

# Zur Kenntnis der festen Arsenhydride

Von

Ludwig Moser und Alfred Brukl

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien)

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1924)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Frage, ob ein oder vielleicht mehrere feste Arsenhydride existieren und sucht unter Zugrundelegung älterer Erfahrungen auf einem neuen Wege zu diesem Ziele zu gelangen. Während man sich in der früheren Zeit verhältnismäßig häufig, allerdings zumeist ohne Erfolg, mit Versuchen, welche die Darstellung eines festen Arsenwasserstoffes bezweckten, befaßte, ist dies in der neueren Zeit nur selten der Fall gewesen, und es kommen eigentlich nur zwei Veröffentlichungen in Betracht, die eine stammt von J. V. Janovsky<sup>1</sup> her und die zweite ist von H. Reckleben und J. Scheiber.<sup>2</sup> Nun bietet eine genaue Kenntnis der Hydride, dieser einfachsten Verbindungen der Elemente mit Wasserstoff, sicher einen wertvollen Beitrag zu ihrer Charakterisierung. Während man gerade in den letzten Jahren eine Anzahl gasförmiger Hydride dargestellt hat, erfreuten sich die festen Wasserstoffverbindungen weit weniger Beachtung; eine Ausnahme in letzter Hinsicht bietet nur das Lithiumhydrid, dessen Salzcharakter über Anregung von Nernst von K. Moers<sup>3</sup> und vor kurzem von K. Peters<sup>4</sup> eingehend untersucht wurde. Da die Hydridbeständigkeit in jeder Gruppe des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht abnimmt, so hat man sich bisher hauptsächlich mit den oberen Gliedern der Vertikalreihen des Systems befaßt, also mit dem schon erwähnten Lithiumhydrid und in der Untergruppe I mit dem Kupferwasserstoff, dann mit dem Calciumhydrid, das sogar schon technische Bedeutung gefunden hat. In der dritten und vierten Gruppe haben sich auch erst in den letzten Jahren A. Stock und seine Mitarbeiter<sup>5</sup> in verdienstvoller Weise mit der Erforschung der festen Bor- und Siliziumwasserstoffe befaßt und in der fünften Gruppe ist wieder nur von dem an zweiter Stelle stehendem Phosphor, über das zuerst von Schenk<sup>6</sup> isolierte feste Phosphorhydrid  $P_4H_2$  (beziehungsweise  $P_{12}H_6$ ) genaueres

---

<sup>1</sup> Janovsky, Ber. 6 (1873), 220, 8 (1875), 1637.

<sup>2</sup> Reckleben und Scheiber, Z. f. anorg. Ch. 70 (1911), 255.

<sup>3</sup> Moers, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 113 (1920), 179.

<sup>4</sup> Peters, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 131 (1923), 140.

<sup>5</sup> B. 49 (1916) 111 u. B. 45 (1912), 3539.

<sup>6</sup> Schenk, B. 36 (1903), 991 u. 4202.

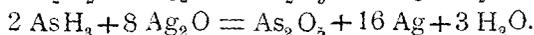
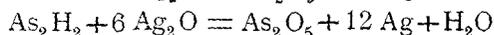
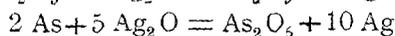
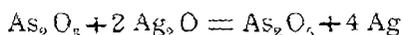
bekannt. Weniger wahrscheinlich ist die Existenz fester Hydride in der Nachbargruppe bei Selen und Tellur, obgleich verschiedene alte einander widersprechende Literaturangaben vorhanden sind. Der Palladiumwasserstoff der achten Gruppe ist eine Legierung, da die beiden ihn aufbauenden Elemente nicht in molekularen Mengen vorhanden sind.

### Geschichtliches.

Janowsky<sup>1</sup> beschäftigte sich in seiner ersten Mitteilung mit den Reaktionen des gasförmigen Arsenwasserstoffes, den er durch Zersetzung der Alkaliarsenide mit Wasser erzeugte und weist darauf hin, daß die Angaben älterer Forscher, die besagen, daß die Rückstände, die man bei der Auflösung von Arsenmetallen in Säuren erhalte, aus Arsen und festem Arsenwasserstoff bestünden, unrichtig seien. Er zeigte, daß nur die Alkaliarsenide nach Behandlung mit verdünnten Säuren Gemische aus Arsen und festem Arsenwasserstoff hinterlassen. Wird dieser letztere über Schwefelsäure getrocknet, so ist er ein braunes, sammetartiges Pulver, dem er auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung  $AsH$  zuspricht. In einer zweiten Mitteilung prüfte er die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf festes Phosphorpentachlorid bei ungefähr  $0^\circ$ , dieses wurde dabei zu Phosphortrichlorid reduziert und es schied sich ein dunkelbrauner Stoff ab, der in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet und analysiert wieder ungefähr der Formel  $AsH$  entsprach. Diese Zusammensetzung ergibt sich nach Janowsky auch aus der Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Arsenwasserstoffgas kein freier Wasserstoff gebildet werde:



Reckleben und Scheiber<sup>2</sup> weisen auf die vielen Unstimmigkeiten hin, die auf die Schwierigkeit der Wasserstoffbestimmung, auf das häufige Auftreten von Gemischen aus Arsen und Arsenhydrid und schließlich auf die Veränderlichkeit des letzteren zurückzuführen sind. Sie kommen deshalb zu der Ansicht, daß man die Zusammensetzung der Niederschläge nur durch eine eindeutige und schnell verlaufende Oxydationsreaktion ermitteln könne, und sie schlagen als solche die Einwirkung von heißer ammoniakalischer Silberlösung vor. Durch dieses Reagens werden Arsen, Arsentrioxyd und die Arsenhydride in Arsensäure übergeführt und es erfolgt gleichzeitig die Abscheidung von Silber nach folgenden Gleichungen:



<sup>1</sup> Janowsky, a. a. O.

<sup>2</sup> Reckleben u. Scheiber, a. a. O.

Daraus ergeben sich nachstehende Atomverhältnisse:

Für $\text{As}_2\text{O}_3$ .....	$\text{As}:\text{Ag} = 1:2$
As .....	$= 1:5$
$\text{As}_2\text{H}_2$ .....	$= 1:6$
$\text{AsH}_3$ .....	$= 1:8.$

Diese können jeweils durch eine Silber- und Arsenbestimmung in feuchten Produkte festgestellt werden, wobei beim Arbeiten in einer indifferenten Gasatmosphäre Oxydation durch den Luft-sauerstoff ausgeschlossen wird. Für die Beurteilung des Verfahrens ist zu bemerken, daß es für binäre Gemische anwendbar ist, also für solche aus Arsen und Arsenhydrid, wie sie ja in diesem Falle zumeist vorliegen dürften. Die beiden Autoren bestätigen die Angabe von Janowsky, wonach man durch Zersetzung von Natriumarsenid mit verdünnter Säure ein mit etwas Arsen gemengtes Arsenhydrid von der Formel  $\text{As}_2\text{H}_2$  erhalten soll, sie zeigten außerdem, daß eine direkte Hydrierung des Arsens nicht möglich ist, und daß die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen aus  $\text{AsH}_3$ , entgegen Ogier,<sup>1</sup> Gemische von viel Arsen mit ganz geringen Mengen von  $\text{As}_2\text{H}_2$  lieferten. Die Reaktion zwischen festem Ätzkali und gasförmigem Arsenwasserstoff ergab primär die Bildung von  $\text{AsK}_3$ , das mit dem gebildeten Wasser  $\text{As}_2\text{H}_2$  ergibt, da aber dieser Vorgang stark exotherm ist, so findet ein partieller Zerfall des festen Hydrids unter Arsenabscheidung statt, was durch die Reaktion mit Silberlösung einwandfrei bewiesen wurde. Auf Grund ihrer Erfahrungen kommen Reckleben und Scheiber zu dem Schlusse, daß nur ein einziges festes Arsenhydrid bestehe, dem die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{H}_2$  zukomme.

### Experimentelles.

Die Darstellung des Arsenwasserstoffes geschah durch Einwirkung von verdünnter, luftfreier Schwefelsäure (1:10) auf Aluminiumarsenid<sup>1</sup> in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Tropftrichter, wobei durchschnittlich ein 80 bis 90prozentiger Arsenwasserstoff erhalten wurde, der Rest bestand aus Wasserstoff. Das Entwicklungsgefäß stand mit einem Wasserstoffkipp in Verbindung, so daß jeweils die Luft aus der ganzen Apparatur verdrängt und der restliche Arsenwasserstoff nach Beendigung des Versuches vollkommen entfernt werden konnte.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fonzès-Diacon, C. rend. 130 (1900), 1315.

<sup>2</sup> Es soll auch hier auf die außerordentlich giftigen Eigenschaften des Arsenwasserstoffes hingewiesen werden, die sich trotz aller getroffenen Vorsichtsmaßregeln dadurch äußerten, daß der eine von uns (B.) durch das vielfache Arbeiten mit diesem Gase eine schwere chronische Vergiftung erlitt, die eine längere Unterbrechung der Arbeit und eine klinische Behandlung notwendig machte. Die

Die im Laufe dieser Untersuchung verwendeten Stoffe wurden in der üblichen Weise auf ihre Reinheit geprüft; das Arsen wurde als frei von Antimon und von Eisen befunden, das Aluminium enthielt etwas Oxyd und Spuren von Eisen, sonst aber keinerlei Verunreinigungen.

Die direkte Hydrierung des Arsens durch Wasserstoff hat keinerlei Aussicht auf Erfolg, wie dies bereits von Reckleben<sup>1</sup> durch Versuche bewiesen wurde; durch das Erhitzen des Arsens im Wasserstoffstrom erhält man bloß Arsenspiegel und keine Spur eines Arsenshydrids. Da man wegen der Reaktionsträgheit von Arsen und Wasserstoff höhere Temperaturen anwenden muß, so ist die Bildung von Arsenwasserstoff schon deshalb ausgeschlossen, da die Dissoziationstemperatur von  $\text{AsH}_3$  nach Brun<sup>2</sup> bei Atmosphärendruck bei  $230^\circ$  liegt und auch jene des festen Hydrids, wie wir weiter unten zeigen werden, ebenfalls eine relativ niedrige ist, aus dem gleichen Grunde besteht auch keine Möglichkeit, durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf  $\text{AsH}_3$ , trotz Kühlung, wie wir sie durch Kohlensäureschnee bewirkten, ein festes Arsenshydrid zu erhalten, da die örtliche Überhitzung eine zu große ist.

### 1. Durch Einwirkung von Wasser auf Natriumarsenid.

Die Darstellung des Natriumarsenids geschah durch Überleiten von mit Chlorkalzium und Phosphorperoxyd getrocknetem Arsenwasserstoff über Natriumspäne, die in zwei Schiffchen verteilt waren. Vor Beginn des Versuches wurde die Luft durch trockenen Wasserstoff vollkommen verdrängt und dann erst das Natrium in der Arsenwasserstoffatmosphäre nach und nach auf schwache Rotglut erhitzt. Dabei färbte sich das Metall braun und es entstand schließlich eine schwarze Masse von pechartigem Aussehen, die nach dem Erkalten im Wasserstoff sofort in den Exsikkator gebracht wurde. Dieses Produkt wurde hierauf in kleinen Anteilen in eine größere Menge kalten luftfreien Wassers eingetragen, wobei unter Entwicklung von  $\text{AsH}_3$  die Bildung eines dunkelbraunen Niederschlages erfolgte, der von glänzenden grauen Flittern durchsetzt war, die sich als reines Arsen erwiesen. Eine mechanische Trennung war leider nicht möglich.

---

Vergiftung zeigte sich in dem plötzlichen Auftreten von Hämoglobinurie und Icterus mit gleichzeitiger starker Anschwellung der Milz. Erst nach zweimonatiger Pause trat volle Genesung ein. Um eine weitere Gefährdung der Arbeitenden möglichst auszuschalten, wurde nunmehr ein Abzug mit künstlicher Ventilation benützt. Der Überschuß des nicht verbrauchten Arsenwasserstoffes wurde mittels einer ständig an der Wand des Herdes angebrachten Glasrohrleitung direkt unter die Haube geführt, die mit dem Ventilator in Verbindung stand.

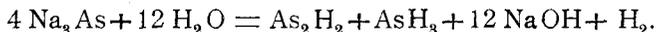
<sup>1</sup> Reckleben u. Scheiber, a. a. O.

<sup>2</sup> Brun, Ber. 22 (1889), 3205.

Die Analyse dieses Stoffes durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung ergab durchschnittlich das Verhältnis:

$$\text{As} : \text{Ag} = 1 : 5 \cdot 61$$

was in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Reckleben und Scheiber einerseits und Janowsky andererseits steht. Reines Arsenhydrid von der Formel  $\text{As}_2\text{H}_2$  hätte den Wert 1:6 ergeben müssen. Die Verunreinigung des braunen Arsenwasserstoffes durch Arsen stammt nicht, wie Reckleben vermutet, von einer unvollkommenen Einwirkung des  $\text{AsH}_3$  auf das Natrium her, denn dieses wird bei entsprechend langdauerndem Überleiten des Gases vollkommen in das schwarze Natriumarsenid  $\text{Na}_3\text{As}$  übergeführt, sondern sie rührt von dem Einflusse der Natriumlauge auf  $\text{AsH}_3$  her. Die Reaktion zwischen dem Alkaliarsenid und Wasser geht aller Wahrscheinlichkeit nach folgendermaßen vor sich:



Da wir uns später überzeugten, daß verdünnte Natronlauge in der Kälte ohne Einwirkung auf den braunen Arsenwasserstoff ist, so konnte das gebildete Arsen nur von einer partiellen Oxydation herrühren, die der gasförmige Arsenwasserstoff durch die Natronlauge erleidet, eine Beobachtung, die durch besondere Versuche ihre Bestätigung fand.

## 2. Durch Oxydation von gasförmigem Arsenwasserstoff in wässriger Lösung mit Luft.

Wir machten wiederholt die Beobachtung, daß das bei der Zersetzung des Alkaliarsenids mit viel Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure nach Filtration des Niederschlages erhaltene vollkommen klare Filtrat sich nach einigen Stunden unter Braunfärbung trübte und daß sich später braune Flocken, die frei von den oben erwähnten Arsenflittern waren und die nicht wie Arsen aussahen, abschieden. Da die Mengen des so erhaltenen Stoffes nur geringe waren, mußten wir mehrere solche Filtrate sammeln, um genügend Niederschlag für die Untersuchung zur Verfügung zu haben. Durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung erhielten wir den Wert:

$$\text{As} : \text{Ag} = 1 : 5 \cdot 94$$

was innerhalb der Fehlergrenze mit dem für  $\text{As}_2\text{H}_2$  berechneten Verhältnisse 1:6 gute Übereinstimmung zeigt. Es war demnach in der verdünnten Lösung, die mit Arsenwasserstoffgas gesättigt war, durch langsame Oxydation aus dem  $\text{AsH}_3$  das feste Hydrid  $\text{As}_2\text{H}_2$  (oder  $\text{AsH}$ ) entstanden.

Es war nun naheliegend, die Versuche in Abwesenheit von Hydroxylion, also nur mit Wasser zu wiederholen, um so zu dem festen Arsenhydrid zu gelangen. Schon Soubeiran<sup>1</sup> bemerkt in seiner Arbeit über Arsenwasserstoff, daß man durch lufthaltiges Wasser, das dieses Gas gelöst enthält, zu einem festen Arsenhydrid gelangen könne, dessen Zusammensetzung er allerdings unrichtig zu  $\text{AsH}_2$  angab.

Auch Brun<sup>2</sup> ist der Meinung, daß auf diesem Wege möglicherweise ein festes Arsenhydrid entstehen könne, während Janowsky wieder die Auffassung vertritt, daß dieser Niederschlag der Hauptsache nach aus Arsen bestünde.

Wir sättigten reines Wasser mit Arsenwasserstoff in der Kälte und ließen die so erhaltenen Lösungen in offenen Gefäßen an der Luft stehen. Diese Lösungen zeigten nach kurzer Zeit dasselbe Verhalten, wie die obigen kolloidalen Lösungen; es fiel ein brauner Niederschlag aus. Ein andermal wurde der Versuch zur Erzielung einer besseren Ausbeute derart geändert, daß wir in mechanisch gerührtes Wasser, welches sich in einem Becherglas befand, Arsenwasserstoff durchleiteten, auch hier erhielten wir wieder erst nach einigem Stehenlassen und unter Zusatz eines Elektrolyten die braunen Flocken.

Die Analyse dieses braunen Niederschlages (wir erhielten immer nur einige Hundertelgramme) ergab durch Kochen mit der ammoniakalischen Silberlösung das Verhältnis:

$$\text{As} : \text{Ag} = 1 : 5 \cdot 89.$$

Demnach ist bewiesen, daß man auf diesem Wege zu einem festen Arsenhydrid gelangt, wo im Molekül das Verhältnis des Arsens zum Wasserstoff wie 1:1 ist, und dem wahrscheinlich die Formel  $\text{As}_2\text{H}_2$  zukommen dürfte. Eine direkte Bestimmung des Wasserstoffes, wie wir sie weiter unten bei dem anderen festen Arsenwasserstoffe ausführten, war wegen der schlechten Ausbeute nicht möglich.

Eigenschaften: Das braune Arsenhydrid ist ein amorphes Pulver, das an der Luft sowohl im trockenen, wie im feuchten Zustande rasch zu grauem Arsen oxydiert wird; von Salpetersäure wird es in Arsensäure übergeführt, in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Das Atomverhältnis des Arsens zum Wasserstoff wurde mit Sicherheit als 1:1 erkannt. Unter Berücksichtigung der Wertigkeit des Arsens und der Art seines Entstehens ist es wahrscheinlich, daß ihm die Formel  $\text{As}_2\text{H}_2$  zukommt, demnach seine Konstitutionsformel unter der Annahme von dreiwertigem Arsen  $\text{H-As} = \text{As-H}$  ist.

<sup>1</sup> Soubeiran, Ann. chem. phys. [2] 43 (1830), 407.

<sup>2</sup> Brun, Ber. 22 (1889), 615.

<sup>3</sup> Janowsky, Ber. 6 (1873), 220.

Da es durch Oxydation aus dem  $\text{AsH}_3$  entsteht, in welchem das Vorhandensein von dreiwertigem Arsen bewiesen ist, so kann nicht die Formel  $\text{AsH}$  angenommen werden, da das Arsen in dieser Verbindung einwertig sein müßte, was übrigens auch mit dem sonstigen Verhalten des Arsens im Widerspruche stünde. Es wäre demnach der Verbindung  $\text{As}_2\text{H}_2$  die richtige Bezeichnung Diarsendihydrid zu geben.

Die Versuche von Janowsky,<sup>1</sup> welche die Darstellung von Arsenhydrid durch die Reaktion von  $\text{AsH}_3$  auf festes  $\text{PCl}_5$  zum Gegenstand hatten, wurden wegen der sekundären Einwirkung des sich dabei bildenden  $\text{PCl}_3$  auf Arsenhydrid dahin abgeändert, daß wir Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel anwendeten. Wir sättigten vorerst  $\text{CCl}_4$  mit Arsenwasserstoffgas und ließen tropfenweise eine Lösung von  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  zufließen. Dabei bildete sich ein brauner Körper, der zum Teil fest an der Gefäßwand haftete, er wurde mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in Salpetersäure gelöst und analysiert. Wir fanden den Arsengehalt wechselnd (95·46 und 91·13% As) und der Rest wurde als Phosphorsäure erkannt. Da das Produkt also stets phosphorhaltig war, so konnte kein Arsenhydrid vorliegen und es wurde deshalb von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

### 3. Die Darstellung von Tetraarsendihydrid.

Die weiteren Untersuchungen waren vorerst von dem Gedanken geleitet, ob man nicht durch Anwendung anderer Oxydationsmittel die Ausbeute an Diarsendihydrid verbessern könne. Daß man mit starken Oxydationsmitteln hier kaum zum Ziele kommen könne, war sowohl auf Grund der von uns bisher gemachten Erfahrungen, wie auch zum Teil aus der eingehenden Untersuchung von Reckleben und Lockemann<sup>2</sup> vorauszusehen. Wenn auch die letztgenannte Arbeit in der Absicht ausgeführt wurde, eine analytische Bestimmung des Arsenwasserstoffes durch Oxydationsmittel zu erzielen, so konnte doch aus dem Verhalten dieser verschiedenen Stoffe erkannt werden, daß eine Bildung von festem Arsenhydrid auf diesem Wege nicht möglich ist. Die meisten dieser Mittel oxydieren zu arseniger Säure oder zu Arsensäure und einige von uns unter verschiedenen Versuchsbedingungen<sup>3</sup> ausgeführte Versuche bestätigten durchwegs die sorgfältigen Beobachtungen der beiden Forscher. In einer früheren Arbeit<sup>4</sup> beschäftigten sie sich mit der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf verschiedene Metallsalze, um so zu einer brauchbaren quantitativen Bestimmung

<sup>1</sup> Janowsky, a. a. O.

<sup>2</sup> Reckleben u. Lockemann, Ztschr. f. analyt. Ch. 47 (1908), 105.

<sup>3</sup> Änderung der Konzentration, Temperatur, Zutropfverfahren.

<sup>4</sup> Reckleben, Lockemann und Eckardt, Ztschr. f. analyt. Ch. 46 (1907), 671.

dieses Gases zu gelangen, dabei wurde Arsenwasserstoff stets in die Salzlösung eingeleitet. A. Brukl<sup>1</sup> dagegen, der eine Reindarstellung von Arseniden bezweckte, ging so vor, daß er die betreffende Schwermetallsalzlösung nach und nach unter Schütteln zur wässrigen Lösung des Arsenwasserstoffes zutropfen ließ, wodurch die sekundäre Einwirkung von nicht verbrauchtem Metallsalz auf das primär gebildete Arsenid verhindert wird.

Wir hatten nun die Absicht, dieses Zutropfverfahren, bei welchem die betreffenden Metallsalze in großer Verdünnung mit einem Überschuß von Arsenwasserstoff in Reaktion treten konnten, für eine mögliche Darstellung von festem Arsenhydrid auszunützen, wobei nur solche Metallionen in Betracht kommen konnten, die in zwei Oxydationsstufen auftreten. Diese Untersuchungen wurden ziemlich gleichzeitig mit jenen ausgeführt, welche die Darstellung von Schwermetallarseniden durch den einen von uns zum Ziele hatten; auch hier konnte nur das Zutropfverfahren Aussicht auf Erfolg haben, bei dem das durch die Reduktion mit Arsenwasserstoff erhaltene niederwertige Metallion nur in großer Verdünnung vorhanden war, wodurch die weitere Einwirkung auf das Primärprodukt mindestens verzögert oder vielleicht ganz verhindert werden konnte.

Im Verlaufe dieser Untersuchung kamen wir zu den Stannisalzen und fanden in diesen ein geeignetes Mittel, um eine Oxydation des Arsenwasserstoffes zu einem festen Arsenhydrid zu erzielen, wobei jedoch nicht das oben beschriebene braune Diarsendihydrid, sondern das bisher unbekannte rote Tetraarsendihydrid  $As_4H_2$  entstand.

Versuchsanordnung: Durch eine Spiralwaschflasche mit Hahntrichter, die mit verdünnter Salzsäure beliebiger Konzentration gefüllt ist, wird nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff, Arsenwasserstoff durchgeleitet und salzsaure Stannichloridlösung in kleinen Anteilen zutropfen gelassen. Es bildet sich so eine kolloidale gelbrote Lösung, deren Farbe später ziegelrot wird und aus der sich nach einiger Zeit ein schwerer roter Niederschlag ausscheidet. Dieser wird nach Verdrängung des überschüssigen Arsenwasserstoffgases durch Wasserstoff ohne weitere Vorsichtsmaßregel filtriert und zwecks Entfernung des noch vorhandenen Stanni-, beziehungsweise des gebildeten Stannoions mit starker Salzsäure gewaschen, in der dieses Arsenhydrid vollkommen unlöslich ist. Zuletzt wird die Salzsäure mit luftfreiem Wasser verdrängt, mit Alkohol nachgewaschen und das Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet. Es behält auch im trockenem Zustande seine rote, an Ferrioxyd erinnernde Farbe.

Da wir uns von der Haltbarkeit dieses Stoffes überzeugt hatten, so wurde versucht, die direkte Bestimmung des Wasserstoffes und jene des Arsens in dem getrockneten Produkte vorzunehmen.

Analyse. Da die Substanz außerordentlich wenig Wasserstoff enthalten mußte, so konnte nur an eine volumetrische

<sup>1</sup> A. Brukl, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131 (1923), 236.

Bestimmung des Wasserstoffes gedacht werden. In dem unbekanntem Arsenhydrid mußte jedenfalls weniger Wasserstoff, als im  $\text{AsH}_3$  enthalten ist, vorhanden sein, daher durfte es als mittlere Oxydationsstufe, die zwischen  $\text{AsH}_3$  und  $\text{As}$  liegt, aufgefaßt werden, die sich dann nach allgemeiner Regel in die beiden äußeren spalten läßt, was, wie wir uns durch Vorversuche überzeugten, tatsächlich der Fall ist. Wir erhielten durch Erhitzen des festen Arsenhydrids bei Luftausschluß graues Arsen, Wasserstoff und gasförmigen Arsenwasserstoff, welcher letzterer durch Silbernitratlösung absorbiert wurde.

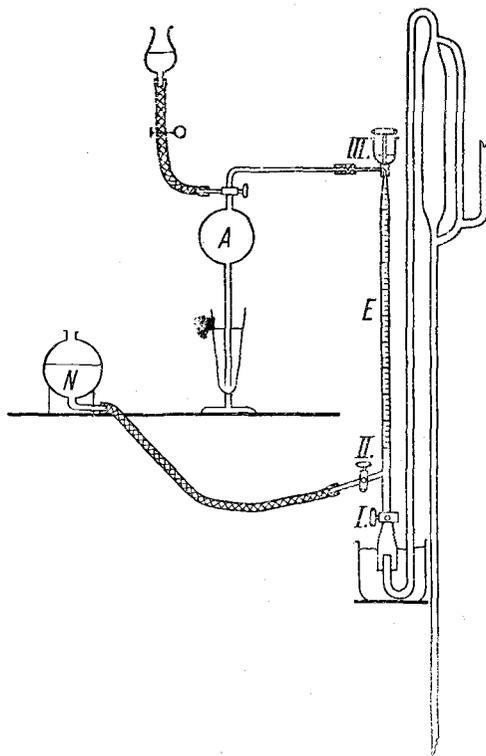


Fig. 1.

Der dabei entstehende Wasserstoff bildet sich zufolge des partiellen thermischen Zerfalles des  $\text{AsH}_3$ , dessen Dissoziationstemperatur bei Atmosphärendruck bei  $230^\circ$ , im Vakuum also noch niedriger liegt.

Wir arbeiteten mit einer Töplerpumpe, an die das den festen, trockenen Arsenwasserstoff enthaltende Rohr aus gutem Kaliglas mittels Schliff angesetzt war. Dieses Rohr war einseitig zugeschmolzen und enthielt außer der Einwaage nur eine kurze Schichte von vorher ausgeglühtem Faserasbest, der zum Zurückhalten von Arsen diente. Das Gas auffangrohr der Pumpe stand über Quecksilber mit einem Eudiometerrohr *E* von besonderer Bauart (Fig. 1) in Verbindung, welches eine exakte Überführung des nach dem Versuche noch vorhandenen gasförmigen Arsenwasser-

stoffes in das dann angeschlossene, mit Silbernitratlösung gefüllte Absorptiometer A<sup>1</sup> gestattetete.

Der Fassungsraum des Eudiometerrohres betrug 50 cm<sup>3</sup>, seine Länge 60 cm, oben trug es einen gut eingeschliffenen Vakuumbahn III nach Kahlbaum, welcher eine Verbindung zwischen dem Inneren des Rohres und dem anzuschließenden Absorptiometer A gestattetete. Ein unten angesetztes Seitenrohr mit Hahn II diente zur Verbindung mit dem Niveaugefäß N. Das untere Ende des Meßrohres ist glockenförmig erweitert um das Kapillarrohr der Pumpe leicht einführen zu können. Knapp oberhalb der Glocke befindet sich Hahn I, der dann geschlossen wird, wenn die Messung des Gases mit Hilfe des Niveaugefäßes vorgenommen wird.

Arbeitsweise: Nach Anschluß des mit dem Arsenhydrid beschickten Glasrohres an die Pumpe wird vollkommen evakuiert, wobei das Kapillarrohr der Pumpe sich noch nicht unter der Glocke befindet. Inzwischen wird das Meßrohr bei geschlossenem Hahn I mit Quecksilber gefüllt, dann Hahn II abgesperrt, I langsam geöffnet, wodurch sich auch die Glocke vollständig mit Quecksilber füllt, dann I geschlossen und das Eudiometer wieder mit Hilfe der Niveaueugel mit Quecksilber gefüllt und dann die Hähne II und III geschlossen. Nun wird das Kapillarrohr der Pumpe unter die Glocke gebracht und nach Öffnen von I das Auffangen des Gases, welches durch Erwärmen des Arsenhydrids gebildet wird, im Meßrohr besorgt. Nach Beendigung des Versuches wird das Eudiometerrohr nach Schließen von I und Öffnen von II als Gasmeßgefäß verwendet und das Gasvolumen unter Atmosphärendruck abgelesen. Zwecks Absorption des in ihm enthaltenen Arsenwasserstoffes wird das mit Silbernitratlösung gefüllte Absorptiometer A bei III angeschlossen, das Gas hineingedrückt und nach Schütteln der nun feuchte, nicht absorbierte Gasrest wieder quantitativ ins Meßrohr zurückgeführt und gemessen.

Zur Kontrolle, ob der Gasrest wirklich reiner Wasserstoff war, wurde er nach jedem Versuch in der Explosionspipette verknallt. Es wurde bei allen drei Versuchen festgestellt, daß reiner Wasserstoff vorgelegen hatte.

Der Gesamtwasserstoff berechnete sich nach der thermischen Zersetzung des Arsenhydrids aus dem zuerst abgelesenen Volumen des Gases, das aus H<sub>2</sub> und AsH<sub>3</sub> bestand; dann wurde der in dem Gase vorhandene AsH<sub>3</sub> durch die Silberlösung absorbiert, der Gasrest wieder ins Eudiometerrohr geführt und gemessen und daraus auf den vorhanden gewesenen AsH<sub>3</sub> geschlossen. Das Volumen Wasserstoff, welches dem AsH<sub>3</sub> entsprach, ergab sich dann durch Multiplikation des Volumens von AsH<sub>3</sub> mit 3/2 und ergab zugezählt zu dem gefundenen Volumen Wasserstoff das Gesamtvolumen Wasserstoff, welches dem festen Arsenhydride entsprach. Es ist selbstverständlich, daß alle Messungen unter genauer Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand ausgeführt wurden, die Ablesungen der Gasvolumina erfolgten mittels Kathetometer.

Zur Bestimmung des Arsens wurde das Arsenhydrid mit Salpetersäure oxydierend gelöst, nach erfolgter Reduktion mit Ferroion als Arsentrichlorid in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Bromkalium<sup>2</sup> destilliert und das As-Ion durch Titration mit Kaliumbromat gemessen.

<sup>1</sup> Moser, Z. f. allg. u. anorg. Ch. 121 (1922), 314.

<sup>2</sup> Moser und Ehrlich, Ber. 55 (1922), 314.

Die nachstehenden Analysenergebnisse beziehen sich auf drei Präparate, die von verschiedenen Darstellungen stammten; die jeweils erhaltenen Mengen von festem, getrockneten Arsenhydrid bewegten sich zwischen 0·8 bis 1·2 g.

Angewendet:	Gefunden:
Versuch 1 .....0·4782 g	Gesamtvolumen Gas 28·83 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> AsH <sub>3</sub> ;
	Gasrest nach Absorption mit Silber-
	lösung ..... 22·28 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
	Daher 6·55 cm <sup>3</sup> AsH <sub>3</sub> , diese ent-
	sprechen ..... 9·83 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Gesamtvolumen Wasserstoff: 32·11 cm <sup>3</sup> oder 0·603 Gew.-Prozent.	

Angewendet:	Gefunden:
Versuch 2 .....0·1542 g	Gesamtvolumen Gas 8·70 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> AsH <sub>3</sub> .
	Gasrest nach Absorption mit Silber-
	lösung ..... 7·55 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
	Daher 1·15 cm <sup>3</sup> AsH <sub>3</sub> , diese ent-
	sprechen ..... 1·73 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Gesamtvolumen Wasserstoff: 9·43 cm <sup>3</sup> oder 0·550 Gew.-Prozent.	

Angewendet:	Gefunden:
Versuch 3 .....0·3880 g	Gesamtvolumen Gas 22·36 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> AsH <sub>3</sub> .
	Gasrest nach Absorption mit Silber-
	lösung ..... 18·08 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
	Daher 4·28 cm <sup>3</sup> AsH <sub>3</sub> , diese ent-
	sprechen ..... 6·42 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Gesamtvolumen Wasserstoff: 24·50 cm <sup>3</sup> oder 0·567 Gew.-Prozent.	

Im Mittel von drei Versuchen: 0·573 Gew.-Prozent Wasserstoff.

Die Bestimmung des Arsens ergab die Werte: 99·45<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 99·52<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 99·28<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

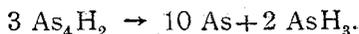
Demnach sind die Mittelwerte aus den drei Versuchen:

Gef.: 99·41<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Arsen, 0·57<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasserstoff;

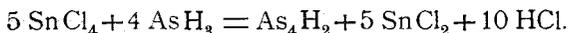
ber. für As<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (As<sub>2</sub>H): 99·333<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Arsen, 0·667<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasserstoff.

### Eigenschaften, chemisches und physikalisches Verhalten des Tetraarsendihydrids As<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

Tetraarsendihydrid ist ein braunroter, amorpher Körper, dessen Farbe an Engelrot erinnert, es ist wesentlich beständiger wie das Diarsendihydrid. Trocken ist es lange Zeit unverändert haltbar, im feuchten Zustande findet nach und nach Oxydation zu Arsen statt, durch Kochen mit luftfreiem Wasser verändert es sich nicht, desgleichen ist konzentrierte Salzsäure ohne Einwirkung. Durch Kochen mit konzentrierten Laugen tritt schließlich Schwarzfärbung unter Abscheidung von Arsen ein. Wesentlich empfindlicher ist es gegen Oxydationsmittel (Salpetersäure, Bromwasser, Wasserstoffsperoxyd), von denen es in der Regel zu Arsensäure oxydiert wird. Beim Erhitzen des trockenen As<sub>4</sub>H<sub>2</sub> bei Luftabschluß über 100° findet Zerfall in Arsen und Arsenwasserstoff nach folgendem Schema statt:



Die Bestimmung des Molekulargewichtes scheiterte an der Unlöslichkeit des Stoffes in den verschiedensten organischen und anorganischen Lösungsmitteln, desgleichen konnte die Bestimmung der Dampfdichte zur Feststellung des Molekulargewichtes wegen der Zersetzlichkeit des Stoffes in der Wärme nicht herangezogen werden. Seine Bildung aus  $\text{AsH}_3$  mittels Zinn-4-chlorids läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Daß das Stannichlorid hierbei zur Stannostufe reduziert wird, wurde von uns direkt nachgewiesen.

Für das Molekulargewicht  $\text{As}_4\text{H}_2$  spricht die Art des Entstehens, die auf eine schwache Oxydation des  $\text{AsH}_3$  zurückzuführen ist, in welchem das Arsen dreiwertig ist. Würde man die Formel  $\text{As}_2\text{H}$  als richtig ansehen, so müßte in ihr ein Atom Arsen zweiwertig sein, was im entschiedenen Widerspruch zu dem sonstigen Verhalten des Arsens stünde und auch deshalb unmöglich ist, weil sich der Stoff eben durch Oxydation aus  $\text{AsH}_3$  bildet. Für die Formel  $\text{As}_4\text{H}_2$  spricht schließlich noch die Analogie mit dem festen Tetraphosphordihydrid  $\text{P}_4\text{H}_2$ .

Versuche andere Oxydationsmittel, wie Arsensäure, Titan-tetrachlorid und Wasserstoffsuperoxyd zur Bildung von  $\text{As}_4\text{H}_2$  heranzuziehen, hatten bisher keinen Erfolg. Nach längerem Durchleiten von Arsenwasserstoffgas durch eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Natriumarsenat bildeten sich einige Flocken eines braunen Niederschlages, die aber zu wenig waren, um einer Untersuchung unterworfen werden zu können, auch durch Änderung der Konzentration konnte keine bessere Ausbeute erhalten werden. Die beiden anderen oben genannten Stoffe reagierten überhaupt nicht mit dem Arsenwasserstoffgase.

#### 4. Die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf festes Kaliumhydroxyd.

Wir machten entgegen den Erfahrungen anderer Autoren die Wahrnehmung, daß luftfreie Lösungen der Alkalihydroxyde ohne sichtbare Einwirkung auf den gasförmigen Arsenwasserstoff sind, dagegen zeigt sich, wie dies bereits auch von Reckleben bemerkt wurde, in lufthaltigen Lösungen eine zuweilen auftretende schwache Braunfärbung dieser Lösungen. Da diese Braunfärbung auch nicht durch Erhöhung der Konzentration der angewendeten Laugen vermehrt werden konnte, so entschlossen wir uns, die Versuche Recklebens mit festem Ätzkali zu wiederholen.

Versuchsordnung: Wir leiteten  $\text{AsH}_3$  nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff über kleine Stückchen von Kaliumhydroxyd, die sich in einem Silber-schiffchen in einem Glasrohre befanden. Bei einer Temperatur von 120 bis 150° bemerkte man, daß im Sinne des Gasstromes zuerst Gelb-, dann Rotfärbung des Atzkalis eintrat, die nach kurzer Zeit in Schwarzbraun überging.

Diese Beobachtungen decken sich ebenfalls mit jenen von Reckleben, der sagt,<sup>1</sup> das daß Primärprodukt »eine fast zinnoberröte Farbe« besessen habe und die Vermutung ausspricht, daß der feste Arsenwasserstoff vielleicht eine hellere Farbe haben könnte, als man bisher angenommen hat. Die von ihm nach Verdünnen mit viel Wasser mit ammoniakalischer Silberlösung durchgeführten Analysen zeigen im Mittel den Wert von  $\text{As} : \text{Ag} = 1 : 5.43$ , der also wesentlich unter dem für  $\text{As}_2\text{H}_2$  geltenden Verhältnisse  $1 : 6$  liegt.

Wir konnten nun durch Ausführung direkter Versuche mit unserem rein dargestellten Tetraarsendihydrid zeigen, daß Reckleben diesen Stoff bereits im unreinen Zustande in Händen hatte. Kocht man nämlich Tetraarsendihydrid mit konzentrierter Kalilauge, so nimmt dieser Stoff eine braunschwarze Farbe an und man erhält schließlich Arsen; noch rascher tritt derselbe Vorgang ein, wenn man das rote Arsenhydrid mit wenig Ätzkali in einer kleinen Silberschale schmilzt. Eine Analyse versprach in diesem Falle kaum Aussicht auf Erfolg, da es sich hier um sehr wenig beständige Gemische handelt und zudem wegen des gleichzeitigen Auftretens von drei verschiedenen Oxydationsstufen des Arsens ( $\text{As}$ ,  $\text{As}_4\text{H}_2$  und  $\text{As}_2\text{H}_2$ ) die Silbermethode nicht zur Anwendung kommen konnte. Es ist aber von Bedeutung, daß man auch auf einem zweiten Wege zum roten Arsenhydrid gelangen kann, wenn auch so nur ein sehr unreines Produkt erhalten wird. Wäre Reckleben, dieser sonst so scharfe Beobachter, nicht von dem Gedanken durchdrungen gewesen, daß nur ein einziger fester Arsenwasserstoff existiere, so hätte er vielleicht in diesem Verhalten des  $\text{AsH}_3$  gegen Ätzkali einen Wegweiser zu weiteren Forschungen über diesen Gegenstand sehen können.

### Zusammenfassung.

1. Die Angaben von Reckleben und Scheiber werden bestätigt, wonach man durch Zersetzung von Natriumarsenid mit verdünnter Säure festes braunes Diarsendihydrid  $\text{As}_2\text{H}_2$  erhält.

2. Es wurde gezeigt, daß man denselben Stoff in einfacherer Weise durch Oxydation einer wässrigen Lösung von Arsenwasserstoff mittels Luft erhalten kann.

3. Auf der Suche nach einem Verfahren, das eine bessere Ausbeute an Diarsendihydrid ermöglichen sollte, wurde ein bisher unbekanntes rotes Arsenhydrid gefunden, das man durch Oxydation von Arsenwasserstoff mittels Stannichloridlösung erhalten kann, und dem auf Grund unserer Untersuchungen die Zusammensetzung  $\text{As}_4\text{H}_2$  und die Bezeichnung Tetraarsendihydrid zukommt.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

<sup>1</sup> Reckleben, a. a. O., p. 271.