

**45. Reinhard Nast: Über das Diarsin,  $As_2H_4$ \*)**

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]  
(Eingegangen am 10. Dezember 1947.)

Das aus einem gemischten Magnesium-Aluminium-arsenid mit verdünnten Säuren entwickelte Gas wurde im Hochvakuum fraktioniert. Dabei wurden geringe Mengen eines neuen flüchtigen Arsenwasserstoffs gewonnen, der als Diarsin,  $As_2H_4$ , charakterisiert werden konnte. Das Diarsin, die Grundsubstanz der Kakodyle, erwies sich in reinem Zustand als außerordentlich zersetzlich; es zerfällt oberhalb  $-100^\circ$  in Arsenwasserstoff,  $AsH_3$ , und einen roten festen Arsenwasserstoff  $(As_2H)_x$  und verhält sich somit formal analog dem Diphosphin. Die bisherigen Versuche machen es wahrscheinlich, daß der rote Arsenwasserstoff eine echte stöchiometrische Verbindung ist, die jedoch einen kleinen Teil des bei der Diarsin-Spaltung entbundenen  $AsH_3$  durch Adsorption hartnäckig zurückhält.

Eine vergleichende Betrachtung der bisher bekannt gewordenen flüchtigen Hydride zeigt, daß die Bildung mehrkerniger flüchtiger Wasserstoffverbindungen vorzugsweise auf die Elemente der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems beschränkt ist. Diese Tatsache wird durch die moderne Entwicklung der Hydridchemie — Isolierung des Digallans<sup>1)</sup>,  $(GaH_3)_2$ , und des nicht flüchtigen Polyaluans<sup>2)</sup>,  $(AlH_3)_x$ , — erneut unterstrichen.

Gegenüber der Mannigfaltigkeit der Entstehung der Borane, Kohlenwasserstoffe, Silane und Germane zeigen die Elemente der 5. Gruppe erheblich geringere Neigung zur Bildung mehrkerniger flüchtiger Hydride und bisher konnten nur das zweikernige Hydrazin und Diphosphin isoliert werden, wenn man von der Stickstoffwasserstoffsäure absieht.

Diese Verhältnisse kommen im Gang der Bildungsenthalpien zahlenmäßig zum Ausdruck: Von den einkernigen Hydriden der Stickstoffgruppe ist das dritte Glied,  $AsH_3$ , mit  $43.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , von den zweikernigen jedoch schon das erste Glied,  $N_2H_4$ , mit  $4.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  endotherm<sup>3)</sup>.

Die Bildungsenthalpie des Diphosphins,  $P_2H_4$ , das erst in neuerer Zeit eingehender untersucht wurde<sup>4)</sup>, ist zwar nicht bekannt, doch zeigt das allgemeinchemische Verhalten des flüssigen Phosphorwasserstoffs, daß dieser erheblich instabiler ist als das homologe Diamid. Somit war für das — bisher unbekannt — Diarsin,  $As_2H_4$ , eine noch wesentlich gesteigerte Zersetzlichkeit zu erwarten. Trotzdem konnten geringe Mengen dieses Stoffs isoliert und charakterisiert werden, wobei sich bemerkenswerte Analogien und Unterschiede gegenüber dem Diphosphin ergaben.

**Darstellung und Analyse des Diarsins.**

Eines der gebräuchlichsten Verfahren zur Darstellung flüchtiger Hydride besteht in der Zersetzung der „polaren“ Boride, Carbide, Nitride und dergl.

\*) Die Arbeit konnte aus zeitbedingten Gründen nicht in dem geplanten Umfang durchgeführt werden. Über ihre Fortführung wird zu gegebener Zeit berichtet werden; in der vorliegenden Form war sie bereits Ende 1943 fertiggestellt.

1) E. Wiberg u. Th. Johannsen, *Angew. Chem.* **55**, 38 [1942].

2) O. Stecher u. E. Wiberg, *B.* **75**, 2003 [1942].

3) Der Wert für  $AsH_3$  bezieht sich auf das gasförmige Hydrid, der für  $N_2H_4$  auf eine stark verd. wäßr. Lösung  $N_2H_4 \cdot aq$ .

4) P. Royen u. K. Hill, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.* **229**, 97 [1936].

mit verd. Mineralsäuren oder Wasser. Der Verlauf dieser Hydrolysereaktionen wird hierbei weitgehend durch die Konstitution der verwendeten Ausgangsstoffe bestimmt, wie M. v. Stackelberg<sup>5)</sup> für die Carbide eingehend gezeigt hat. Besonders die Verbindungen oder Legierungen des Magnesiums mit den Elementen der 3. 4. u. 5. Gruppe des periodischen Systems haben sich zur Darstellung der entsprechenden, auch mehrkernigen, Wasserstoffverbindungen als geeignet erwiesen.

Auf diesen Erfahrungen fußend wurde die Bildung des Diarsins aus einem gemischten Magnesium-Aluminium-arsenid versucht. Dieses System, im folgenden kurz als „Arsenid“ bezeichnet, reagiert stürmisch mit Wasser unter Entwicklung von Arsenwasserstoff, der in einer Stockschen Hochvakuumapparatur einer fraktionierten Destillation und Kondensation unterworfen wurde. Hierbei zeigte sich, daß das Gas, das überwiegend aus  $AsH_3$  besteht, sehr geringe Mengen einer flüchtigen Verbindung enthält, die sich bei  $-120^\circ$  im Hochvakuum ausfrieren läßt. Sie ist in reinem Zustand außerordentlich zersetzlich und gibt bereits zwischen  $-100^\circ$  und  $-95^\circ$  unter Abspaltung von  $AsH_3$  einen roten festen Arsenwasserstoff. Dieses rote Arsenhydrid wurde durch thermische Zersetzung im Hochvakuum bei etwa  $350^\circ$  analysiert und zeigte wechselnde Zusammensetzung gemäß der Formel  $(As_2H_{1.2-1.3})_x$ .

Eine Verhältnisanalyse des bei  $-120^\circ$  ausgefrorenen Diarsins wurde durch quantitative Analyse seiner Spaltprodukte durchgeführt, indem das beim Zerfall gebildete  $AsH_3$  volumetrisch gemessen und der gleichzeitig entstandene rote Arsenwasserstoff quantitativ auf Arsen und Wasserstoff analysiert wurde. Alle durchgeführten Analysen ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit ein Atomverhältnis von  $As:H = 1:2$  entsprechend der Zusammensetzung  $As_2H_4$ .

Die Ausbeute an Diarsin war außerordentlich gering und betrug bei der Zersetzung von 25 g Arsenid mit Wasser nur etwa 1 mg. Hierbei zeigte sich, daß die Ausbeute mit steigendem  $p_H$  stark absinkt und bei der Zersetzung des Arsenids mit Laugen fast Null ist. Die Reaktion von 25 g Arsenid mit überschüss. verd. Schwefelsäure liefert durchschnittlich etwa 3 mg Diarsin. Hierbei ist es sehr wesentlich, daß das Arsenid in überschüss. kalte Säure eingetragen wird. Im umgekehrten Verfahren — Auftropfen der Säure auf das Arsenid — gelingt die Isolierung des Diarsins nicht, da infolge der starken Reaktionswärme dessen vorzeitige Zersetzung erfolgt.

Zur Darstellung der Silane<sup>6)</sup> und Germane<sup>7)</sup> hat sich die ammonolytische Zersetzung der Silicide und Germanide mittels Ammoniumbromids in flüssigem Ammoniak als besonders ergiebig erwiesen. Dieses Verfahren ließ sich zur Darstellung des Diarsins nicht verwenden, da das Magnesium-Aluminium-arsenid im flüssigen Ammoniak gegenüber Ammoniumbromid gänzlich indifferent ist, im Gegensatz zum reinen Magnesiumarsenid, das hierbei in 25-proz. Ausbeute den Arsenwasserstoff  $AsH_3$  liefert<sup>8)</sup>.

<sup>5)</sup> Ztschr. physik. Chem. [B] 27, 53 [1934].

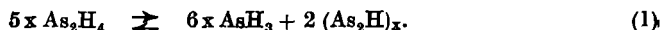
<sup>6)</sup> W. C. Johnson u. R. T. Hogness, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1252 [1934].

<sup>7)</sup> C. A. Kraus u. E. S. Carney, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 765 [1934].

<sup>8)</sup> W. C. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2065 [1937].

## Charakterisierung und Struktur des Diarsins.

Das Diarsin zeigt weitgehende Analogie zum flüssigen Phosphorwasserstoff (Diphosphin), die besonders in der bei  $-100^\circ$  einsetzenden Zersetzungsreaktion zum Ausdruck kommt. Diese beginnt zwar schon bei wesentlich tieferer Temperatur als beim Diphosphin, verläuft jedoch, wie quantitative Untersuchungen zeigten, in analoger Weise gemäß der Gleichung



Hierbei hemmt der freiwerdende Arsenwasserstoff den Zerfall des noch unzersetzen Diarsins, so daß zur Durchführung einer quantitativen Zersetzung das entbundene  $AsH_3$  immer wieder aus dem System entfernt werden muß. Außerdem scheint wie das Diphosphin<sup>4)</sup> auch das Diarsin im gasförmigen Zustand wesentlich beständiger zu sein als in fester oder flüssiger Form, und seine Zerfallsgeschwindigkeit durch die Beschaffenheit der Glasoberfläche und ähnliche Faktoren beeinflußt zu werden.

Infolge der außerordentlichen Zersetzlichkeit des reinen Diarsins waren Dampfdruckmessungen nicht durchführbar, jedoch zeigte sich, daß  $As_2H_4$  bei  $-92^\circ$  bereits eine merkliche Tension besitzt (schätzungsweise 0.05 mm) und sich bei dieser Temperatur im Gemisch mit  $AsH_3$  verflüchtigen läßt.

Der bei der Zersetzung des Diarsins nach Gleichung (1) entstehende rote feste Arsenwasserstoff ist rein formal ein Analogon zu dem festen Phosphorwasserstoff  $P_2H_6$ , der sich bekanntlich durch Selbstzersetzung des Diphosphins in analoger Weise bildet. Nach P. Royen<sup>4)</sup> ist dieser feste Phosphorwasserstoff kein echtes stöchiometrisch zusammengesetztes Hydrid, sondern ein undefiniertes Adsorbat von  $PH_3$  an eine amorphe Modifikation des gelben Phosphors. Wie schon erwähnt, besitzt auch der feste Arsenwasserstoff wechselnde Zusammensetzung entsprechend der Formel  $(As_2H_{1.2-1.3})_x$  und ist anscheinend von amorpher Beschaffenheit.

Trotz dieser Befunde erscheint es aber fraglich, ob die Anschauungen Royens ohne weiteres auf den festen Arsenwasserstoff zu übertragen sind, da in neuerer Zeit von L. Moser u. A. Brukl<sup>1)</sup> die Darstellung eines roten festen Arsenwasserstoffs beschrieben wurde, der die genaue stöchiometrische Zusammensetzung  $(As_2H)_x$  besitzt und offenbar mit dem bei der Zersetzung des Diarsins gebildeten roten Arsenhydrid identisch ist. Die genannten Autoren erhielten diese Verbindung, der sie die Formel  $(As_2H)_2$  erteilten, durch Oxydation von  $AsH_3$  mit Zinn(IV)-Salz in Form eines ziegelroten amorphen Pulvers, das beim Erhitzen unter Luftausschluß in Arsen,  $AsH_3$  und  $H_2$  zerfällt und somit die gleichen Eigenschaften zeigt wie der in dieser Arbeit beschriebene feste Arsenwasserstoff.

Für die Existenz einer echten Verbindung  $(As_2H)_x$  spricht auch die Tatsache, daß der Wasserstoffgehalt des bei der Diarsin-Spaltung gebildeten roten Arsenwasserstoffs stets größer ist als obiger Formel entspricht, während der Wasserstoffgehalt des festen Phosphorwasserstoffs meist unter dem der Zusammensetzung  $(P_2H)_6$  entsprechenden Wert liegt. Außerdem ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß das rote Arsenhydrid im Hochvakuum allmählich  $AsH_3$  abgibt und sich dabei dessen Zusammensetzung der Formel  $(As_2H)_x$  nähert (s.S. 277). Offenbar wird ein Teil des bei der Diarsin-Spaltung entstandenen  $AsH_3$  von dem gleichzeitig gebildeten  $(As_2H)_x$  durch Adsorption hartnäckig zurückgehalten, was bei der Analyse des roten Arsenhydrids in einem zu hohen Wasserstoffwert zum Ausdruck kommt. Im Einklang damit steht auch die Tatsache, daß bei der Diarsin-Spaltung meist weniger Arsenwasserstoff entbunden wird als nach der Gleichung (1) zu erwarten ist, wobei dieser Fehlbetrag durch den erhöhten Arsen- und Wasserstoffgehalt des festen Hydrids gedeckt wird. Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit ist mit Sicherheit anzu-

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 45, 31 [1924].

nehmen, daß auch bei der nach Moser durchgeführten Oxydation des Arsenwasserstoffs primär  $As_2H_4$  als Zwischenprodukt auftritt, das sich bei Zimmertemperatur im wäßr. Medium sofort nach der Gleichung (1) in  $(As_2H)_x$  und  $AsH_3$  disproportioniert. Gegenüber dem durch die Diarsin-Spaltung freigewordenen Arsenwasserstoff entfaltet das Stanni-Ion sofort wieder seine dehydrierende Wirkung, wodurch es zu einer Adsorption von  $AsH_3$  an  $(As_2H)_x$  gar nicht kommen kann, so daß der nach diesem Verfahren dargestellte rote Arsenwasserstoff genau die stöchiometrische Zusammensetzung  $(As_2H)_x$  besitzt.

Infolge der Zersetzlichkeit des Diarsins konnten keine Molekulargewichts-Bestimmungen durchgeführt werden. Die beträchtliche Flüchtigkeit der Verbindung jedoch läßt nur eine Molekülgröße entsprechend der Formel  $As_2H_4$  in Frage kommen. Was die Struktur des Moleküls betrifft, so liegt kein Grund vor, an einer symmetrischen Anordnung entsprechend der nebenstehenden Formel zu zweifeln. Demnach enthält das Molekül 2 dreibindige Arsenatome, die durch eine sehr labile Elektronenpaar-Bindung miteinander verknüpft sind. Die Substitution der Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylreste bewirkt eine Stabilisierung dieser Bindung und führt zu den bekannten Kakodyltypen, die zwar alle sauerstoffempfindlich und z.Tl. selbstentzündlich, aber doch erheblich beständiger sind als das unsubstituierte Diarsin.

Die bevorzugte Bildung des Diarsins aus sauren Medien zeigt, daß eine koordinative Bindung von Protonen durch die „einsamen“ Elektronenpaare der Arsenatome nicht erfolgt und somit der beim homologen Hydrazin stark ausgeprägte basische Charakter völlig verschwunden ist.

### Beschreibung der Versuche.

Die Reindarstellung und Analyse des Diarsins wurde in einer Hochvakuum-Apparatur unter absolutem Ausschluß von Luft und Hahnfett vorgenommen. Bezüglich der manuellen und apparativen Einzelheiten der verwendeten Fraktionierungsmethoden sei auf die zahlreichen Veröffentlichungen von A. Stock<sup>10)</sup> verwiesen.

#### 1.) Reindarstellung des Diarsins.

In einem mit einer Stockschen Hochvakuumapparatur verbundenen Kolben wurden im Verlauf von 2—3 Stdn. 20—25 g des gekörnten Magnesium-Aluminium-arsenids in 300—400 ccm 20-proz. kalte Schwefelsäure eingetragen. Das entwickelte Gas wurde mit Calciumchlorid grob vorgetrocknet, im lebhaften Stickstoffstrom in die Hochvakuum-Apparatur übergetrieben und dort mit flüssigem Stickstoff ausgefroren.

Nach Beendigung der Umsetzung des Magnesium-Aluminium-arsenids wurde hoch evakuiert und nun das Rohgas einer fraktionierten Destillation und Kondensation unterworfen. Die Destillation wurde bei  $-125^{\circ}$  begonnen und durch allmähliche Temperaturerhöhung bis  $-80^{\circ}$  langsam im Verlauf von 3—4 Stdn. zu Ende geführt. Es wurden 3 Fraktionen, bei  $-85^{\circ}$ ,  $-125^{\circ}$  und  $-196^{\circ}$ , aufgefangen. Die erste Fraktion bestand aus etwas Wasser, die zweite aus sehr geringen Mengen Diarsin und die dritte — der überwiegende Teil des Destillats — aus reinem  $AsH_3$ . Die Kondensate, mit Ausnahme des Diarsins, wurden durch Tensionsmessungen und Bestimmung der Gefrierpunkte identifiziert<sup>11)</sup>. In der Destillationsfalle hinterblieben bei  $-80^{\circ}$  stets beträchtliche Mengen Wasser und gelegentlich auch Spuren von Diarsin, die sich beim Auftauen sofort unter Abscheidung des roten Arsenwasserstoffs zersetzen.

<sup>10)</sup> Vergl. z.B. B. 54, 142 [1921].

<sup>11)</sup> Hierbei konnten die von Johnson (vergl. Fußn. <sup>8)</sup>) angegebenen Dampfdruckwerte und der Gefrierpunkt des reinen  $AsH_3$  bestätigt werden.

Es zeigte sich, daß die einmalige Fraktionierung noch kein ganz reines Diarsin liefert, sondern daß das bei  $-125^\circ$  ausgefrorene Kondensat zu etwa 15% mit  $\text{AsH}_3$  verunreinigt ist<sup>12)</sup>. Um das Diarsin von diesen Beimengungen zu befreien, wurde es von  $-125^\circ$  auf  $-105^\circ$  erwärmt und der bei dieser Temperatur abdestillierende Arsenwasserstoff im Verlauf von etwa 2 Stdn. vollständig abgepumpt.

Da sich das Diarsin bereits oberhalb  $-100^\circ$  nach der Gleichung (1) zu zersetzen beginnt, mußte dauernd sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Temperatur diesen kritischen Punkt nicht erreichte. Trotzdem stieg sie gelegentlich infolge lokaler Erwärmung über  $-100^\circ$ , so daß sich ein kleiner Teil des Diarsins, vorwiegend der Teil, der sich im Schenkel der Falle nahe der Badoberfläche kondensiert hatte, vorzeitig zersetzte und dadurch geringe Mengen des für die Analyse maßgebenden  $\text{AsH}_3$ , der Bestimmung entgingen. Dies kommt bei den Analysenergebnissen in einem kleinen Fehlbetrag an Wasserstoff zum Ausdruck.

## 2.) Analyse des Diarsins.

Infolge der starken Temperaturempfindlichkeit des reinen Diarsins ist es ratsam, seine Analyse unmittelbar im Anschluß an die Fraktionierung durchzuführen. Sie besteht im Abbau des Diarsins und in der quantitativen Bestimmung der nach der Gleichung (1) entstandenen Spaltprodukte.

Bei der Analyse des hierbei gebildeten roten Arsenwasserstoffs erwies sich aus später zu erörternden Gründen die Anwesenheit von metallischem Quecksilber als sehr störend. Es mußte daher während des ganzen Arbeitsgangs ein Hineindestillieren von Quecksilber (aus den Ventilen und Manometern der Apparatur) in die das Diarsin enthaltende Falle peinlichst vermieden werden. Zu diesem Zweck wurde zwischen die Schenkel der Falle und die Quecksilberventile je ein U-Rohr geschaltet, die während der Fraktionierung und der Analyse, überhaupt immer dann, wenn die Falle einmal gekühlt werden mußte, auf  $-85^\circ$  gekühlt waren. Hierdurch konnte der Quecksilberdampf bereits in den U-Rohren vollständig abgeschieden und von der Falle ferngehalten werden.

a) Spaltung des Diarsins: Die das reine Diarsin enthaltende, auf  $-105^\circ$  gekühlte, hoch evakuierte Falle wurde von der übrigen Apparatur abgeschlossen und nun auf Zimmertemperatur gebracht. Das feste Diarsin, das in Form weißer unregelmäßig geformter Anflüge in den Schenkeln und im Sack der Falle kondensiert war, begann sich zwischen  $-100^\circ$  und  $-95^\circ$  hellgelb zu färben, wobei gleichzeitig Entbindung von  $\text{AsH}_3$ , das durch Tensionsmessungen identifiziert wurde, eintrat. Die Farbe der hellgelben Beschläge vertiefte sich mit steigender Temperatur zusehends und ging bei Zimmertemperatur in ein leuchtendes Rot über. Hierbei zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Diarsins nicht groß genug ist, um nach einmaliger Erwärmung auf Zimmertemperatur die Verdampfung unzersetzt gebliebenen Diarsins zu verhindern. Vielmehr ist im Gemisch mit dem bei der Spaltung entstandenen  $\text{AsH}_3$  das Diarsin ganz beständig und kann nur nach Abtrennung von  $\text{AsH}_3$  durch mehrmaliges Ausfrieren und Auftauen quantitativ zersetzt werden. Es wurde daher das Gemisch von unzersetzt gebliebenem Diarsin und Arsenwasserstoff mit flüssigem Stickstoff wieder ausgefroren und  $\text{AsH}_3$  hieraus bei  $-105^\circ$  auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit abgetrennt. Das noch unzersetzte Diarsin wurde erneut auf Zimmertemperatur gebracht, wobei wiederum eine teilweise Spaltung eintrat. Nach Abtrennung des Arsenwasserstoffs wurde die ganze Behandlung mehrmals wiederholt, bis kein  $\text{AsH}_3$  mehr entwickelt wurde und sich kein roter Beschlag mehr abschied. Die Menge des insgesamt entbundenen Arsenwasserstoffs  $\text{AsH}_3$  wurde in einem eigens hierfür konstruierten Mikrotensionsrohr bei konstantem, bekanntem Volumen barometrisch bestimmt (Spalte 7 der Tafel).

Nach Beendigung der Diarsin-Spaltung enthielt die Falle außer dem roten Arsenwasserstoff stets geringe, wechselnde Mengen Wasser, die in keinem stöchiometrischen

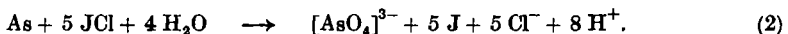
<sup>12)</sup> Möglicherweise handelt es sich um eine lockere Anlagerung von  $\text{AsH}_3$  an Diarsin oder um Mischkristallbildung, denn die Tension des reinen  $\text{AsH}_3$  bei  $-125^\circ$  beträgt bereits 10 mm.

Verhältnis zu den übrigen Analysendaten standen und um so größer waren, je länger die Fraktionierung gedauert hatte. In einem besonderen Versuch zeigte sich, daß Wasser selbst bei  $-100^\circ$  im Hochvakuum noch eine Tension besitzt, die groß genug ist, um es — wenn auch langsam — verdampfen und an jeder beliebigen kälteren Stelle der Apparatur kondensieren zu können. Infolge dieser ungünstigen Tensionsverhältnisse gelangt also während der Fraktionierung etwas Wasser mit in die Diarsin-Fraktion. Wie sich zeigte, hält dieses Wasser einen Teil des bei der Diarsin-Spaltung gebildeten  $AsH_3$  in Form des Hexahydrats  $AsH_3 \cdot 6H_2O$  zurück, was bei den geringen zur Verfügung stehenden Diarsinmengen analytisch ins Gewicht fallen kann. Da das Hexahydrat sich oberhalb  $-26^\circ$  in seine Komponenten zersetzt, läßt sich dieser Arsenwasserstoff jedoch dadurch leicht bestimmen, daß man das ausgefrorene Hydrat auf  $-20^\circ$  erwärmt und das entbundene  $AsH_3$  so rasch abpumpt, daß dabei keine merklichen Mengen Wasser mit übergehen können. In den in der Spalte 7 der Tafel aufgeführten Werten ist auch dieser „Hydrat-Arsenwasserstoff“ mit enthalten.

b) Thermische Zersetzung des roten festen Arsenwasserstoffs: Wie einige Vorversuche zeigten, beginnt sich der rote Arsenwasserstoff i.Hochvak. oberhalb  $+150^\circ$  in elementares Arsen, Arsenwasserstoff ( $AsH_3$ ) und Wasserstoff zu zersetzen. Dieses Verhalten diente als Grundlage für die quantitative Analyse des festen Arsenwasserstoffs.

Der in der hoch evakuierten Falle befindliche Anflug von rotem Arsenwasserstoff wurde mit freier Flamme vorsichtig erhitzt, wobei er sich infolge Bildung von elementarem Arsen dunkel färbte, das nun quantitativ aus der Falle in deren spiralförmig verlängerte Schenkel getrieben wurde. Dort schied sich das i.Hochvak. sublimierende Arsen infolge der Bremswirkung der Spiralen schnell ab. Das während der Zersetzung freiwerdende Gemisch von  $AsH_3$  und  $H_2$  wurde mittels einer Töplerpumpe quantitativ abgepumpt. Der Arsenwasserstoff wurde dabei mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der abgepumpte Wasserstoff in einem kleinen graduierten Meßrohr über Quecksilber aufgefangen. Der ausgefrorene Arsenwasserstoff,  $AsH_3$ , enthielt wieder etwas Wasser (teilweise in Form von  $AsH_3 \cdot 6H_2O$ ) und wurde in der vorher beschriebenen Weise von diesem abgetrennt und im Mikrotensionsrohr gemessen.

Anschließend wurden die Falle und die mit dem Arsenbeschlag behafteten Spiralen aus der Apparatur herausgeschnitten und die Arsenspiegel in möglichst wenig jodfreier salzsaurer Jodmonochlorid-Lösung gelöst. In diesem Reagens löst sich elementares Arsen schon bei Zimmertemperatur glatt auf nach der Gleichung



Nach Zugabe eines Tropfens Tetrachlorkohlenstoff als „Indicator“, wurde das ausgeschiedene Jod bei Gegenwart von Kaliumcyanid mit  $0.001 \text{ mol. KJ}_3$  nach der Gleichung



auf Entfärbung titriert, wie dies von J. Gangl und J. Vazquez Sanchez<sup>13)</sup> eingehend beschrieben ist.

Dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung kleiner Arsenmengen war vorher durch einige Blindproben geprüft worden und hat sich als sehr genau erwiesen. Hierbei wurde festgestellt, daß auch metallisches Quecksilber mit Chlorjod unter Jodausscheidung reagiert und daher die Arsenspiegel quecksilberfrei sein müssen, was durch die geschilderten Maßnahmen erreicht wurde.

In der folgenden Tafel sind die Analysendaten zusammengestellt; die angegebenen Gasvolumina sind auf Normalbedingungen ( $0^\circ/760 \text{ Torr}$ ) reduziert.

<sup>13)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 98, 81 [1934].

Tafel. Analyse des festen Arsenwasserstoffs und des Diarsins.

1	2	3	4	5	6	7	8
Vers. Nr.	roter fester Arsenwasserstoff				Diarsin		
	ccm $KJO_3$	entspr. mg As	ccm $AsH_3$	ccm $H_2$	Verhältnis As : H	abgespalt. ccm $AsH_3$	Verhältnis As : H
1	20.86	1.250	0.044	0.065	2 : 1.25	0.476	1 : 1.91
2	6.61	1.980	0.044	0.136	2 : 1.20	1.131	1 : 2.14
3	25.89	1.551	0.046	0.094	2 : 1.32	0.585	1 : 1.91

Die Spalten 2–6 enthalten die Analysendaten des roten Arsenwasserstoffs. Bei den Versuchen 1 und 3 wurde der Arsenspiegel mit 0.001 mol., im Versuch 2 mit 0.005 mol.  $KJO_3$  titriert. In den Spalten 7 und 8 sind die Analysendaten des Diarsins aufgenommen. Sein Atomverhältnis in der Spalte 8 errechnet sich aus dem Arsen- und Wasserstoffgehalt beider Spaltprodukte, des roten Arsenwasserstoffs und des bei der Diarsin-Zersetzung gebildeten  $AsH_3$  (Spalte 7).

Das im Versuch 2 analysierte Diarsin war im Verlauf von 3–4 Wochen aus vier Ansätzen gesammelt worden, so daß die zuerst gebildeten Teile des roten Arsenwasserstoffs geraume Zeit i. Hochvak. aufbewahrt werden mußten. Hierbei nahm der ursprünglich leuchtend rote Beschlag allmählich eine etwas dunklere Färbung an, wobei offenbar eine teilweise Desorption von  $AsH_3$  stattfand und das Atomverhältnis auf den Wert 2 : 1.20 gesenkt wurde, der von allen Analysen dem ganzzahligen Verhältnis As : H = 2 : 1 am nächsten kommt. Der Wasserstoffwert des Diarsins (Spalte 8) fiel dabei etwas zu hoch aus, da bei diesen ersten Versuchen das Diarsin nicht völlig vom beigemengten  $AsH_3$  befreit worden war.

Hrn. Professor W. Hieber möchte ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse, Hr. Professor H. Lux für wertvolle apparative Hinweise auch an dieser Stelle bestens danken.