim Auflösen in Salzsäure hinterblieben metallisches Antimon und Arsensulfid. Die Bedingungen dieser Reaktion sollen noch weiter untersucht werden.

Die Umsetzung des Arsenwasserstoffs mit Schwefelwasserstoff erfolgt im Dunkeln kaum, aber bereits die blauen und violetten Strahlen beschleunigen die Reaktion stark. Kolloides Arsen reagiert mit Schwefelwasserstoff nicht.

### Beschreibung der Versuche.

Der Arsenwasserstoff wurde aus reinem Arsenzink und reiner etwa 3-n. Salzsäure in einem kleinen Kippschen Apparat von 250 ccm Inhalt entwickelt. Um etwa mitgerissene Säure zu entfernen, wurde der Arsenwasserstoff in einer mit 30-proz. Kalilauge und Glasperlen gefüllten Waschflasche gewaschen, trotzdem dadurch eine teilweise Zersetzung des Arsenwasserstoffs herbeigeführt wurde. Später, als sich die sehr geringe Empfindlichkeit des kolloiden Arsens gegen Elektrolyte herausstellte, wurde nur noch mit Wasser gewaschen.

Den so gereinigten, mit Wasserstoff vermischten Arsenwasserstoff ließen wir in zwei hintereinander geschalteten Reagenszylindern aus klarem Quarzglas langsam durch ein sehr reines destilliertes Wasser perlen, während wir die Reagenszylinder intensiv mit Quecksilberdampflicht belichteten. Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe von etwa 1500 HK Stärke in einer Entfernung von 20 cm.

Um von dem überschüssigen Arsenwasserstoff nicht belästigt zu werden, leiteten wir ihn nach nochmaligem Zwischenschalten einer Waschflasche mit Wasser durch ein Lungesches Zehnkugelrohr, das mit Bromsalzsäure beschickt war, wodurch jede Spur von Arsenwasserstoff zurückgehalten wurde. Bei dieser Anordnung ist die Darstellung absolut gefahrlos und eignet sich daher auch zu einem Vorlesungsversuch.

Während der Belichtung wurde nun Folgendes beobachtet:

Nach 10 Min. hatte sich in beiden Reagenszylindern eine klare gelbliche Lösung gebildet, die bereits einen starken Tyndall-Effekt zeigte. Nach weiteren 15 Min. war die Lösung in der Durchsicht rot, in der Aufsicht dunkelbraun geworden, aber völlig klar geblieben. Die Farbe vertiefte sich bei weiterer Einwirkung des Lichtes, so daß nach etwas über einer Stunde die Lösung blau bis blauviolett geworden war. Dabei hatte sich oberhalb des Wasserspiegels schwarzes Arsen an die Wand des Quarzglases gesetzt. Es ist zweckmäßig, den nicht mit Wasser gefüllten Teil der Reagenszylinder mit schwarzem Papier abzudecken.

Von diesen Lösungen war die blaue bereits nahe am Ausflocken und demgemäß nur noch kurze Zeit haltbar; sie war schon nach 24 Stdn. zum größten Teile ausgeflockt. Von der roten und der gelben Lösung wurden Anteile in Glasröhren eingeschmolzen. Diese Proben waren nach Monaten noch völlig klar, nur infolge der Oxydation des Arsens heller geworden.

Je 10 ccm der roten Lösung wurden mit etwa 1 g Natriumchlorid und Calciumchlorid versetzt; die Lösungen waren nach 48 Stdn. noch unverändert. Ebenso haben 2 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 nach 24 Stdn. keine

sichtbare Veränderung hervorgerufen. 5 ccm 2-n. Natronlauge haben nach 2 Tagen bereits eine merkliche Aufhellung, aber keine Fällung bewirkt. Wurde dagegen die rote Lösung mit 2 ccm Salzsäure gekocht, so flockte sie feinkörnig und tiefschwarz unter gleichzeitiger Entfärbung aus.

Die an mehreren Präparaten ausgeführte analytische Bestimmung des Arsengehaltes ergab bei den blauen Lösungen im Mittel 0.37%, bei den roten 0.22% und in einer gelben 0.09% Arsen. Die Lösungen wurden nach Zusatz reiner Natronlauge mit Wasserstoffsperoxyd aufgekocht und das Arsen als  $Mg_2As_2O_7$  bestimmt.

Bei Versuchen mit gläsernen Reagenszylindern wurde die gleiche Anordnung benutzt. Hier zeigte sich die erste Gelbfärbung und das Auftreten des Tyndall-Effektes erst nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stdn.; nach 2 Stdn. waren die Lösungen noch gelb gefärbt. Bei Benutzung der „Mebolit“-Lampe erhielten wir auch in Quarzgläsern in 2 Stdn. nur eine geringe Gelbfärbung.

Die Versuche sollen mit anderen gasförmigen Hydriden und auch noch unter Abänderung der Versuchsanordnung fortgesetzt werden.

Bad Nauheim, den 17. November 1924.

## 22. Heinrich Wieland: Über die chemische Natur der Hopfenharz-Säuren (L). (In Gemeinschaft mit Walter Schneider und Erwin Martz.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.],

(Eingegangen am 22. November 1924.)

Über die Bestandteile des Hopfenharzes ist schon sehr eingehend gearbeitet worden. Namentlich C. J. Lintner und seine Schule haben sich ausführlich mit diesen Naturstoffen beschäftigt, und eine ausgezeichnete Untersuchung von W. Wöllmer<sup>1)</sup> aus dem Jahr 1916 hat unsere Kenntnis über den wichtigsten Bestandteil des Hopfenharzes, das Humulon, erheblich gefördert. Das Interesse des Freiburger Laboratoriums für diese Substanzen wurde geweckt durch die Erwartung, daß in ihnen vielleicht Beziehungen zu der wichtigen Gruppe der Sterine und Gallensäuren aufgedeckt werden könnten, und aus diesem Grunde ist vor etwa zwei Jahren die Bearbeitung des Gebietes aufgenommen worden. Die vermuteten Beziehungen bestehen nun zwar nicht, aber die Beschäftigung mit den genannten Stoffen bietet so viel Eigenartiges und Reizvolles, daß die begonnene Untersuchung mit dem Ziel der Konstitutionsaufklärung fortgesetzt wurde. Dieses Ziel ist noch nicht erreicht. Wir wollen aber einen Teil der gewonnenen Ergebnisse dennoch schon jetzt bekannt geben, weil von mehreren Seiten zur Zeit über das gleiche Thema gearbeitet wird. Die zwei hauptsächlichsten Bitterstoffe, die man aus dem Harz der Hopfendolde in kristallisierter Form isoliert hat, sind die  $\alpha$ -Hopfenbittersäure oder das Humulon,  $C_{21}H_{30}O_6$ , und die entsprechende  $\beta$ -Säure, das Lupulon,  $C_{25}H_{36}O_4$ . Über unsere Methodik zur Trennung und Reindarstellung der beiden Säuren werden wir später berichten. In der Beschreibung ihrer Eigenschaften stimmen wir mit Wöllmer im wesentlichen überein.

Humulon ist eine schwache Säure, die sich gegen Alkalien einbasisch titriert; mit Schwermetallen aber sekundäre Salze bildet. Ihre rote Eisen-

<sup>1)</sup> B. 49, 780 [1916].