

den erstgenannten Kohlenwasserstoffe keine Begleiter des Anthracens sind, während Fluoren einen erheblich niedrigeren Siedepunkt besitzt.

Die Farben der Additionsprodukte werden nun erheblich geändert, wenn in den Kohlenwasserstoffen noch andre Substituenten vorhanden sind. Besonders tiefgehend ist der Einfluß der Methylgruppen, die eine Verschiebung des Farbenton nach Rot bis Lila verursachen. Toluol, wie die drei Xyole, Mesitylen und Cumol geben ein mit der Zahl der Methylgruppen dunkler werdendes Rot¹⁾. Im Kern mit Halogen substituierte Benzolderivate unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen das Reagens wenig von der Farbe der Kohlenwasserstoffe; dagegen gibt Triphenyl-chlor-methan mit dem Reagens ein gelbes, in Kohlenstofftetrachlorid unlösliches Additionsprodukt, wie dies auch bei Anwendung anderer Metallchloride der Fall ist.

Die Anwesenheit von Nitro-, Amino- und Carboxyl-Gruppen bewirkt im allgemeinen eine starke Aufhellung des Farbenton bis gelb und weiß. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

284. Siegfried Hilpert und Fritz Herrmann:
Über die Anlagerung von metallischem Silber und Kupfer
an Arsenhalogenide.

[Aus dem Anorgan. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin.]
 (Eingegangen am 30. Juni 1913.)

Verbindungen, in denen Metalle ausschließlich Nebenvalenzen betätigen, sind bisher nur in geringer Zahl bekannt geworden. Zu ihnen gehören die Eisen- und Nickelcarbonyle, das Calciumammoniak $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ ²⁾ und sehr wahrscheinlich auch die von Sabatier und Senderens³⁾ beschriebenen Nitro-Metalle z. B. Cu_2NO_2 und Co_2NO_2 . Wir haben nun gefunden, daß auch Halogenverbindungen, so z. B. die des Arsens und Phosphors die Fähigkeit besitzen, mit Metallen zu leicht spaltbaren Verbindungen zusammenzutreten. Wir

¹⁾ Ganz eigentümlich ist die Tatsache, daß sich dieser Einfluß der Methylgruppen auch in rein aliphatischen Verbindungen bemerkbar macht. So gibt Isoamyläther eine tief lila gefärbte Additionsverbindung. Welche Gruppe hier farbbildend wirkt, kann man nach den bisherigen Erfahrungen nicht übersehen, so daß wir hier noch weitere Versuche ausführen wollen. Trimethyläthylen, Carven und Camphen geben braunrote Färbungen; doch ist es in diesen Fällen möglich, daß auch die doppelte Bindung mitwirkt.

²⁾ C. r. 127, 658 [1898]. ³⁾ A. ch. [7] 7, 399 ff. [1896].

haben zunächst die Produkte untersucht, welche Arsenchlorid und -bromid mit Silber und Kupfer bilden. Schüttelt man z. B. molekulares Silber mit geschmolzenem Arsenbromid, so nimmt das Metall von diesem so viel auf, daß die Zusammensetzung Ag_7AsBr_3 erreicht wird. Der Beweis, daß diese Substanz ein chemisches Individuum darstellt, folgt aus den eigentümlichen Spaltungsreaktionen, denen man sie unterwerfen kann. Beim Erwärmen mit wäßrigem Ammoniak, Kalilauge usw. wird metallisches Silber zurückgebildet, während das Arsenbromid in Lösung geht. (Spaltung I.) Daß überhaupt die direkte Bindung zwischen Arsen und Brom in dem Anlagerungsprodukt noch vorhanden ist, folgt aus der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid, bei welcher Triphenylarsin in einer Ausbeute von 70 % der Theorie gebildet wird.

In ganz anderer Weise verläuft die Spaltung in Cyankaliumlösung. Hier ist das Bestreben des Silbers, sich zu oxydieren und als Cyankomplex in Lösung zu gehen, so groß, daß bei der Spaltung die Bromatome größtenteils mit gelöst werden und freies Arsen zurückbleibt. (Spaltung II.) Ein Kontrollversuch, bei dem wir molekulares Silber mit einer Lösung von Cyankalium und arseniger Säure digerierten, zeigte, daß auch hierbei Arsen reduziert wird, aber so langsam und aus so konzentrierter Lösung, daß man das Ergebnis der Spaltung II nicht lediglich auf einen sekundären Vorgang zurückführen kann. Beim Erhitzen ist das Additionsprodukt sehr beständig, und erst bei dunkler Rotglut verflüchtigt sich Arsen im Kohlensäurestrom. Man bleibt mit diesen chemischen Eigenschaften im Einklang, wenn man folgende Konstitutionsformel annimmt.



Danach sind also die Silberatome durch drei Nebenvalenzen an das Arsen als Zentralatom geknüpft. Da dieses sehr wahrscheinlich die maximale Koordinationszahl 6 besitzt, ist demnach das Additionsprodukt koordinativ gesättigt. Daß sowohl Arsenchlorid wie Arsenbromid noch starke Nebenvalenzen besitzen, geht aus ihrer Fähigkeit hervor, auch mit Ammoniak zu Additionsprodukten zusammenzutreten¹⁾, z. B. $\text{AsCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ und $2 \text{AsCl}_3 \cdot 7 \text{NH}_3$.

Merkwürdigerweise ist nun die Verbindung, welche durch Addition von Silber an Arsenchlorid erhalten wird, etwas anders als die Bromverbindung zusammengesetzt, nämlich entsprechend der Formel $7 \text{Ag} \cdot 2(\text{AsCl}_3)$. In ihren chemischen Eigenschaften gleicht sie jedoch

¹⁾ Rose, Pogg. A. 52, 62 [1841]; Besson, C. r. 110, 1258 [1890].

vollkommen dem Arsenbromid-Silber. Die Spaltung I erfolgt mit Wasser, Ammoniak, Kalilauge und Phenyl-magnesiumbromid. Beim Behandeln mit Cyankalium-Lösung wird rasch Chlor'silber abgespalten und man erhält Silberarsenid von der Zusammensetzung AgAs_2^1), aus dem erst bei längerem Digerieren langsam weiter Metall herausgelöst wird. Augenscheinlich ist also im Arsenchlorid-Silber ein Atom des Metalles anders gebunden als die übrigen. Am nächsten liegt der Gedanke, hier eine feste Lösung einer Verbindung Ag_2AsCl_3 in Metall anzunehmen; auf diese Weise fällt die Notwendigkeit weg, das 7. Silberatom konstitutiv aufzufassen. Es ist jedoch sehr auffällig, daß auch die Verbindungen des Kupfers den Formeln $7\text{Cu}, 2\text{AsCl}_3$ bzw. $7\text{Cu}, 2\text{AsBr}_3$ entsprechen. Da in allen drei Fällen jedenfalls die Grenzwerte der Aufnahme an Arsenhalogenid erreicht sind, muß man annehmen, daß die festen Lösungen gesättigt sind. In diesem Fall ist es nun schwierig oder fast unmöglich, zu entscheiden, ob chemische Verbindungen vorliegen oder nicht. Der eine von uns hat an anderer Stelle abgeleitet²⁾), in welcher Weise man bei solchen Löslichkeitsgrenzen zu einer Entscheidung kommen kann. Allgemein ist die Konzentration einer gesättigten Lösung nicht an bestimmte einfache stöchiometrische Zusammensetzungen gebunden. Wenn nun in mehreren analogen Reihen jedesmal die Löslichkeitsgrenze mit einem einfachen Atomverhältnis zusammentrifft, so ist das Vorhandensein von Verbindungen wahrscheinlich. Das würde für die eben besprochenen Fälle zutreffen; doch fehlen dann sichere Grundlagen zu einer Beurteilung des Valenzverlaufes im Molekül, so daß eingehendere Betrachtungen hierüber zurückgestellt werden sollen, bis noch weiteres Experimentalmaterial vorliegt³⁾). Auffällig ist es jedenfalls auch, daß Ammoniak Aulagerungsverbindungen vom gleichen Typus zu liefern scheint.

Die Kupfer-arsenhalogenide zeigen weitgehende chemische Analogie mit den entsprechenden Silerverbindungen. Nur bewirkt der weniger edle Charakter des Kupfers, daß die Spaltung I lediglich

¹⁾ Ob es sich hier um eine chemische Verbindung handelt, ist unentscheidbar; jedenfalls gelingt es nicht, direkt Silber und Arsen mit einander zu vereinigen. Auch Versuche, bei denen wir Arsendampf unter Druck auf Silber einwirken ließen, blieben ohne Resultat.

²⁾ S. Hilpert, Jahrbuch f. Radioaktivität u. Elektrotechnik 10, 116 [1913].

³⁾ Man könnte z. B. annehmen, daß bei der Bindung zwischen dem negativen Arsen und dem Halogen letzteres noch Nebenvalenzen besitzt, durch welche Metall gebunden werden kann. Bei einer Verbindung $7\text{Ag} \cdot 2\text{AsCl}_3$ bindet dann ein Atom Silber durch Nebenvalenzen 2 Moleküle Arsentrichlorid, an deren Chloratome wieder sechs Silberatome angelagert sind. Freilich sind unsere Versuche, Silber an Chlorwasserstoff anzulagern, erfolglos geblieben.

mit Phenyl-magnesiumbromid möglich ist. Durch Kalilauge, Ammoniak, Salzsäure wird fast das gesamte Kupfer als Oxydul oder Cuprosalz abgespalten, während Arsen reduziert wird. Der gleiche Vorgang erfolgt beim Erhitzen. Für die Konstitution dieser Kupferverbindungen gilt also das Gleiche, was oben für die Silberverbindungen angeführt ist. Vor allem beweist die Bildung von Triphenylarsin, daß auch hier Arsen und Halogen ihre direkte Bindung behalten.

Wie uns vorläufige Versuche gezeigt haben, lassen sich nun Substanzen von denselben chemischen Eigenschaften auch umgekehrt durch Einwirkung von Arsendampf auf Halogensilber und Cuprochlorid bei 500° darstellen¹⁾. Die Abspaltung des Arsens bei höheren Temperaturen ist demnach ein reversibler Vorgang. Da andre Metalle sich ebenfalls mit Arsenhalogeniden verbinden und andererseits auch andre Halogenverbindungen Additionsprodukte mit Metallen liefern, so liegt hier noch ein anscheinend ziemlich umfangreiches Arbeitsgebiet vor, das vielleicht neue Gesichtspunkte zur Nebenvalenz-Bindung von Elementen erbringen kann. Diese Additionsverbindungen gewinnen sogar ein allgemeineres chemisches Interesse, wenn man berücksichtigt, daß die Reaktion zwischen Kupfer und Arsenchlorid in der Wärme oder in wäßrigen Lösungen einfach zu einer Reduktion von Arsen führt. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß auch in vielen anderen Fällen vor der Reduktion zuerst eine Anlagerung des reduzierenden Metalles und dann wieder eine Abspaltung gleichzeitig mit dem Halogen erfolgt. Die Isolierung ist in den eben besprochenen Fällen verhältnismäßig leicht, weil keine stark reduzierenden Metalle zur Anwendung gekommen sind, so daß die Additionsprodukte noch in verschiedener Richtung spaltbar sind.

Silber und Arsenbromid.

Das für diese Versuche verwandte molekulare Silber wurde durch Reduktion einer Silbernitrat-Lösung mit Hydrazinsulfat in ammoniakalischer Lösung oder meist durch Reduktion von Chlorsilber mit Zink hergestellt. 3—4 g dieses Materials wurden im zugeschmolzenen Rohr mit ca. 30 g Arsenbromid, also einem großen Überschuß, geschüttelt. Die Reaktion, deren Eintreten sich durch Schwarzfärbung des Silbers bemerkbar machte, begann schon in der Kälte und zwar beim Erwärmten im Wasserbade in mehreren Stunden beendet. Vorsichtshalber wurde die Reaktionsdauer auf 24 Stunden ausgedehnt. Es ist hierbei absolut notwendig, öfters kräftig umzuschütteln,

¹⁾ Sehr wahrscheinlich gehören zu dieser Gruppe auch die bisher in reiner Form nicht isolierten Produkte, die bei der Reaktion zwischen Silbernitrat und Arsenwasserstoff oder Phosphorwasserstoff, denen man die Zusammensetzung $\text{Ag}_3\text{As}, 3\text{AgNO}_3$ oder $\text{Ag}_3\text{P}, 3\text{AgNO}_3$ zuschreibt. Wir beabsichtigen, hierüber noch Versuche anzustellen.

namentlich zu Beginn der Reaktion, da sich sonst das Pulver leicht zu harten Körnern zusammenballt.

Die über dem Reaktionsprodukt stehende Flüssigkeit erwies sich als reines, geschmolzenes Arsenbromid; sie wurde abgegossen und der Rückstand sorgfältig mit absolutem Äther bis zum Verschwinden der Bromreaktion gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxid bestand das Reaktionsprodukt aus einem amorphen, schwarzen, geruchlosen Pulver.

Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung mußte in mehreren Portionen durchgeführt werden. Zur Bestimmung von Silber und Arsen wurde mehrmals mit heißem, wäßrigem Ammoniak ausgezogen, wobei Arsen und Brom ganz, das Silber nur in ganz geringen Mengen in Lösung ging. Im Filtrat wurde das Silber durch Ansäuern mit wenig Salpetersäure abgeschieden, abfiltriert und dann das Arsen nach Hinzufügen von Salzsäure als Sulfid gefällt und bestimmt. Das zurückbleibende Silber konnte als solches gewogen werden, da es vollkommen arsen- und bromfrei war. Zusammen mit dem aus der ammoniakalischen Lösung abgeschiedenen Bromsilber ergab sich der Gesamtsilbergehalt. Das Brom wurde durch Erhitzen im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat bestimmt.

Es wurden folgende Prozentzahlen¹⁾ gefunden:

$$\begin{array}{lll} \text{Ag}_3\text{AsBr}_3. & \text{Ber. Ag } 50.7, & \text{As } 11.74, \quad \text{Br. } 37.56, \\ & \text{Gef. } > 51.1, 50.1, > 11.1, 11.5 > 37.7, 37.1. \end{array}$$

Das spez.-Gew. wurde unter Benzol bestimmt und ergab $D_4^{25} = 5.55$.

Im Kohlensäurestrom oder im Vakuum kann man das Produkt ziemlich hoch ohne Zersetzung erhitzen; bei dunkler Rotglut jedoch verflüchtigte sich das Arsen unter Spiegelbildung, und es hinterblieb Bromsilber. Beim Erhitzen an der Luft fand rasche Zersetzung unter Bildung von Arsentrioxyd statt.

Mit Wasser reagierte das Produkt in der Kälte kaum, rascher in der Hitze unter Bildung von grauem, metallischem Silber, das geringe Mengen Brom enthielt. Mit Ammoniak und Kalilauge ging diese Spaltung schon in der Kälte vor sich. Mit Salpetersäure hellte sich die Farbe langsam auf bis braun, aber es gelang selbst durch stundenlanges Digerieren mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade nicht, das gesamte Arsen in Lösung zu bringen. Aus diesem Grunde mußte auch der oben angegebene umständliche Weg der Analyse eingeschlagen werden.

Die Spaltung mit Cyankalium führten wir in der Weise durch, daß das Produkt in einer konzentrierten Lösung dieses Salzes etwa

¹⁾ Bei der Beurteilung dieser Analysenzahlen muß man berücksichtigen, daß eine andere Methode der Reinigung als die oben angegebene nicht möglich ist.

24 Stdn., zuletzt unter Erwärmung, digeriert wurde. Das Pulver nahm hierbei eine bräunliche Farbe an und enthielt nur noch Spuren von Halogen. Nach dem Auswaschen und Trocknen im Vakuum-Exsiccator ergab die Analyse folgende Zusammensetzung:

Ag 26.5. As 71.9.

Diese Zusammensetzung entspricht zufällig ziemlich genau einem Atomverhältnis Ag : As = 1 : 4. Jedenfalls ist die Reduktion des Arsenchlorids bei weitem vorwiegend.

Spaltung mit Phenyl-magnesiumbromid.

2 g der Verbindung wurden in eine Lösung von 10 g Brombenzol, 1.5 g Magnesium und etwa 50 g Äther eingetragen. Es erfolgte eine lebhafte Reaktion, die beim Nachlassen durch Erwärmung unterstützt wurde. Die Flüssigkeit nahm hierbei eine permanganatrote Färbung an, die beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig verschwand, und aus der ätherischen Lösung konnten 0.7 g Triphenylarsin statt 0.96 ber. (Schmp. 58°) isoliert werden.

Der schwarze Rückstand bestand größtenteils aus einem Gemisch von Silber und Bromsilber.

Silber und Arsenchlorid.

Für die Darstellung gilt dasselbe, was oben für das Additionsprodukt mit Arsenbromid gesagt wurde. Die Analyse wurde auf dem gleichen Wege wie dort durchgeführt und ergab folgende Werte:

7 Ag. 2(AsCl₃). Ber. Ag 67.6, As 13.4, Cl 19.03.
Gef. » 66.7, 67.0, 68.0, 67.7, » 13.9, 13.8, » 19.6, 19.0.

Für eine Verbindung Ag₃AsCl₃ würden sich folgende Prozentzahlen ergeben:

Ag 64.1. As 14.85. Cl 21.06.

Die Abweichungen sind zu groß, als daß diese Formel in Betracht käme.

Das spez. Gew. betrug D₄²⁵ = 4.67.

Die chemischen Eigenschaften sind denen des Silberarsenbromids ganz analog; nur die Zersetzung mit Wasser beginnt bereits in der Kälte und beim Stehen an feuchter Luft.

Die Spaltung mit Cyankalium führte nach 24-stündiger Einwirkung zu einem bräunlichen Pulver, das nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen folgende Zusammensetzung besaß:

AgAs ₂ .	Ber. Ag 41.85,	As 58.15.
	Gef. » 40.8, 39.1,	» 59.5.

(für zwei Produkte gleicher Darstellung.)

Bei weiterem Digerieren desselben mit Cyankalium-Lösung wurde das Silber ganz langsam herausgelöst. Wir erhielten z. B. schließlich Produkte mit 27 % Ag und 17.5 % Ag. Es ist demnach nicht möglich, auf diesem Wege zu vollkommen definierbaren Silber-Arsen-Verbindungen zu gelangen.

Die Spaltung mit Phenyl-magnesiumbromid ergab bei Anwendung von 2 g Substanz, 10 g Brombenzol, 1.5 g Magnesium und 50 g Äther 0.8 g Triphenylarsin.

Kupfer und Arsenbromid.

Das Kupfer wurde durch Reduktion von staubfein gepulvertem, reinem Oxyd mit Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur gewonnen. 3 g Kupfer wurden mit etwa 30 g Arsenbromid im zugeschmolzenen Rohr geschüttelt. Die Reaktion begann schon in der Kälte und war nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Das Arsenbromid wurde abgegossen und der schwarze Niederschlag mit absolutem Äther bis zum Verschwinden der Brom-Reaktion ausgewaschen.

Die Analyse des getrockneten Produkts wurde in mehreren Portionen durchgeführt.

Das Arsen wurde mit Kupferchlorür und Salzsäure überdestilliert und als Sulfid bestimmt. Zur Kupfer-Bestimmung wurde mit verdünnter Salpetersäure oxydiert und die Lösung in heiße Kalilauge eingetragen und das abgeschiedene Kupferoxyd als solches gewogen¹⁾). Das Brom wurde nach Carius im Einschmelzrohr bestimmt.

Es wurden folgende Prozentzahlen gefunden:

7 Cu.2(AsBr₃). Ber. Cu 41.4, As 13.95, Br 44.63.
Gef. » 42.3, 42.2, » 13.5, » 43.7, 44.4.

Das spez. Gew. betrug D₄²⁵ = 4.79.

Kupfer und Arsenchlorid.

Das Additionsprodukt mit Arsenchlorid wurde in der gleichen Weise hergestellt und besaß folgende Zusammensetzung:

7 Cu.2(AsCl₃). Ber. Cu 55.1, As 18.56, Cl 26.34.
Gef. » 55.4, 55.6, » 19.1, » 27.2, 26.0.

Das spez. Gew. betrug D₄²⁵ = 3.90.

Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom verflüchtigte sich in beiden Produkten das Arsen zum großen Teil. Das Additionsprodukt mit Arsenbromid war sogar gegen heißes Wasser recht beständig. Bei Gegenwart von Ammoniak trat Blaufärbung ein. Kalilauge verwandelte den Körper schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, in Kupferoxydul, das sich in überschüssiger Salzsäure löste, und in Arsen, das hierbei schwarz zurückblieb. Metallisches Kupfer trat nur in geringen Mengen auf.

Das Additionsprodukt mit Arsenchlorid zeigte die gleichen Reaktionen, nur trat hier bereits beim Erwärmen mit Wasser eine gelbe, aus Kupferoxydul bestehende Suspension auf. Dieselbe Spal-

¹⁾ Über diese einfache Trennung, die sich auch bei andren Metallen bewährt hat, soll demnächst besonders berichtet werden.

tung trat fernerhin ein beim Kochen mit Salzsäure und Digerieren mit Cyankalium-Lösung.

Spaltung mit Phenyl-magnesiumbromid.

Es wurden 2 g des Arsenchlorid-Kupfers in eine Lösung von 10 g Brombenzol, 1.5 g Magnesium und etwa 50 g Äther eingetragen. Die Reaktion trat bereits in der Kälte ein und wurde nach dem Nachlassen durch Erwärmen unterstützt. Die Lösung färbte sich tiefgrün, was möglicherweise auf Bildung geringer Mengen Kupferbromids zurückzuführen ist.

Nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure ließen sich 1.2 g Triphenyl-arsin nachweisen (ber. 1.5 g). Die Reaktion mit Kupfer-arsenbromid verlief in derselben Weise.

Einwirkung von Arsendampf auf Chlorsilber und Kupferchlorür.

1 g trocknes Chlorsilber wurde mit 2 g Arsen im zugeschmolzenen Rohr auf 520° 3 Stunden erhitzt. Das Chlorsilber nahm hierbei eine tiefschwarze Farbe an und war mit überschüssigem Arsen durchsetzt. Beim Digerieren mit Ammoniak ging lediglich Arsen und Chlor in Lösung, während das Silber metallisch zurückblieb.

Die Eigenschaften des Produktes entsprechen also denen der aus Arsenchlorid und Silber erhaltenen Verbindung.

Das Kupferchlorür wurde in der gleichen Weise mit Arsen behandelt. Auch hier trat Schwarzfärbung ein und das Produkt zeigte die gleichen Eigenschaften wie das aus dem Metall erhaltene.

285. C. Neuberg und Joh. Kerb: Über die Vorgänge bei der Hefegärung.

[Aus d. chem. Abteil. d. Tierphysiolog. Instituts d. Kgl. Landw. Hochsch. Berlin.]
(Eingegangen am 23. Juni 1913; vorgetragen ¹⁾ in der Sitzung vom 9. Juni 1913.)

In der Hefe findet sich, wie in einer längeren Reihe von Mitteilungen ²⁾ Neuberg und Mitarbeiter gezeigt haben, ein Ferment, das α -Ketosäuren unter Abspaltung von Kohlensäure zerlegt. Dieses Enzym haben wir wegen dieser Wirkung Carboxylase genannt und den Vorgang, der sich bei Nichtzuckerstoffen abspielt, als zuckerfreie Gärungen bezeichnet.

¹⁾ Erscheint ausführlich in der Biochem. Zeitschr.

²⁾ Die gesamte Literatur, die wir hier nicht anführen, ist kritisch behandelt bei C. Neuberg »Der Zuckerumsatz der Zelle« in Oppenheimers Handb. der Biochemie. Ergänzungsband 1913.