

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

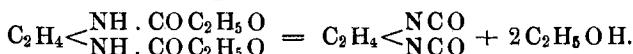
	Versuch	Berechnet
	I.	II.
C	46.65	46.82
H	7.93	7.86

für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

47.05 pCt.  
7.84 »

Das Aethylenurethan ist im Gegensatz zum Aethylidenurethan sehr stabil; es zersetzt sich nicht mit Natronlauge, auch Essigsäure-anhydrid wirkt nicht darauf ein. Beim Erhitzen sublimirt es, sich nur zum Theil zersetzend.

Es wurde versucht, auf Grund bekannter Analogien, aus diesem Körper durch Abspaltung von Alkohol das Aethylendicarbimid zu erhalten nach der Gleichung:



Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit Phosphorpentoxyd destillirt, doch verkohlte dieselbe eintheils, während der Rest intact blieb. — Bei der Darstellung des Aethylenurethans kann man selbstverständlich das in der ersten Gleichung angegebene salzaure Aethylen-diamin aus den Mutterlaugen wiedergewinnen. —

Die Einwirkung des Aethylendiamins auf das Aethylchloroacetat und die Allophansäureester liefert interessante Körper, über welche später berichtet werden soll.

Athen,  $\frac{14}{26}$ . Juni 1891.

### 363. L. Marchlewski: Ueber die Reaction zwischen Arsenwasserstoff und Silbernitrat.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitratlösungen werden nach Laissaigne<sup>1)</sup> durch die Gleichung

$2\text{AsH}_3 + 12\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{HNO}_3 + 12\text{Ag}$   
wiedergegeben, d. h. es wird die Bildung von freier Salpetersäure neben elementarem Silber und arseniger Säure angenommen. Dieser Anschauung steht jedoch die bekannte Thatsache gegenüber, dass Silber sogar in ganz verdünnter Salpetersäure löslich ist. Es kann

<sup>1)</sup> Journ. chem. med. Bd. 16, S. 685.

deshalb a priori vorausgesehen werden, dass die in Rede stehende Reaction keine einseitig im obigen Sinne verlaufende ist.

Um über die Löslichkeit von fein vertheiltem Silber in verdünnter Salpetersäure genauere Kenntniss zu erlangen, stellte ich eine Reihe von Versuchen mit z. Th. nach Laissaigne's Reaction erhaltenem Silber, z. Th. mit aus Silbernitrat durch metallisches Zink ausgeschiedenem Silber an. Die hierzu nötige absolut salpetrigsäurefreie Salpetersäure wurde durch Behandlung einer chemisch reinen Säure des Handels mit einem Kohlensäurestrom in der Wärme erhalten. Dieselbe zeigte auch mit dem äusserst empfindlichen, von Ilosvay und Lunge<sup>1)</sup> modifizierten Gries'schen Reagens keine Färbung.

Die Anordnung des Versuchs war einfach diese, dass das noch feuchte Silber, dessen Reinheit in Bezug auf lösliches Silbersalz besonders geprüft war, mit einer Salpetersäurelösung übergossen und längere Zeit in der Kälte der Wirkung derselben ausgesetzt wurde. Danach wurde filtrirt und das Filtrat mittelst Salzsäure auf gebildetes Silbernitrat resp. Nitrit geprüft.

Diese Versuche ergaben, dass die von Russel<sup>2)</sup> angegebene Grenze für die Concentration der Salpetersäure (7 pCt.), bei welcher Silber nicht mehr von ihr angegriffen werden soll, viel zu hoch gegeben ist, wenigsten für fein vertheiltes Silber.

Die nachstehende Tabelle zeigt diese Thatsache:

Concentration der Säure	Verhalten des Filtrates zu HCl
1) 5.5 pCt. HNO <sub>3</sub>	starke Trübung
2) 3.0 » »	» »
3) 1.3 » »	» »
4) 0.7 » »	quantitativ bestimmbar Trübung
5) 0.4 » »	sehr schwache Trübung

Russel stellt seine Grenze übrigens nur für den Fall als richtig hin, wenn die Säure absolut frei von salpetriger Säure ist<sup>3)</sup>, und es ist überhaupt bekannt, dass eine salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure in ihren Wirkungen weit energischer ist als eine absolut reine.

Thatsächlich fällt dieser Umstand für die Reaction von Laissaigne ebenfalls in Betracht, die Reactionsflüssigkeit bei der Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitrat enthält immer salpetrige Säure, welche leicht im Filtrat vom ausgeschiedenen Silber durch

<sup>1)</sup> Zeitschrift für angew. Chemie 1889, S. 666.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 1423.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VI, 1424.

das Ilosvay-Lunge'sche Reagens nachgewiesen werden kann. Die Bildung der salpetrigen Säure ist übrigens, in Anbetracht des Umstandes, dass in diesem Falle arsenige Säure neben Salpetersäure entsteht, sehr plausibel: die Salpetersäure wird durch erstere reducirt. Man kann sich schliesslich von der Richtigkeit dieser Auffassung, welche vielleicht nur aus dem Grunde zweifelhaft sein könnte, dass hier sehr grosse Verdünnung obwaltet, durch directe Versuche überzeugen. Zu 10 ccm einer 3 procentigen Säure wurden wechselnde Mengen von  $\frac{1}{10}$  normaler arseniger Säure hinzugesetzt, und zwar 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 und 2.5 ccm. Alle Proben wurden dann mit der Mischung von Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphtylamin versetzt und sich selbst überlassen; nach einigen Minuten, aber nicht gleichzeitig, färbten sich alle Proben schwach rosa und die Stärke der Färbung nahm mit der Zeit zu.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ebenfalls direct bewiesen werden konnte, dass Salpetersäure auf fein vertheiltes Silber stärker wirkt, wenn sie salpetrige Säure enthält. Als zu den Säuren 4 und 5 (siehe obige Tabelle) 1 ccm  $\frac{1}{10}$  normaler arseniger Säure zugesetzt wurde, zeigte die vom überschüssigen Silber getrennte Flüssigkeit eine weit stärkere Trübung, als bei Anwendung der Salpetersäure allein.

Durch obige Versuche glaube ich bestimmt erwiesen zu haben, dass die bis jetzt angenommene und in allen einschlägigen Werken<sup>1)</sup> wiederholte Reactionsgleichung für die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitrat den Vorgang nicht genau wiedergiebt, da das durch den Arsenwasserstoff abgeschiedene Silber von der bei der Reaction gebildeten Salpetersäure, unter Mitwirkung der salpetrigen Säure, theilweise wieder gelöst wird. Es ist also von vornherein ausgeschlossen, auf die erwähnte Gleichung ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung des Arsens gründen zu wollen.

Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Lunge, auf dessen Veranlassung diese Versuche unternommen wurden, meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich. Chemisch-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Graham-Otto's Handbuch der anorgan. Chemie II, 424.