

Wir bemühten uns, unter den gleichen Bedingungen das Zink aus seinem frisch gefällten Oxyd zu verdrängen; zu diesem Zweck unterwarfen wir in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd der Einwirkung des gepreßten Wasserstoffs. Jedoch konnten wir trotz mehrtägigen Erhitzens auf hohe Temperaturen (bis zu 380–390°) auch nicht Spuren einer Metall-Verdrängung beobachten.

Calciumnitrat.

Aus Calciumnitrat-Lösungen wurde bei 300° und noch höheren Temperaturen Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in Form durchsichtiger, sechsseitiger Täfelchen erhalten.

Leningrad, den 20. Mai 1929.

21. W. Ipatiew: Verdrängung der Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter hohen Temperaturen und Drucken. W. Ipatiew, G. Rasuwajew und W. Malinowski: Verdrängung des Arsens aus seinen Salzen durch Wasserstoff.

(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

In der Arbeit von W. Ipatiew und W. Nikolajew¹⁾ über die Verdrängung von Phosphor, Antimon und Arsen aus den Lösungen ihrer Salze durch hohen Wasserstoff-Druck sind nur sehr wenige Angaben über das Arsen enthalten, und diese haben nur orientierenden Charakter. Es sind dort die Reaktionen der Verdrängung des Arsens aus Kupferarseniat und Eisen(III)-arseniat durch Wasserstoff angeführt; ferner ist sehr kurz die Einwirkung des Wassers auf Arsen bei hoher Temperatur (340°) unter Wasserstoff-Druck beschrieben. Bei dieser Reaktion wurde die Bildung einer sehr geringen Menge (bis zu 5%) Arsensäure, sowie von Arsenwasserstoff in den Reaktionsgasen festgestellt. Die Einwirkung des Wassers auf Arsen in einer Wasserstoff-Atmosphäre, aber unter gewöhnlichem Druck, hatte vorher Cooke²⁾ untersucht, der gleichfalls fand, daß Arsen, besonders das krystallinische, fast unverändert bleibt, und nur ein geringer Teil zu arseniger Säure (nicht zu Arsensäure, wie in obengenannter Arbeit beschrieben wurde) oxydiert wird; Arsenwasserstoff wurde von ihm nicht beobachtet. Der Ersatz des Wassers durch Natronlauge bleibt auf die Arsen-Oxydation fast ohne Einfluß.

Die Oxydation des Arsens durch Wasser und Natronlauge wurde jetzt einer genaueren Untersuchung unterzogen. Die Versuche wurden im W. Ipatiewschen Hochdruck-Apparat ausgeführt. Die Einwirkung des Wassers auf das Arsen erwies sich tatsächlich als sehr schwach; beim Erhitzen auf 350° wurden nicht mehr als 7% arsenige Säure erhalten, Arsenwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

Bedeutend energischer verläuft die Oxydation des Arsens in Gegenwart von Alkali: es bildet sich in großer Menge arsenige Säure, sowie in geringer Menge Arsensäure. Die Erhöhung der Alkali-Konzentration begünstigt die

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 698 [1926].

²⁾ Proceed. chem. Soc. London 19, 243 [1903].

Oxydation, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, wie aus Diagramm 1 zu ersehen ist. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration sinkt die Menge des oxydierten Arsens wesentlich.

Eine genaue Untersuchung der Reaktion führte zu interessanten Ergebnissen. Diagramm 2 zeigt den Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsverlauf: die Reaktion beginnt bei 200° und steigt rasch mit der Temperatur bis 350°; bei weiterer Erhöhung der Temperatur fällt sie scharf.

Es gelingt nicht, das gesamte Arsen zu oxydieren, auch wenn man die Reaktion beim Temperatur-Optimum, d. h. bei 350°, durchführt. Die Menge der entstehenden Säuren wächst anfangs rasch, um nach Erreichung einer gewissen Grenze auch bei dauernder Fortsetzung des Versuches konstant zu bleiben (s. Diagramm 3).

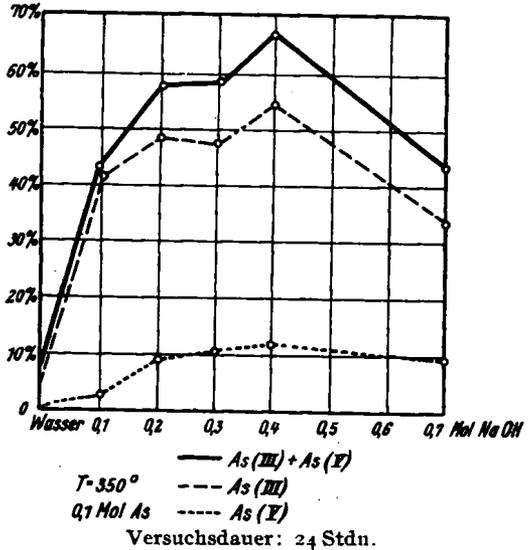


Diagramm 1.

Das gesamte Arsen quantitativ zu oxydieren, ist also weder durch Erhöhung der Temperatur, noch durch Verlängerung der Versuchsdauer mög-

lich. Diese Tatsache wird erklärlich bei der Annahme, daß diese Reaktion umkehrbar ist: $2As + 3H_2O \rightleftharpoons As_2O_3 + 3H_2$.

Der bei der Reaktion freiwerdende Wasserstoff muß das Arsen aus dem sich bildenden Natriumarsenit verdrängen.

Zur Kontrolle der hier ausgesprochenen Annahme wurden Versuche in zwei Richtungen durchgeführt: 1. wurde der Einfluß des Wasserstoffs auf die Arsen-Oxydation untersucht, und 2. wurden Versuche über die Verdrängung des Arsens aus Natriumarseniat durch Wasserstoff ausgeführt.

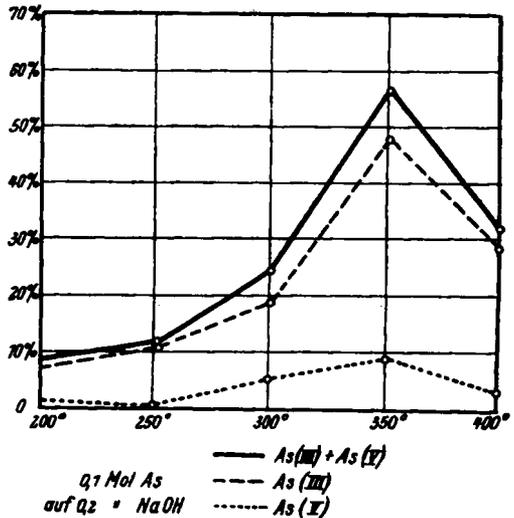
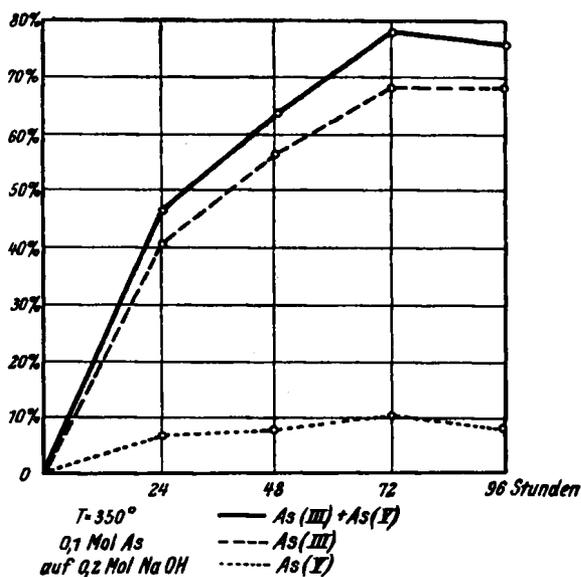


Diagramm 2.

Die Reaktion verläuft infolge des freiwerdenden Wasserstoffs nicht bis zum Ende; wird dieser aber abgeleitet, so muß die Oxydation vollständig sein. Wird der Apparat dagegen schon vor dem Versuch mit Wasserstoff vollgepumpt, so muß die Menge des oxydierten Arsens stark sinken. Das wird durch das Experiment auch bestätigt. Als der Wasserstoff von Zeit zu Zeit



aus dem Apparat herausgelassen wurde, gelang es, das Arsen praktisch quantitativ zu oxydieren. Wurde der Apparat vor dem Versuch mit Wasserstoff bis zu 30 Atm. vollgepumpt, so sank die Menge des oxydierten Arsens auf 15%, während sie unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne vorherigen Wasserstoff-Druck, 58% betrug.

Die Arsen-Verdrängung durch Wasserstoff wurde an Natriumarseniat-Lösungen untersucht. Die Reaktion beginnt bei 300° und nimmt mit steigender Temperatur stark zu. So erreicht die Menge des verdrängten Arsens, die unter dem Anfangsdruck von 25 Atm. bei 300° 15% ausmacht, bei 350° 77%. Das Arsen scheidet sich in der Form von großen, vorzüglich ausgebildeten Krystallen aus. Von sehr großem Einfluß auf die Reduktion ist der Anfangsdruck des Wasserstoffs (s. Diagramm 4).

Wird die Reaktion bei 350° 24 Stdn. fortgesetzt, so beginnt die Ausscheidung einigermaßen bedeutender Arsen-Mengen erst mit 15 Atm. Anfangsdruck. Unter geringeren Drucken findet nur Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure statt.

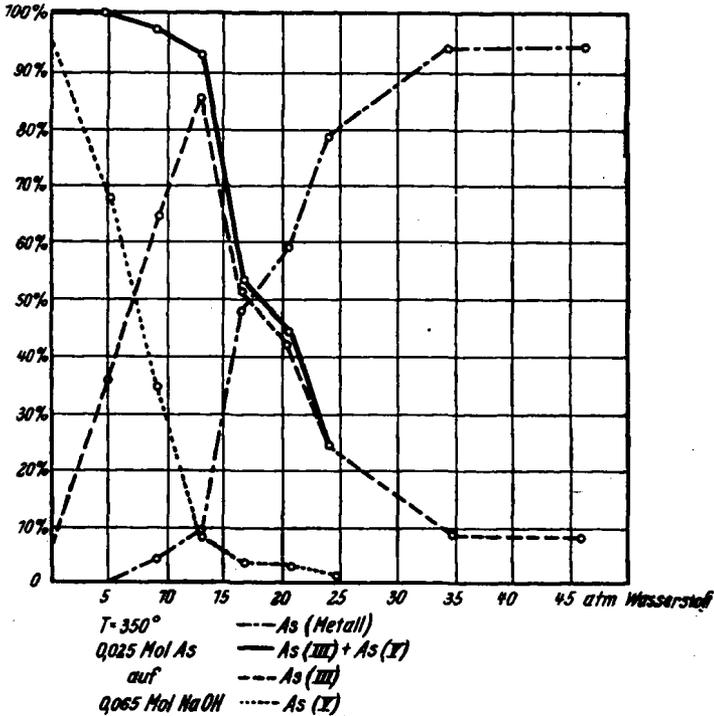
Die Wirkung der Druck-Steigerung kommt nur bis 40 Atm. sehr stark zum Ausdruck, weitere Druck-Steigerung bleibt auf die Menge des ausgeschiedenen Arsens ohne Einfluß.

Eine noch genauere Untersuchung der Reaktion wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

I. Oxydation des Arsens.

Das eingewogene metallische Arsen wurde zusammen mit 100 ccm Flüssigkeit in einen 330 ccm fassenden Hochdruck-Apparat eingeführt.



Versuchsdauer: 24 Stdn.

Diagramm 4.

Das Arsen wurde in einem Porzellanmörser zerkleinert und dann durchgeseibt. Für die einzelnen Versuche wurde Arsen von verschiedenem Zerkleinerungsgrad verwendet. Die Größengrenze der einzelnen Teilchen wird weiter unten von Fall zu Fall erwähnt. Die nach Beendigung des Versuches im Hochdruck-Apparat befindliche Flüssigkeit wurde in ein Becherglas gegossen und das Innere des Apparates sorgfältig mit 350 ccm Wasser nachgespült.

In den Fällen, wo das Arsen in den Hochdruck-Apparat mit Wasser eingefüllt war, wurde zum Ausspülen des Apparates 2-n. Natronlauge verwendet, da die Löslichkeit von As_2O_3 in Wasser gering ist. Die Natriumsalze der Arsensäure und der arsenigen Säure enthaltende Lösung wurde aus dem Becherglas in einen 500-ccm-Meßkolben umgefüllt. Da die Flüssigkeit suspendierte Teilchen und einen geringen Niederschlag (metallisches, nicht in Reaktion getretenes Arsen, sowie geringe Mengen Eisen und seiner Oxyde) enthielt, so wurde sie von diesen festen Beimengungen abfiltriert.

Die quantitative Bestimmung der Arsensäure und der arsenigen Säure wurde nach dem etwas modifizierten Verfahren von Robertson³⁾, das er zur Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen empfiehlt, ausgeführt. Die arsenige Säure wurde durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung bestimmt. Zur Bestimmung der Arsensäure wurde folgendermaßen verfahren: Die mittels einer Pipette abgemessene Lösung wurde mit 3–5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und etwa 1 g Kaliumjodid zugegeben. Die Arsensäure wurde dabei zur arsenigen Säure reduziert; das freiwerdende Jod wurde durch Kochen entfernt, die letzten Reste wurden durch Zusatz von 1–2 Tropfen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur erkalteten Lösung gebunden. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Hilfe von Methylorange mit einer 25-proz. Sodalösung neutralisiert, 30–40 ccm einer gesättigten Natriumbicarbonat-Lösung zugefügt und mit Jod, wie oben, titriert. So wurde die Summe der arsenigen und der Arsensäure bestimmt. Die Differenz zwischen dieser Summe und der unmittelbar bestimmten Menge arseniger Säure ergab die Menge der Arsensäure.

A. Einfluß der Temperatur auf die Oxydation des metallischen Arsens durch Alkali: Zu jedem Versuch wurde eine Einwage von 0.1 Mol. Arsen auf 0.2 Mol. NaOH in 100 ccm verwendet. Die Größen-Höchstgrenze der einzelnen Arseneteilchen war 0.15 mm. Versuchsdauer 24 Stdn.

Tabelle I.

Temp.	Gas			As(III)	As(V)	As(III) + As(V)	Be- mer- kungen
	Ge- funden	Be- rechnet	Enddruck d. Wasser- stoffs				
200° ± 18°	—	301 ccm	1 Atm.	7.35 %	1.07 %	8.42 %	Mittel aus 2 Versuchen
230° ± 18°	—	374 ..	1 ..	10.78 %	0.22 %	11.0 %	
300° ± 12°	—	923 ..	3 ..	19.57 %	4.85 %	24.42 %	
350° ± 12°	1900 ccm	2147 ..	6.5 ..	48.72 %	9.11 %	57.83 %	
400° ± 12°	1150 ..	1152 ..	3.5 ..	28.94 %	3.22 %	32.16 %	Mittel aus 2 Versuchen

Die maximale Oxydation des Arsens wurde bei 350° beobachtet.

Die Bestimmung der Gasmenge war in den ersten beiden Versuchen schwierig, weil sie zu gering war. Bei 300° wurde die Gasmenge ebenfalls nicht bestimmt. AsH_3 wurde nicht beobachtet.

B. Einfluß der Erhitzungs-Dauer auf die Oxydation des metallischen Arsens durch Alkali: Zu jedem Versuch wurde eine Einwage von 0.1 Mol. Arsen auf 0.2 Mol. NaOH in 100 ccm verwendet. Die Größe der Arseneteilchen betrug höchstens 0.3 mm.

Das Maximum der Arsen-Oxydation tritt 72 Stdn. nach Beginn der Reaktion ein. In den folgenden 24 Stdn. machte die Oxydation keine weiteren Fortschritte. Der geringe Rückgang der Menge der arsenigen und der Arsensäure bei dem 96-stdg. Versuch erklärt sich durch die Unmöglichkeit, die Ofen-Temperatur konstant zu halten. AsH_3 wurde im Reaktionsgas nicht gefunden.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 43, 182 [1921].

Tabelle 2.

Versuchs- dauer	Temp.	Gas			As(III)	As(V)	As(III) + As(V)
		Ge- funden	Be- rechnet	Enddruck d. Wasserstoffs			
24 Stdn.	350° ± 20°	1600 ccm	1667 ccm	5 Atm.	39.59 %	6.00 %	45.59 %
48 „	350° ± 25°	2200 „	2310 „	7 „	56.35 %	7.44 %	63.79 %
72 „	350° ± 0°	2650 „	2824 „	8.5 „	67.70 %	9.80 %	77.50 %
96 „	350° ± 20°	2580 „	2710 „	8 „	68.60 %	7.24 %	75.84 %

Um den Einfluß des Grades der Arsen-Zerkleinerung auf die Oxydations-Geschwindigkeit zu klären, wurden Versuche angestellt, bei denen die Maximalgröße der Arsenteilchen 1 mm erreichte.

Tabelle 3.

Versuchs- dauer	Temp.	Gas			As(III)	As(V)	As(III) + As(V)	Be- mer- kungen
		Ge- funden	Be- rechnet	Enddruck d. Wasser- stoffs				
24 Stdn.	350° ± 20°	550 ccm	515 ccm	1.5 Atm.	11.59 %	2.28 %	13.87 %	
48 „	350° ± 12°	2400 „	2515 „	7.5 „	54.85 %	12.0 %	66.85 %	
96 „	350° ± 20°	2460 „	2674 „	8 „	67.61 %	7.18 %	74.79 %	

Mittel aus
3 Versuchen

Beim Vergleich der 2. und 3. Tabelle ergibt sich, daß der Grad der Arsen-Zerkleinerung die Oxydations-Geschwindigkeit hauptsächlich nur in den ersten 24 Reaktions-Stdn. beeinflußt; nach Verlauf von 48 Stdn. hängt die Menge des oxydierten Arsens von dem Zerkleinerungsgrad nicht mehr ab. AsH₃ wurde nicht gefunden.

C. Einfluß der Alkali-Konzentration auf die Oxydation des metallischen Arsens: Zu jedem Versuch wurde eine Einwage von 0.1 Mol. Arsen auf 100 ccm Flüssigkeit verwendet. Die Größe der Arsenteilchen betrug höchstens 0.15 mm. Versuchs-Dauer 24 Stdn.

Tabelle 4.

Alkali- menge in 100 ccm	Temp.	Gas			As(III)	As(V)	As(III) + As(V)
		Ge- funden	Be- rechnet	Enddruck d. Wasserstoffs			
0(Wasser	350° ± 12°	—	268 ccm	1 Atm.	6.89 %	0.64 %	7.53 %
0.1 Mol.	350° ± 10°	1450 ccm	1530 „	4.5 „	41.35 %	2.50 %	43.85 %
0.2 „	350° ± 10°	1900 „	2147 „	6.5 „	48.72 %	9.11 %	57.83 %
0.3 „	350° ± 10°	1980 „	2192 „	6.5 „	47.32 %	10.74 %	58.06 %
0.4 „	350° ± 20°	2400 „	2534 „	7.5 „	54.58 %	12.46 %	67.04 %
0.7 „	350° ± 10°	1800 „	1698 „	5 „	34.13 %	9.84 %	43.97 %

Beim Erhöhen der Alkalimenge von 0 auf 0.4 Mol. 100 ccm steigt die Menge des oxydierten Arsens und erreicht ihr Maximum beim Verwenden von 4-n. Natronlauge. Weitere Steigerung der Alkali-Konzentration beeinflußt den Reaktionsverlauf negativ. AsH₃ wurde nicht entdeckt.

D. Aus theoretischen Gründen wurde ein Versuch ausgeführt, in dessen Verlauf der bei der Reaktion freiwerdende Wasserstoff herausgelassen wurde. Außerdem wurden Versuche gemacht, bei denen vor Beginn des Erhitzens der Hochdruck-Apparat mit Wasserstoff bis zu 30 Atm. vollgepumpt worden war. Zu jedem Versuch wurde eine Einwage von 0.1 Mol. Arsen auf 0.2 Mol. NaOH in 100 ccm verwendet. Die Größe der Arsen-Teilchen betrug höchstens 0.15 mm.

Tabelle 5.

N ^o	Versuchsdauer	Temp.	Gas			As(III)	As(V)	As(III) +As(V)	Bemerkungen
			Ge-funden	Be-rechnet	Enddruck d. Wasser- stoffs				
1	24 Stdn.	350° ± 12°	1900 ccm	2147 ccm	6.5 Atm.	48.72%	9.11%	57.83%	
2	24 „	350° ± 12°	—	—	—	13.55%	1.38%	14.93%	Anfangsdruck d. Wasserstoffs: 30 Atm.
3	58 „	350° ± 12°	3500 „	3547 „	—	81.72%	13.75%	95.47%	Wasserstoff 2-mal herausgelassen
4	—	350° ± 20°	—	—	—	62.02%	8.62%	70.64%	Mittel aus Versuchen von 48 und 72 Stdn. Dauer*)

Ein Vergleich des 1. Versuches mit dem 2. und des 3. mit dem 4. läßt schließen, daß der im Hochdruck-Apparat befindliche Wasserstoff die Oxydation des metallischen Arsens durch Alkali ungünstig beeinflusst. AsH₃ wurde nicht gefunden.

II. Verdrängung des Arsens.

50 ccm einer alkalischen Arsensäure-Lösung wurden in einen 425 ccm fassenden Hochdruck-Apparat eingeführt. Vor Beginn eines jeden Versuches wurde der Apparat mit Wasserstoff vollgepumpt. Das Erhitzen wurde in einem elektrischen Ofen bewerkstelligt. Die nach dem Versuch vorhandene Lösung wurde, zusammen mit dem zum Abspülen des Apparates verbrauchten Wasser, auf ein Volumen von 500 ccm aufgefüllt und von den suspendierten und im Niederschlag befindlichen festen Substanzen abfiltriert.

In der Lösung wurden arsenige und Arsensäure nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt.

*) Die Größe der Arsen-Teilchen betrug bei diesem Versuch höchstens 0.3 mm, was bei einer Versuchs-Dauer von 48—72 Stdn. ohne Einfluß bleibt (vergl. Tabellen 2 und 3). Man kann annehmen, daß die Oxydation des Arsens zwischen 24 und 72 Stdn. mit der Zeit ungefähr proportional verläuft.

Der feste Rückstand bestand aus reinem, in schön ausgebildeten Kristallen abgetrenntem Arsen, nur bei einigen Versuchen waren geringe Mengen Eisen beigemischt.

Die Menge des in den Hochdruck-Apparat eingeführten Wasserstoffs wurde vor dem Versuch grob mit dem Manometer bestimmt, während das nach dem Versuch verbleibende Gas durch einen Gasmesser geleitet wurde. Der Anfangs- und der Enddruck des Wasserstoffs wurden genau berechnet auf Grund der Menge des verbleibenden Gases und des nach der Theorie in jedem einzelnen Falle zur Verdrängung des metallischen Arsens und zur Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure erforderlichen Wasserstoff-Volumens.

A. Abhängigkeit der Verdrängung des metallischen Arsens aus einer alkalischen Arsensäure-Lösung von dem Wasserstoff-Druck: Zu jedem Versuch wurden 50 ccm einer alkalischen, 0.025 Mol. Arsen und 0.065 Mol. NaOH enthaltenden Arsensäure-Lösung verwendet. Versuchs-Dauer 24 Stdn.

Tabelle 6.

Temp.	Gas			As(III)	As(V)	As(III) + As(V)	Menge des ver- drängten Arsens
	Anfangs- druck des Wasser- stoffs	Menge des zur Verdrängung des Arsens verbrauchten Wasserstoffs	Enddruck des Wasser- stoffs				
^{b)}	—	—	—	5.08 %	94.92 %	100 %	—
350° ± 10°	5 Atm.	153 ccm	4.8 Atm.	32.88 %	67.12 %	100 %	—
350° ± 5°	9 „	352 „	8 „	62.66 %	34.26 %	96.92 %	3.08 %
350° ± 10°	13 „	545 „	11.5 „	84.77 %	7.45 %	92.22 %	7.78 %
350° ± 10°	16.5 „	900 „	14 „	51.13 %	1.95 %	53.08 %	46.92 %
350° ± 6°	20.5 „	985 „	18 „	41.06 %	1.75 %	42.81 %	57.19 %
350° ± 5°	24 „	1164 „	21 „	22.30 %	0.04 %	22.34 %	77.66 %
350° ± 5°	34.5 „	1284 „	31 „	7.45 %	—	7.45 %	92.55 %
350° ± 10°	46 „	1292 „	43 „	6.78 %	—	6.78 %	93.22 %

Auf Grund der in dieser Tabelle enthaltenen Angaben kann man schließen, daß bei einem Anfangs-Wasserstoffdruck von etwa 25 Atm. die gesamte Arsensäure in arsenige Säure und metallisches Arsen übergeht, sowie daß bei einem Anfangs-Wasserstoffdruck von 34–46 Atm. die Verdrängungs-Reaktion aufhört. Bildung von AsH₃ wurde nicht beobachtet.

B. Einfluß der Temperatur auf die Verdrängung des metallischen Arsens aus alkalischen Arsensäure-Lösungen: Zu jedem Versuch wurden 50 ccm einer alkalischen, 0.025 Mol. As und 0.065 Mol. NaOH enthaltenden Arsensäure-Lösung verwendet. Vor Beginn eines jeden Versuches wurde der Hochdruck-Apparat mit Wasserstoff bis auf etwa 25 Atm. vollgepumpt. Versuchs-Dauer 24 Stdn.

^{b)} Zusammensetzung der Ausgangslösung der Arsensäure.

Tabelle 7.

Temp.	Gas			As(III)	As(V)	As(III) + As(V)	Menge des ver- drängten Arsens
	Anfangs- druck des Wasser- stoffs	Menge des zur Verdrängung des Arsens verbrauchten Wasserstoffs	Enddruck des Wasser- stoffs				
6)	—	—	—	5.08 %	94.92 %	100 %	—
200° ± 18°	28 Atm. 7)	78 ccm	28 Atm. 7)	19.27 %	80.73 %	100 %	—
300° ± 12°	26.5.,	646 „	25 „	84.36 %	0.67 %	85.03 %	14.97 %
350° ± 5°	24 „	1164 „	21 „	22.30 %	0.04 %	22.34 %	77.66 %

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Menge des aus der Arsensäure-Lösung verdrängten Arsens mit steigender Temperatur zunimmt. AsH₃ wurde nicht gefunden.

Leningrad, 30. Mai 1929.

22. W. Ipatiew, G. Rasuwajew und A. Ssisow: Synthese des [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins.

(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

In der bisher vorliegenden chemischen Literatur findet sich eine ausführliche Beschreibung nur eines einzigen ungesättigten Arsins, des [α -Chlor-vinyl]-dichlor-arsins und seiner Derivate. Die Einwirkung der Acetylen-Homologen auf Arsentrichlorid ist kurz erwähnt in einem deutschen Patent¹⁾, in dem von der Synthese der Arsine vom Typus R.CCl:CH.AsCl₂ die Rede ist; irgend welche individuellen Verbindungen werden dort nicht beschrieben. Etwas ausführlicher ist die Einwirkung von Phenyl-acetylen, C₆H₅.C : CH, auf AsCl₃ von Turner²⁾ bearbeitet worden, doch finden sich auch in dieser Arbeit gar keine Angaben über die physikalischen oder chemischen Eigenschaften des erhaltenen [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins und Bis- $[\alpha$ -chlor-styryl]-chlor-arsins, mit Ausnahme der Analyse, die sich jedoch auch nur auf das an As gebundene Chlor beschränkt.

Es war deshalb von Interesse, diese Verbindung in reinem Zustande zu isolieren und ihre Eigenschaften näher zu untersuchen. Die Versuche, die Verbindung unter den von Turner angegebenen Bedingungen synthetisch darzustellen, mißlingen: die als reines [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsin beschriebene Fraktion stellte keine individuelle Verbindung dar, sondern enthielt viel AsCl₃ und Phenyl-acetylen. Man konnte also im Zweifel sein, ob Turner reines [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsin in Händen gehabt hatte; diese Zweifel wurden noch dadurch bekräftigt, daß das erhaltene reine Arsin nicht unzersetzt destillierbar ist.

6) Zusammensetzung der Ausgangslösung der Arsensäure.

7) Der Anfangs- und der Enddruck des Wasserstoffs wurden bei diesem Versuch mittels des Manometers bestimmt.

1) Dtsch. Reichs-Pat. 296915 [1927]. 2) Journ. chem. Soc. London 127, 996 [1925].