

wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, gut gekühlt und vorsichtig mit Nitrit das Nitrosamin der secundären Base gefällt. Dasselbe wurde rasch mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als aromatisch riechendes, grünlichgelbes Oel gewonnen. Das Nitrosamin wurde nun in wenig Alkohol gelöst und mit 1 Theil alkoholischer Salzsäure umgelagert. Aus der nach einigen Stunden braungelb gewordenen Masse fällte Aether die salzsaure Nitrosobase in gelben, krystallinischen Aggregaten. Das hieraus mit Ammoniak gefällte 2-Nitroso-1.3.5-äthylxylin bildet, so gewonnenen, smaragdgrüne Nadelbüschel. Aus Benzol werden stahlblau-schimmernde Prismen vom Schmp. 138° gewonnen.

0.1747 g Sbst.: 0.4313 g CO₂, 0.1249 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 732 mm).

C₁₀H₁₄ON₂. Ber. C 67.3, H 7.9, N 15.7.

Gef. » 67.3, » 7.94, » 15.9.

Die gelben Nadeln des salzsauren Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100°:

0.1552 g Sbst.: 0.1016 g AgCl.

C₁₀H₁₅ON₂Cl. Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.17.

150. Alfred Stock: Ueber die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Borbromid.

(I. Chem. Institut der Universität Berlin.)

[Eingegangen am 6. April 1901.]

Doppelverbindungen der Metalloïdhalogenverbindungen mit Ammoniak sind in grosser Zahl bekannt; häufig bildet das Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen mehrere, vollkommen charakterisirte Verbindungen mit demselben Körper. Aehnlich dem Ammoniak vereinigt sich auch der ihm in den meisten Beziehungen so ähnliche Phosphorwasserstoff PH₃ mit den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden der Metalloïde; eine ganze Reihe solcher Körper, wie 2BF₃, PH₃¹⁾, oder BCl₃, PH₃²⁾ und BBr₃, PH₃³⁾ finden sich in der Literatur beschrieben. Die Verbindungsverhältnisse scheinen für den Phosphorwasserstoff stets einfachere zu sein als beim Ammoniak; die entstehenden Körper unterscheiden sich durch grössere Zersetzlichkeit von den entsprechenden Ammoniakverbindungen.

¹⁾ A. Besson, Compt. rend. 110, 81 [1890].

²⁾ A. Besson, Compt. rend. 110, 516 [1890].

³⁾ A. Besson, Compt. rend. 113, 78 [1891].

Ich habe nun gefunden, dass auch der Arsenwasserstoff in ähnlicher Weise zu reagiren vermag. Die so entstehenden Verbindungen übertreffen die Phosphorwasserstoffverbindungen noch erheblich an Zersetzlichkeit. Als erster dieser neuen Körper sei im Folgenden die Verbindung BBr_3 , AsH_3 beschrieben.

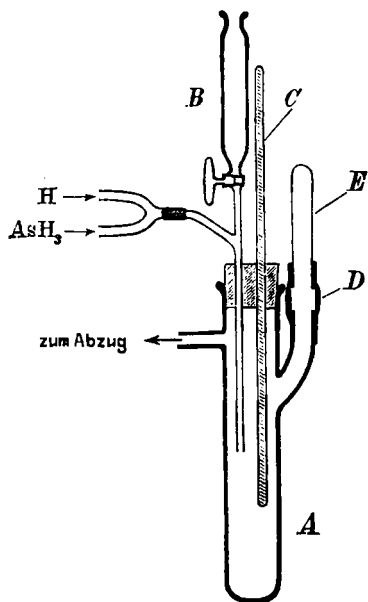
Bei gewöhnlicher Temperatur, desgleichen bei 0° reagiren Arsenwasserstoff und Borbromid nicht mit einander. Während sich das Borbromid mit dem Gase langsam verflüchtigt, zersetzt sich ein Theil des Arsenwasserstoffes zu Arsen und Wasserstoff, wie es ja auch unter dem Einflusse starker Säuren geschieht. Zu demselben Ergebniss gelangt man, wenn man den Arsenwasserstoff auf eine Lösung des Bromides in Schwefelkohlenstoff wirken lässt.

Die Vereinigung der beiden Körper gelingt nur, wenn man bei genügend niedriger Temperatur, mit verflüssigtem Arsenwasserstoff, arbeitet. Man kann z. B. über einigen Cubikcentimetern Borbromid unter hinlänglicher Kühlung Arsenwasserstoff verflüssigen, bis ein Ueberschuss an Letzterem zu bemerken ist; beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur bleibt dann die feste, weisse Doppelverbindung zurück. Für die Darstellung ist die geschilderte Arbeitsweise aber

deshalb nicht zu empfehlen, weil das Borbromid¹⁾ bei der zur Verflüssigung des Arsenwasserstoffes nöthigen Temperatur fest ist und die Reaction darum leicht unvollständig bleibt. Das so erhaltene Material enthält gewöhnlich einen Ueberschuss an Borbromid.

Zweckmässiger ist folgendes Verfahren. Man muss wegen der weiter unten näher geschilderten Empfindlichkeit der entstehenden Verbindung gegen Sauerstoff für peinlichste Fernhaltung der Luft sorgen. Das gelingt leicht mit dem durch die Figur erläuterten Apparate.

In dem Rohre A, welches, wie alle Theile des Apparates, sorgfältig getrocknet sein muss, verflüssigt man 10–15 ccm Arsenwasser-



¹⁾ Ich fand den in der Literatur nicht angegebenen Schmelzpunkt des Borbromides zu -42.5° .

stoff¹⁾. Man verschliesst dann das Zuleitungsrohr für den Arsenwasserstoff und leitet einen nicht zu langsamen Wasserstoffstrom hindurch. Es ist selbstverständlich, dass die Gase mit Phosphorpentoxyd von jeder Spur Feuchtigkeit befreit sein müssen. In den Tropftrichter B, der, wie das aus der Abbildung ohne Weiteres ersichtlich ist, an seinem unteren Theile ein der Zuleitung der Gase dienendes, schräg ange-setztes Rohr trägt, giebt man einige Cubikcentimeter Borbromid; man lässt dieselben dann langsam in den flüssigen Arsenwasserstoff hineintropfen. Die Temperatur des Arsenwasserstoffes wurde mit Hülfe eines durch flüssige Luft gekühlten Alkobolbades auf -80 bis -100^0 gehalten. Sehr wesentlich ist es, den Wasserstoffstrom während des Zutropfens des Borbromides nicht zu unterbrechen; anderenfalls verstopft sich das Abflussrohr des Tropftrichters augenblicklich an seinem unteren Ende, indem das Borbromid mit den Arsenwasserstoffdämpfen reagirt. Sobald alles Borbromid zugegeben ist, schliesst man den Hahn des Tropftrichters wieder und lässt den überschüssigen Arsenwasserstoff durch Erwärmung auf gewöhnliche Temperatur verdampfen.

An dem weiteren seitlichen Stutzen des Rohres A hat man mit Hülfe eines weiten dünnwandigen Gummischlauches das Gefäss befestigt (in der Figur ist es ein Wägeröhrchen E), in welches man die Substanz, ganz oder theilweise, überzuführen wünscht. Das gelingt leicht durch entsprechendes Neigen des Apparates. Der in der zweiten Bohrung des Gummistopfens leicht gleitend befestigte Glasstab C dient dazu, die Substanz zu zerkleinern und von den Wandungen loszulösen. Hat man eine Portion in der geschilderten Weise entnommen, so verschliesst man den Schlauch D durch einen Quetschhahn und ersetzt das Wägeröhrchen E durch ein anderes Gefäss.

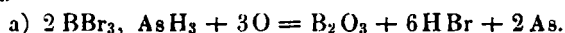
Der so erhaltene, weisse, amorphe Körper ist die Verbindung BBr_3 , AsH_3 , wie aus den am Schluss gegebenen Analysen hervorgeht. Ueber seine physikalischen Eigenschaften ist wenig zu sagen. Er zersetzt sich vollständig, ohne zu schmelzen. Die Dichte konnte ich wegen seiner Veränderlichkeit nicht bestimmen. Mit einiger Vorsicht kann man ihn durch Sublimation in einem geschlossenen Gefässe, an dem man eine Stelle stark abkühlt, in sehr lichtbrechenden, glitzernden, farblosen Kryställchen erhalten, welche sich unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung als schön ausgebildete, recht-

¹⁾ Zur Darstellung des Arsenwasserstoffes bediente ich mich des käuflichen Arsenszinks mit 40 pCt. Arsen. 100 g davon wurden mit etwa 200 ccm Wasser übergossen und zur Vermeidung des sehr lästigen Schäumens mehrere Millimeter hoch Rüböl darüber geschichtet. Auf Zugabe von erwärmter Schwefelsäure (1:1) erhält man einen längere Zeit anhaltenden, gleichmässigen Gasstrom.

winklige Tafeln und Prismen erweisen; die Kanten abstumpfende Flächen geben den Krystallen häufig hexagonales Aussehen.

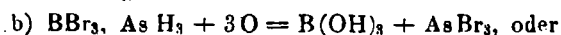
Was das chemische Verhalten der Verbindung anbelangt, so ist ihre merkwürdigste Eigenschaft ihre äusserst leichte Oxydirbarkeit. Sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, beginnt eine heftige, von starker Erwärmung begleitete Reaction. Hat die Luft ungehinderten Zutritt, so erfolgt meistens Entzündung; dieselbe tritt immer ein, sobald man die Luft durch reinen Sauerstoff ersetzt, und zwar auch noch bei einer Temperatur von -30° . Unterhalb -40° dagegen wirkt Sauerstoff nicht mehr ein. Diese Selbstentzündlichkeit muss sehr auffallen. Zwar finden wir sie wieder bei dem oben erwähnten von Besson dargestellten Borbromid Phosphorwasserstoff; doch ist sie in diesem Falle keineswegs überraschend, sie beruht eben auf der Selbstentzündlichkeit des nur locker gebundenen Phosphorwasserstoffes. Besson erwähnt, dass auch der bei der Zersetzung der Phosphorverbindung mit Wasser entwickelte Phosphorwasserstoff sich sofort an der Luft entzündete; wahrscheinlich war auch der zur Darstellung verwendete Phosphorwasserstoff bereits selbstentzündlich. Beim Arsenwasserstoff war dagegen von einer derartig leichten Oxydirbarkeit bisher nichts bekannt. Ich habe darum die Vorgänge bei dieser Oxydation eingehend untersucht und werde etwas ausführlicher darüber berichten.

An der Luft verbrennt die Substanz, sobald sie einmal Feuer gefangen hat, zu Borsäure, Arsentrioxyd und Bromwasserstoff; eine kleine Menge Arsen scheidet sich dabei elementar ab. Anders jedoch ist die Reaction, sobald man durch gemässigten Sauerstoffzutritt und Kühlung jede Erwärmung verhindert. Unter diesen Umständen verläuft sie grösstentheils nach der Formel



Das Arsen scheidet sich als rothbraune amorphe Masse ab, die bei längerem Stehen, besonders in Berührung mit Wasser, schwarz wird. Merkwürdiger Weise enthielt nun aber der Rückstand, welcher nach der obigen Gleichung nur aus Bortrioxyd und elementarem Arsen hätte bestehen sollen, immer noch erhebliche Mengen Brom und einer durch Wasser ausziehbaren Arsenverbindung, und zwar, wie meine Versuche ergaben, in der Form von Arsentribromid. Dasselbe liess sich durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff in krystallisirter Form isoliren; der Rückstand besteht alsdann nur noch aus Boroxyd und Arsen, er enthält also kein Arsentrioxyd. Die Menge des zurückbleibenden Arsenbromides ist keineswegs unbedeutend. Bei einer Reihe von Analysen war das als Tribromid bleibende Arsen ein Viertel bis die Hälfte des elementar abgeschiedenen. Da es also unzweifelhaft bewiesen war, dass ein grosser Theil des ursprünglich

vorhandenen Broms nicht, wie es die angeführte Gleichung fordert, als Bromwasserstoff fortgeht, sondern eben als Arsenbromid zurückbleibt, so entstand die Frage: Was wird aus dem diesen Brom entsprechenden Wasserstoff? In Gasform fand er sich in den bei der Oxydation entstehenden Gasen nicht vor; ebensowenig war er, wie ich zunächst annahm¹⁾, an Arsen gebunden; denn das zurückbleibende Arsen enthält keine wasserstoffärmere feste Arsenwasserstoffverbindung, erwies sich vielmehr als reines Arsen. Es blieb also nur die Annahme übrig, dass dieser Wasserstoff, der nicht in Form von Bromwasserstoff entweicht, an das Bortrioxyd, als Wasser, gebunden zurückbleibt, dass also die Reaction nur zum Theil nach obenstehender Gleichung a) verläuft, während ein anderer Theil nach einer Gleichung wie



c) $3 \text{BBr}_3, \text{AsH}_3 + 6 \text{O} = 3 \text{BO.OH} + 6 \text{HBr} + 2 \text{As} + \text{AsBr}_3$ reagirt. Die Gleichung c) ergibt einen Theil Arsenbromid auf 2 Theile elementares Arsen. ein Verhältniss, welches ich bei mehreren meiner Analysen sehr nahe bestätigt fand. Bei anderen Versuchen, besonders wenn die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen wurde, war allerdings die Menge des Arsenbromides geringer und ging, wie ich schon oben erwähnte, bis zur Hälfte des durch Gleichung c) geforderten Werthes herab. In diesen Fällen reagirt also ein grosser Theil der Substanz nach der ersten Gleichung a). Den directen Nachweis, dass sich wirklich ein Hydrat des Bortrioxydes bilde, konnte ich nicht erbringen; dagegen gelang es mir, auf zwei Arten zu beweisen, dass in der That eine grössere Menge Sauerstoff gebunden wird als der Gleichung a) entspricht.

Einmal bestimmte ich das Gesamtgewicht des bei der Oxydation einer bekannten Substanzmenge bleibenden Rückstandes, sowie die Menge des in ihm noch enthaltenen Arsens und Broms. Die Differenz gab das Gewicht der gebildeten Boroxydverbindung; dasselbe entsprach in der That etwa der Metaborsäure.

Zweitens bestimmte ich direct die Menge des bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffes. Es wurde ein Ueberschuss reinen trocknen Sauerstoffes, dessen Menge genau bekannt war, bei -20° über eine abgewogene Probe der Substanz geleitet und in den entweichenden Gasen, nach Absorption des Bromwasserstoffes durch Kalilauge, die Menge des unveränderten Sauerstoffes mittelst alkalischer Pyrogallol-lösung festgestellt. Ich fand so bei einem Versuch:

¹⁾ Diese Vermuthung war veranlasst durch eine Beobachtung Besson's Der von ihm dargestellte Körper $2\text{BF}_3, \text{PH}_3$ (Comptes rendus, 110, 81 (1890)) zersetzt sich nämlich beim Erwärmen in ABF_3 und PH_3 , neben freiem Wasserstoff und festem Phosphorwasserstoff.

Verbraucht 0.1288 g O

Berechnet nach Formel a) 0.0992 g O

Berechnet nach Formel c) 0.1323 g O;

auch hier lag also augenscheinlich hauptsächlich Metaborsäure vor.

Obschon nach meinen Versuchen über die Endproducte der Oxydation kaum noch ein Zweifel möglich ist, so ist damit das Wesen der Reaction doch nur sehr unvollkommen erklärt. Gleichung a) erscheint ja plausibel, wenn man annimmt, dass der Arsenwasserstoff in dieser Verbindung eine ihm sonst nicht zukommende leichte Oxydationsfähigkeit annehme und dass das nach der Gleichung



gebildete Wasser dann auf das Borbromid einwirke. Völlig unvereinbar aber sind mit dieser Voraussetzung die Gleichungen b) und c). Die Gleichung b) wäre leicht erklärlich, wenn dem Körper etwa die Constitution BH_3 , AsBr_3 zukäme. Vielleicht ist der reine Borwasserstoff, über den wir noch so gut wie nichts wissen, ein selbstentzündliches Gas, ähnlich dem Siliciumwasserstoff, und bei der Vereinigung von Arsenwasserstoff mit Borbromid lagern sich die beiden Körper wenigstens theilweise um zu Arsenbromid und Borwasserstoff. Ohne nähere Kenntniss der Eigenschaften des Letzteren, mit dessen Studium ich begonnen habe, bleibt freilich diese Vermuthung noch sehr ungewiss; denn alle anderen Reactionen stehen in bestem Einklang mit der Annahme, dass wir es mit einer Verbindung von Borbromid mit Arsenwasserstoff zu thun haben.

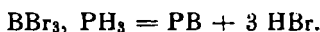
Ich fahre jetzt mit der Beschreibung der chemischen Eigenschaften des neuen Körpers fort.

Schon bei 0° findet ein langsamer Zerfall in die Componenten statt; beim Ueberleiten von Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure, d. h. wenn man den abgespaltenen Arsenwasserstoff stetig entfernt, verflüchtigt sich die Substanz unter schwacher Arsenabscheidung rasch, wobei natürlich, entsprechend der leichteren Flüchtigkeit des Arsenwasserstoffes, der Rückstand immer reicher an Borbromid wird. Diese Flüchtigkeit complicirte die behufs Untersuchung der Vorgänge bei der Oxydation ausgeführten Analysen, deren Resultate ich oben kurz wiedergegeben habe, insofern, als ein Theil der zu oxydirenden Substanz stets unverändert mit den Bromwasserstoffdämpfen sich verflüchtigte. Das so fortgehende Arsen wurde durch Absorption in concentrirter Salpetersäure bestimmt (bei den einzelnen Versuchen 10–20 pCt. des gesammten Arsens), aus seiner Menge die Quantität des unverändert verdampften Borbromides berechnet und bei der Berechnung des Analysenresultates berücksichtigt. Bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluss des Lichtes im zugeschmolzenen Rohr

aufbewahrt, hat sich die Substanz nach einigen Wochen quantitativ nach der Gleichung



zersetzt. Durch Erwärmen wird die Zersetzung sehr beschleunigt; bei 20° beginnt ein regelmässiger Gasstrom sich zu entwickeln, welcher anfangs fast reiner Arsenwasserstoff ist, bei stärkerem Erwärmen aber immer reicher an Wasserstoff wird. Nach längerem Erhitzen auf 90°, bis zum Siedepunkt des Borbromids, bleibt nur ein Gemenge von Borbromid und Arsen; eine Vereinigung des Bors mit Arsen findet dabei nicht statt. Die Phosphorwasserstoffverbindung zersetzt sich beim Erwärmen nach:

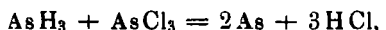


Mit Wasser reagirt die Substanz unter Bildung von Borsäure, Bromwasserstoff und Arsenwasserstoff; daneben scheidet sich etwas Arsen ab, dessen Menge aber sehr gering ist, wenn man die bei der Reaction entstehende Erwärmung durch Kühlen hintanhält.

Concentrirte Schwefelsäure ist ohne augenblickliche Einwirkung; concentrirte Salpetersäure dagegen oxydirt unter heftiger Erwärmung und starkem Zischen und Spritzen.

In trockenem Chlor findet sofort Entzündung statt, und die Substanz verbrennt vollständig mit schwach leuchtender bläulicher Flamme. Es entsteht schliesslich ein fester schneeartiger Körper, vielleicht eine Verbindung von Borchlorid mit Arsenchlorid. Auch auf Brom geworfen, reagirt die Verbindung heftig unter Bildung einer fahlen Flamme.

Arsenrichlorid wirkt noch bei -50° sofort ein: Es reagirt einerseits in bekannter Weise mit dem Arsenwasserstoff nach der Gleichung



andererseits setzt es sich mit dem Borbromid um in Arsenbromid und Borchlorid¹⁾. Diese beiden Körper sind also neben elementarem Arsen die Endproducte der Reaction.

Ammoniak substituirt den Arsenwasserstoff. Bei +10° entsteht, neben etwas abgeschiedenem Arsen, eine feste, weisse, an der Luft Ammoniak abdunstende Substanz von der Zusammensetzung



Gef. Br 73.15, NH₃ 23.61.

Ber. » 73.28, » 23.36.

Besson²⁾ erhielt denselben Körper, als er auf die bei höherer Temperatur dargestellte Verbindung $\text{BBr}_3, 4 \text{NH}_3$, Ammoniakgas bei

¹⁾ Vergl. Tarible, Comptes rendus 132, 207 [1901].

²⁾ Comptes rendus, 114, 542 [1892].

+ 10° einwirken liess. Bei niederer Temperatur, bei -25° z. B., ist die Ammoniakabsorption viel stärker, und es bildet sich ein flüssiger Körper, der aber beim Erwärmen den Ueberschuss an Ammoniak wieder abgibt. Aehnliches ist für das Borjodid bekannt, dessen bei gewöhnlicher Temperatur beständige Ammoniakverbindung $\text{BJ}_3, 5\text{NH}_3$ ¹⁾ bei 0° gleichfalls unter Verflüssigung Ammoniak bis zur Formel $\text{BJ}_3, 15\text{NH}_3$ aufnimmt.

Um die Aufzählung der Eigenschaften des Körpers zu beschliessen, sei hinzugefügt, dass er in seinen beiden Componenten erheblich löslich ist. Unlöslich ist er in Schwefelkohlenstoff. Bleibt Letzterer bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit mit ihm in Berührung, so löst er nur Borbromid heraus, während Arsenwasserstoff entweicht.

Zur Analyse wurde die Substanz entweder in einem langsamen Wasserstoffstrom der Selbstzersetzung überlassen, die nach einigen Tagen beendet war, oder durch einen sehr mässigen Luftstrom zersetzt. In beiden Fällen wurde der entwickelte Bromwasserstoff durch Absorption in Kalilauge (Lösung I) fixirt; zur Absorption des entweichenden Arsenwasserstoffes diente ein mit concentrirter Salpetersäure gefüllter, hinter die Kaliabsorptionsgefässe geschalteter Liebig'scher Kugelapparat. Alles elementar abgeschiedene Arsen wurde abfiltrirt und in Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wurde mit derjenigen aus der Kugelvorange vereinigt (Lösung II). Die Bor- und Brom-Bestimmungen wurden in Lösung I ausgeführt. Zur Arsenbestimmung wurden gleiche Theile von Lösung I und II zusammengegeben, die resultirende salpetersaure Lösung zur Trockne verdampft und das Arsen nach dem Aufnehmen mit Wasser als Magnesiumammoniumarseniat abgeschieden.

Ber. für $\text{BBr}_3, \text{AsH}_3$.		Gefunden		
	I	II	III	
B	3.34 pCt.	3.55 pCt.	3.49 pCt.	3.48 pCt.
Br	72.95 »	73.36 »	73.17 »	73.49 »
As	22.80 »	22.13 »	22.33 »	22.57 »
H	0.91 »	—	—	—
100.00 pCt.				

¹⁾ Besson, loc. cit.