

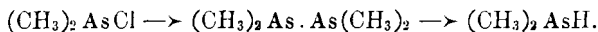
Mitteilungen.

23. Fr. Fichter und Ephraïm Elkind: Elektrochemische Versuche mit organischen Arsen-Verbindungen.

(Eingegangen am 9. Dezember 1915.)

Durch frühere Studien über die elektrochemische Reduktion und Oxydation organischer Schwefelverbindungen¹⁾ wurden wir angeregt, das Verhalten der organischen Arsenverbindungen in der gleichen Richtung zu untersuchen. In der Literatur liegen bezüglich der elektrolitischen Oxydation organischer Arsenverbindungen bisher gar keine Angaben vor; aber die elektrolitischen Reduktionsverfahren haben schon mehrfach in diesem Gebiet Anwendung gefunden.

William M. Dehn²⁾ reduzierte elektrolitisch Kakodylchlorid über Kakodyl zum Dimethylarsin:



Es gelang ihm indes nicht, Kakodylsäure elektrochemisch anzupacken.

Heinrich Bart³⁾ arbeitete ein Verfahren zur elektrolitischen Reduktion aromatischer Arsenoxyde und Arsinsäuren aus. Die Patentbeschreibung enthält weder eine klare Auseinandersetzung des Reaktionsverlaufs, noch eine genügende Beschreibung der erhaltenen Produkte, und sie bringt als Beispiele hauptsächlich mehrfach substituierte arsenhaltige Abkömmlinge des Phenols.

Endlich findet sich eine ganz kurze Notiz über die elektrolitische Reduktion von Äthyl-kakodylsäure zu Äthyl-kakodyloxyd in der Arbeit von P. Klason⁴⁾ über das Gosiogas, die erst im Verlauf unserer Untersuchung veröffentlicht wurde.

1. Elektrolitische Reduktion der *p*-Amino-phenyl-arsinsäure.

Bei der Darstellung der *p*-Amino-phenyl-arsinsäure⁵⁾ fanden wir es vorteilhaft, ein Gemisch von 300 g Anilin und 142 g Arsensäure, auf kleine Kölbchen verteilt, 12 Stunden auf 150° zu erhitzen, und somit die Temperatur wesentlich niedriger zu halten, als gewöhnlich angegeben wird (meist 170

¹⁾ Z. El. Ch. 13, 310 [1907]; B. 42, 4308 [1909]; 43, 3032, 3422 [1910]; 44, 3636 [1911]; 45, 1373 [1912]; 47, 1526 [1914]; 48, 1150 [1915].

²⁾ Am. 33, 101 [1905]; 40, 88 [1908].

³⁾ D. R.-P. 270568 v. 25. 11. 1911 [19. 2. 1914]. ⁴⁾ B. 47, 2634 [1914].

⁵⁾ L. Benda und R. Kahn, B. 41, 1672 [1908]; L. Benda, B. 41, 2367 [1908].

—200°). Unter diesen Umständen bilden sich weniger dunkelgefärbte Nebenprodukte, und die Menge der sekundären Diamino-diphenyl-arsinsäure ist gering; das heiße, noch flüssige Kondensationsprodukt wird mit heißem Wasser herausgespült, alkalisiert, mit Wasserdampf vom Anilin befreit, dann von Harztröpfchen abfiltriert, mit Salzsäure genau neutralisiert, und durch reichliche Anwendung von Tierkohle entfärbt. Durch Abkühlen der filtrierten Lösung erhält man schneeweiße Krystalle von *p*-Amino-phenyl-arsinsäure in einer Ausbeute von 40 g.

Alle unsere Versuche an fetten und aromatischen Arsinsäuren haben uns gezeigt, daß das fünfwertige Arsen in den organischen Verbindungen nur in saurer Lösung durch elektrolytischen Wasserstoff reduziert wird, während es in alkalischer Lösung vollkommen unberührt bleibt. In dieser Beziehung besteht eine volle Analogie zwischen dem Verhalten der Arsensäure und dem ihrer organischen Abkömmlinge. E. Covelli¹⁾ hat auf die Nichtreduzierbarkeit der Arsensäure in alkalischer Lösung sogar eine elektrolytisch-analytische Trennungsmethode gegründet, insofern arsenige Säure bzw. Arsenite auch in alkalischer Lösung reduzierbar sind.

Eine Tonzelle von 35—40 mm Durchmesser ist durch einen sehr gut passenden zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der einerseits die kolbenförmige gestielte Kathode, andererseits ein Gasableitungsrohr trägt. In die Tonzelle kommt die zu reduzierende Lösung, während der Anodenraum aus einem dickwandigen Becher besteht, in welchem eine Bleischlange als Anode und als Kühler dient. Kathodenflüssigkeit ist eine Lösung von *p*-Amino-phenyl-arsinsäure in doppelt-normaler Salzsäure, Anodenflüssigkeit 2*n*-Salzsäure.

Eine wesentliche Bedingung für den richtigen Verlauf der Reduktion ist der luftdichte Abschluß der Kathodenzelle. Unter diesen Umständen wird die *p*-Amino-phenyl-arsinsäure über das *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd hinweg fast glatt zum *p*-Amino-phenyl-arsin reduziert, das als farbloses Chlorhydrat gelöst bleibt; der Verlauf der Reduktion läßt sich durch das Schema:

$$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} \longrightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsH}_2$$

ausdrücken. Sowie infolge von Undichtigkeiten Luft in die Reduktionszelle gelangt, wird das außerordentlich empfindliche *p*-Amino-phenyl-arsin zum *p*-Arseno-anilin oxydiert, dessen salzsaures Salz sich durch seine schöne gelbe Farbe und durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Der Nachweis, daß das von Rob. Kahn²⁾ beschriebene *p*-Amino-phenyl-arsin das eigentliche Reduktionsprodukt darstellt, kann leicht

¹⁾ Ch. Z. **33**, 1209 [1909]; vergl. auch Boll. Chim. Farm. **49**, 50 [1910]; C. **1910**, II, 23.

²⁾ Ch. Z. **36**, 1099 [1912].

erbracht werden durch Verarbeitung einiger Portionen von je 4.34 g *p*-Amino-phenyl-arsinsäure in 2*n*-Salzsäure an amalgamierten Zinkkathoden. Nach Beendigung der Reduktion wird der Elektrolyt in einer Leuchtgas- oder Wasserstoffatmosphäre alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Öl bei niedrigem Druck mit Wasserdampf übergetrieben. Die mit Äther gesammelten Öltropfen zeigen unter 13 mm Druck einen Siedepunkt von 133.5° und oxydieren sich mit großer Leichtigkeit.

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsH}_2$. Ber. As 44.37. Gef. As 44.06, 44.17.

Mit der einfachen, oben beschriebenen Apparatur haben wir nun den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf den Verlauf der elektrolitischen Reduktion geprüft.

a) Einfluß des Kathodenmaterials. Da auch bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäure die Arsinsäuren nicht eben leicht reduziert werden, spielt die Wahl des Kathodenmetalls eine bedeutende Rolle. Durch vergleichende Messung des in gleichen Zeiten aus einem Knallgas-Coulombmeter und aus der Reduktionszelle entwickelten Wasserstoffs untersuchten wir das Verhalten von Kathoden aus Blei, aus Kupfer, aus amalgamiertem Blei, aus amalgamiertem Zink und aus Quecksilber, wobei sich die amalgamierten Zinkkathoden als besonders wirksam erwiesen. Etwas weniger günstig arbeitet die Quecksilberkathode, der die amalgamierte Bleikathode fast völlig ebenbürtig ist. Noch ungünstiger gestaltet sich die Arbeit bei Anwendung der einfachen Bleikathode, mit welcher die Kupferkathode ungefähr gleichen Schritt hält. Die beiden letzten Kathoden werden im Verlauf der Reduktion raub und dunkel.

Die kolbenförmigen Kathoden besaßen einen genügend großen Durchmesser, um die Reduktionsflüssigkeit trotz ihres geringen Volumens in der Tonzelle hoch aufzustauen; die benetzte Metalloberfläche betrug rund 25 qcm, so daß bei der Stromstärke von 2 Amp. eine Stromdichte von 0.08 Amp./qcm herrschte. Nur die Quecksilberkathode arbeitete mit der höheren Stromdichte von 0.18 Amp./qcm, weil ihre ebene Oberfläche nur 11 qcm betrug. Die Ausbeuten wurden nicht nur durch Messung des unverbrauchten Wasserstoffs, sondern auch durch Wägung des aus der Reduktionsflüssigkeit nachträglich beim Luftdurchsaugen durch Oxydation erhaltenen *p*-Arseno-anilin-Chlorhydrats bestimmt. Dieses Salz war bei Verwendung quecksilberhaltiger Kathoden stets rötlich-gelb, während bei Verwendung von Bleikathoden ein rein hellgelbes Präparat erzielt wird.

Katholyt: 2.17 g *p*-Amino-phenyl-arsinsäure in 25 ccm 2*n*-Salzsäure.

Kathodenmetall . . .	Cu	Pb	amalg. Pb	Hg	amalg. Zn
Wasserstoffausnützung	32.9 %	37 %	72.0 %	73.1 %	81.5 %
Stoffausbeute. . . .	35 %	36.9 %	70 %	70 %	80 %

b) Einfluß der Stromdichte. An Bleikathoden hat die Steigerung der Stromdichte einen günstigen Einfluß.

Katholyt: 2.17 g *p*-Amino-phenyl-arsinsäure in 25 ccm 2-*n*-Salzsäure.

Kathode: Blei.

Stromdichte in Amp./qcm . . .	0.019	0.038	0.076	0.114
Wasserstoffausnützung	24 %	22.7 %	35 %	54.4 %
Stoffausbeute	24.8 %	24 %	34 %	54.2 %

An den amalgamierten Kathoden läßt sich keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erzielen.

c) Einfluß der Zusammensetzung des Katholyten. Infolge der Verarmung der Umgebung der Kathode an Salzsäure beobachteten wir namentlich auf der Oberfläche der langsamer arbeitenden Kathoden oft ölige Abscheidungen des *p*-Amino-phenyl-arsins, das durch seinen isonitrilartigen Geruch erkannt wird, und das die Kathode unbenetzbar macht. Man kann dies vermeiden durch Anwendung von alkoholhaltiger Salzsäure.

Katholyt: 2.17 g *p*-Amino-phenyl-arsinsäure in einer Mischung von 4 ccm konzentrierter Salzsäure, 18 ccm Alkohol und 3 ccm Wasser¹⁾.

Kathodenmetall . . .	Cu	Pb	amalg. Pb	Hg	amalg. Zn
Wasserstoffausnützung	36.2 %	43.5 %	78.8 %	71.4 %	71.9 %
Stoffausbeute	36 %	44.3 %	83.7 %	70 %	70 %

Die Verbesserung ist beim Blei und beim amalgamierten Blei sehr merklich.

Eine höhere Anfangskonzentration der Salzsäure als doppelt-normal, die an sich ebenfalls der Ausscheidung der *p*-Amino-phenyl-arsinbase entgegenwirken würde, ist dagegen ungünstig, weil das salzsaure Salz des *p*-Amino-phenyl-arsins in der konzentrierteren Säure weniger löslich ist und dann als weiße, pulverige, krystallinische Schicht die Kathode bedeckt. Ein Kochsalzzusatz hat infolge der Massenwirkung der Chlorionen ähnliche Wirkung. Versetzt man die an einer amalgamierten Zinkkathode in 2-*n*-Salzsäure erhaltene klare farblose Reduktionsflüssigkeit rasch mit 5-*n*-Kochsalzlösung, so fällt das salzsaure *p*-Amino-phenyl-arsin sozusagen quantitativ aus in Form schöner schneeweißer Nadelchen, die sich aber an der Luft allmählich gelb färben.

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsH}_2$, HCl. Ber. As 36.49, Cl 17.27.

Gef. » 36.08, » 17.89.

Verwendet man als Katholyten 2-*n*-Schwefelsäure, so tritt eine ganz ähnliche Schwierigkeit auf wie mit konzentrierter Salzsäure,

¹⁾ Alkoholreichere Mischungen lösen die *p*-Amino-phenyl-arsinsäure nicht auf.

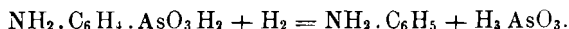
denn das Sulfat des *p*-Amino-phenyl-arsins ist in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich, und macht als weißer Überzug die Kathoden unwirksam, worunter die Ausbeuten sehr leiden. Der weiße, krystallinische Niederschlag wurde analysiert.

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsH}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. As 28.18, S 12.36.

Gef. » 28.17, » 12.08.

In alkalischer Lösung (Natriumcarbonat, Natronlauge, Ammoniak) findet überhaupt kein Wasserstoffverbrauch statt; die *p*-Amino-phenyl-arsinsäure ist gegen elektrolytische Reduktion im alkalischen Mittel völlig widerstandsfähig.

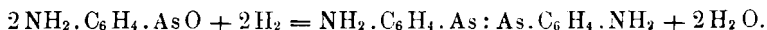
d) Einfluß der Temperatur. Man muß bei allen Reduktionsversuchen sorgfältig kühlen, weil bei höherer Temperatur sehr leicht Spaltung der Molekel unter Bildung von Anilin und arseniger Säure eintritt, nach der Gleichung:



In erheblichem Maß beobachtet man diese Rücksubstitution erst, wenn man die elektrolytische Zelle in ein siedendes Wasserbad steckt; aber schon bei mäßig erhöhten Temperaturen tritt die Spaltung partiell ein. Die entstandene arsenige Säure wird dann an der Kathode weiter zu Arsenwasserstoff reduziert, so daß ein bedeutender Wasserstoffverbrauch ohne entsprechende Bildung organischer Arsenverbindungen eintritt.

2. Elektrolytische Reduktion des *p*-Amino-phenyl-arsenoxys.

Das nach P. Ehrlich und A. Bertheim¹⁾ dargestellte *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd läßt sich in salzsaurer Lösung sehr glatt reduzieren, obwohl die jeweils angewandten 2.19 g in 25 ccm 2*n*-Salzsäure nur unvollkommen löslich sind. In 2*n*-Natronlauge geht die Reduktion noch prompter vor sich. Während aber *p*-Amino-phenyl-arsinsäure an allen Kathoden bei Luftabschluß bis zum *p*-Amino-phenyl-arsin reduziert wird, entsteht aus dem leichter reduzierbaren *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd trotz vollkommenem Luftabschluß in der Regel nur das weniger weit reduzierte Produkt *p*-Arsenanilin resp. dessen Chlorhydrat, gerade als ob der Reduktionsvorgang zu formulieren wäre nach:

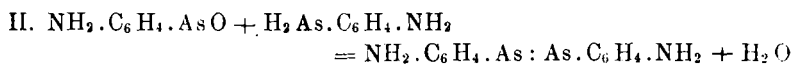
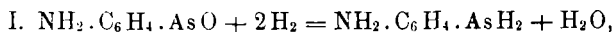


Doch ergibt die Messung der Wasserstoffausnützung, daß der Wasserstoffverbrauch über die so zu berechnende Menge gewöhnlich heraus-

¹⁾ B. 43, 917 [1910].

geht, und an Quecksilberkathoden bekommt man in salzsaurer Lösung eine klare farblose Flüssigkeit, die erst an der Luft gelb wird und einen Niederschlag von salzsaurem *p*-Arseno-anilin ausscheidet.

Offenbar ist also der Reduktionsvorgang nicht so einfach, wie es obige Gleichung darstellt, sondern es entsteht aus dem *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd wie aus der *p*-Amino-phenyl-arsinsäure direkt *p*-Amino-phenyl-arsin, das erst in zweiter Linie sich mit dem noch unverbrauchten *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd zu *p*-Arseno-anilin umsetzt. eine Reaktion, die sich nach Rob. Kahn¹⁾ glatt vollzieht. Der Vorgang wird also durch zwei Gleichungen:



wiedergegeben. Die Kondensation verläuft sehr rasch in alkalischer Lösung, und an Bleikathoden bekommt man das *p*-Arseno-anilin in theoretischer Ausbeute mit einem Wasserstoffverbrauch, der nur wenig über die berechnete Menge hinausgeht. An Quecksilberkathoden in saurer Lösung aber vollzieht sich die Reduktion rascher als die Kondensation, und das Endprodukt ist das salzsaure *p*-Amino-phenyl-arsin. Von den übrigen Kathodenmetallen arbeiten Blei, amalgamiertes Blei und amalgamiertes Zink ungefähr mit gleicher Stoffausbeute, aber Kupfer bleibt wesentlich zurück.

Katholyt: 2.19 g *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd in 25 ccm 2-*n*-Salzsäure suspendiert.

Kathodenmetall . . .	Cu	Pb	amalg. Pb	Hg	amalg. Zn
Wasserstoffausnützung ²⁾	29.4 %	156.2 %	129.8 %	200 %	129.0 %
Stoffausbeute . . .	30 %	99 %	93.7 %	100 %	100 %
Ausschen unmittelbar nach					
der Reduktion . . .	gelb.N	gelb.N	gelb.N	tbl. Lsg.	gelb.N

Wir mußten auf die Verhältnisse bei der Reduktion des *p*-Amino-phenyl-arsenoxyds etwas näher eingehen, weil aus der grundlegenden Arbeit von P. Ehrlich und A. Bertheim³⁾ der sicher analog aufzufassende Verlauf bei der Anwendung rein chemischer Reduktionsmittel nicht klar hervorgeht, und weil in der Beschreibung des D. R.-P. 270568 von H. Bart der grundsätzliche Unterschied im Verhalten der Arsinsäuren und Arsenoxyde verwischt ist.

¹⁾ Ch. Z. **36**, 1099 [1912].

²⁾ Berechnet unter Voraussetzung der Reduktion zum *p*-Arseno-anilin nach der ersten Gleichung.

³⁾ B. **44**, 1260 [1911].

Zum Schluß haben wir uns noch mit der Frage auseinanderzusetzen, warum bei der elektrolytischen Reduktion der *p*-Amino-phenyl-arsinsäure das als Zwischenprodukt anzunehmende *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd nicht isoliert werden kann, und warum nicht dort wie hier das *p*-Arseno-anilin als Endprodukt entsteht.

Aus allen chemischen Reduktionsversuchen weiß man, daß *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd leichter reduzierbar ist, als *p*-Amino-phenyl-arsinsäure: diese Tatsache läßt sich auch elektrochemisch beweisen, insofern *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd sich an einer Wasserstoff entwickelnden Platinkathode in 2-*n*-Schwefelsäure im Vergleich mit *p*-Amino-phenyl-arsinsäure als ein wirksamerer Depolarisator erweist.

Soll nun *p*-Amino-phenyl-arsinsäure elektrolytisch reduziert werden, so muß, um sie überhaupt anzupacken, ein Kathodenpotential eingestellt werden, das mehr als genügt, um das Zwischenprodukt *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd zu reduzieren. Von dem *p*-Amino-phenyl-arsenoxyd kann sich also nichts ansammeln, und das durch Weiterreduktion entstehende *p*-Amino-phenyl-arsin findet keine Gelegenheit zur Kondensation.

3. Elektrolytische Reduktion der Phenyl-arsinsäure.

Die nach A. Bertheim¹⁾ dargestellte Phenyl-arsinsäure wird in alkalischer Lösung nicht angegriffen. In einer Mischung von Alkohol und wäßriger Salzsäure (in wäßriger Salzsäure ist sie zu wenig löslich) wird sie an den verschiedenen Kathoden ziemlich gleich gut zum Phenyl-arsin, $C_6H_5 \cdot AsH_2$ reduziert, das keine basischen Eigenschaften besitzt und sich darum aus der sauren Lösung als Öl abscheidet. Sein Siedepunkt lag bei 55° unter 14 mm Druck in Übereinstimmung mit den Angaben von A. W. Palmer und W. M. Dehn²⁾ und von Rob. Kahn³⁾.

4. Elektrolytische Reduktion der *o*- und der *p*-Nitro-phenyl-arsinsäure.

Durch die Indifferenz der Arsinsäuregruppe in alkalischer Lösung ist es möglich, bei den Nitro-phenyl-arsinsäuren die Reduktion so zu führen, daß nur die Nitrogruppe angegriffen wird.

Eine Lösung von 2.47 g *o*-Nitro-phenyl-arsinsäure⁴⁾ in doppelt normaler Natriumacetatlösung wurde an einer gleichzeitig als Kühler wirkenden Platin-U-Rohrkathode reduziert, bis die Wasserstoffausnützung fast auf Null zurückgegangen war, und dann schwach angesäuert. Es schieden sich 1.2 g eines hellbraunen Pulvers aus,

¹⁾ B. 41, 1853 [1908].

²⁾ B. 34, 3594 [1901].

³⁾ Ch. Z. 36, 1099 [1912].

⁴⁾ Dargestellt nach H. Bart, D. R.-P. 250264 vom 8. I. 1910 [10. S. 1912].

das zur Reinigung wiederholt in Ammoniak gelöst und mit Säure wieder gefällt wurde. Der Körper löst sich in Ammoniak und in konzentrierten Säuren mit dunkelroter Farbe und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs oxydiert er sich zu einer schokoladebraunen, nicht mehr reduzierend wirkenden Säure. Das hellbraune Pulver ist demnach die Hydrazobenzol-*o,o'*-diarsinsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{As.C}_6\text{H}_4.\text{NH.NH.C}_6\text{H}_4.\text{AsO}_3\text{H}_2$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{As}_2$. Ber. As 34.72. Gef. As 34.62, 34.66.

Neben der Hydrazoverbindung findet sich in kleiner Menge *o*-Amino-phenyl-arsinsäure.

In salzsaurer Lösung wird die *o*-Nitro-phenyl-arsinsäure sowohl an der Nitrogruppe als an der Arsinsäuregruppe total reduziert, und liefert nach einer Wasserstoffausnützung von 82.6% der Theorie eine klare gelbe Lösung, aus der beim Luftdurchsaugen das salzsaure Salz des *o*-Arseno-anilins, als grünlich-gelbes Pulver mit 82.5% Stoffausbeute ausfällt. Die Kathode besteht aus einem Bleirohr mit Wasserkühlung, denn die Nitro-phenyl-arsinsäuren sind speziell empfindlich gegen höhere Temperatur bei der Reduktion.

$\text{HCl, NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{As}:\text{As}:\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2, \text{HCl}$. Ber. As 36.88, Cl 17.44.
Gef. » 37.08, » 17.68.

Die Teilreduktion der *p*-Nitro-phenyl-arsinsäure in einer Mischung von Ammoniumcarbonatlösung und Ammoniak lieferte zunächst den Hydrazokörper, der durch Oxydation am Luftsauerstoff in die von P. Karrer¹⁾ beschriebene Azobenzol-*p,p'*-diarsinsäure überging.

5. Elektrolytische Reduktion der Kakodylsäure.

Der in der Einleitung erwähnte Mißerfolg William M. Dehns beim Versuch der elektrolytischen Reduktion der Kakodylsäure ist offenbar darauf zurückzuführen, daß Dehn die sehr schwache, amphoter²⁾ sich verhaltende Säure ohne Zusatz von Mineralsäure zur Anwendung brachte.

Löst man aber 5.5 g Kakodylsäure in 25 ccm 2-*n*-Schwefelsäure, so kann man im oben beschriebenen Apparat an einer Bleikathode sofort starken Wasserstoffverbrauch beobachten, und an einer amalgamierten Zinkkathode erhält man in guter Ausbeute Kakodyl, das beim Öffnen der Tonzelle heftig entflammt. Daneben entstehen nur untergeordnete Mengen von Dimethylarsin, das sich infolge seines niedrigen Siedepunktes (36—37°) mit dem unverbrauchten Wasserstoff

¹⁾ B. 45, 2359 [1912].

²⁾ J. Johnston, B. 37, 3625 [1904].

verflüchtigt, wobei etwas Kakodyl mitgerissen wird, und sich durch Rauchbildung verrät. Die Hauptmenge des bei 170° siedenden Kakodyls bleibt als gelbliches schweres Öl in der Tonzelle zurück. Die Reduktionsreihe:



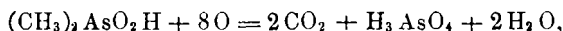
kann elektrolytisch unter den angewandten Bedingungen nicht glatt bis zum Endstadium durchlaufen werden, weil sich das Kakodyl durch seine Unlöslichkeit der weiteren Einwirkung der Kathode entzieht.

6. Elektrolytische Oxydation der Kakodylsäure.

Der elektrochemisch an Platin- oder Bleidioxid-Anoden entwickelte Sauerstoff wirkt bekanntlich auf organische Stoffe als sehr energisches Oxydationsmittel, und oft in besonderer Weise¹⁾ ein. Die Kakodylsäure ist gegenüber chemischen Oxydationsmitteln sehr widerstandsfähig; Bunsen zeigte, daß sie weder von rauchender Salpetersäure, noch von Königswasser, noch von Chromsäure angegriffen wird, und W. La Coste²⁾ bewies ihre Beständigkeit gegen Permanganat.

Für die elektrolytische Oxydation wählten wir alkalische Lösungen; denn da Kakodylsäure unter diesen Umständen an der Kathode nicht angegriffen wird, konnten wir ohne Diaphragma arbeiten, was eine große Vereinfachung der Apparatur darbot.

Der anodische Sauerstoff wird von der Kakodylsäure nur unvollkommen ausgenützt; doch läßt sich leicht feststellen, daß Arsensäure als Oxydationsprodukt entsteht. Es erhob sich nun sofort die Frage, ob Kakodylsäure in einem Sprung bis zu Arsensäure aboxydiert wird, nach:



oder ob die Oxydation über Zwischenstufen verläuft. Wir entschieden die Frage in der Weise, daß die 4*n*-Natronlauge, in der die Kakodylsäure oxydiert wurde, vor der Elektrolyse auf ihren Carbonatgehalt untersucht wurde; der luftdicht abgeschlossene Apparat verhinderte das Eindringen von Kohlendioxid aus der Luft, so daß nach der Elektrolyse durch eine Bestimmung von Kohlendioxid und von Arsensäure die Richtigkeit obiger Gleichung geprüft werden konnte.

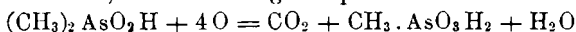
6.90 g Kakodylsäure (= 1/20 Mol.) wurden in genau 50 ccm 4*n*-Natronlauge gelöst und in 5 ccm der Lösung Kohlendioxid bestimmt. Die übrigen 45 ccm wurden in einem zylindrischen, oben mit Gasableitungsrohr versehenen Gefäß oxydiert: ein schmales Platinblech diente als Anode, ein Platindrahtnetz als Kathode. Die Stromdichte an der 7 qcm großen Anode betrug 0.285 Amp. qcm. Nach 46 Ampere-Stunden wurde der Elektrolyt in ein Meßkölbchen gespült, auf 100 ccm aufgefüllt und in Portionen von je 10 ccm einerseits Kohlendioxid,

¹⁾ Fichter u. Stocker, B. 47, 2002 [1914]; Z. El. Ch. 20, 471 [1914].

²⁾ A. 208, 32 [1881].

andererseits Arsensäure durch Fällung mit Magnesiamixtur in der Kälte (s. u.) bestimmt. Nach Umrechnung und unter Berücksichtigung des ursprünglichen Carbonatgehaltes der Lauge ergibt sich, daß in 46 Ampere-Stunden 1.239 g Kohlendioxyd und 0.509 g Magnesiumpyroarseniat erhalten wurden. Die obige Oxydationsgleichung verlangt ein Verhältnis von $2\text{CO}_2 : \text{H}_3\text{AsO}_4$, oder von 88 Tln. CO_2 auf 155.35 Tle. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, das wirklich beobachtete Verhältnis aber beträgt 378.3 Tle. CO_2 auf 155.35 Tle. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$; es ist also über viermal soviel Kohlendioxyd entstanden, als der Gleichung entspricht.

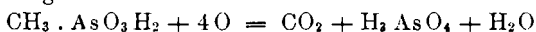
Das beobachtete Mißverhältnis von 8.6 Mol. CO_2 auf 1 Mol. H_3AsO_4 ist nur verständlich, wenn in erster Linie ein Oxydationsprodukt entsteht, das nicht Arsensäure ist und bei dessen Bildung doch Kohlendioxyd entwickelt wird; als solches kommt nur Monomethyl-arsinsäure in Betracht, deren Bildung entsprechend der Gleichung:



gerade halb so viel Sauerstoff und halb so viel Strom verlangt, als die Bildung der Arsensäure.

Berechnet man unter diesen Voraussetzungen die Strom- und Stoffausbeuten, so sind von den angewandten 6.90 g Kakodylsäure oxydiert worden 2.982 g zu 3.025 g Monomethyl-arsinsäure und 0.9507 g Kohlendioxyd, und 0.425 g zu 0.465 g Arsensäure und 0.2883 g Kohlendioxyd. Die Stromausbeute bei der Bildung der Monomethyl-arsinsäure beträgt 10.8 %, bei der Totaloxydation zu Arsensäure 3.06 %.

Die als Zwischenprodukt auftretende Monomethyl-arsinsäure kann ebenfalls, wenn auch nur schwieriger als Kakodylsäure, oxydiert werden. Dies gelingt in der Tat im gleichen Apparat; die erhaltenen Mengen von $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ und CO_2 standen bei zwei Versuchen im Verhältnis von 155.35 : 58 und von 155.35 : 45.5, während sich nach der Oxydationsgleichung:



berechnet 155.35 : 44. Die Stromausbeute belief sich auf 5.15 %.

Der qualitative Nachweis der Monomethyl-arsinsäure bei der Oxydation der Kakodylsäure erfordert viel Aufmerksamkeit und Übung. Wohl gibt W. M. Dehn¹⁾ an, daß im allgemeinen die mit Magnesiainmischung fällbaren Magnesiumsalze der Monoalkyl-arsinsäuren in der Wärme schwer löslich sind, so daß eine Trennung von Arsensäure (deren Magnesium-Ammoniumsalz schon in der Kälte ausfällt) und von Kakodylsäure (deren Magnesiumsalz überhaupt nicht ausfällt) möglich erscheint²⁾. Allein gerade bezüglich des monomethyl-arsinsäuren Magnesiums schränkt Dehn³⁾ die Brauchbarkeit der Trennungs-

¹⁾ Am. 33, 101 [1905].

²⁾ Vergl. A. Berthelm, Handbuch der organischen Arsenverbindungen. Stuttgart 1913, S. 13.

³⁾ loc. cit. S. 137.

methode ein, denn es sei zum Unterschied vom monoäthyl-arsinsäuren Magnesium schon in der Kälte teilweise fällbar.

Zum Zwecke der Isolierung der Monomethyl-arsinsäure wurden 6.90 g Kakodylsäure mit einer Anodenstromdichte von 0.57 Amp./qcm in 50 ccm 4*n*-Natronlauge mit 96 Amp.-St. oxydiert. Man erhält so neben reichlicher Ausscheidung von Natriumcarbonat und Trinatrium-orthoarseniat soviel monomethyl-arsinsaures Natrium in der Lösung, daß nach Fällung des Restes der Arsensäure mit Magnesiamischung in der Kälte aus dem Filtrate beim Aufkochen ein Niederschlag von monomethyl-arsinsaurem Magnesium ausfällt. Das Salz war amorph und also wohl nicht ganz rein; es wurde bei 175° getrocknet.

$\text{CH}_3 \cdot \text{AsO}_3\text{Mg}$. Ber. As 46.20. Gef. As 46.50.

Das Salz ließ sich als Abkömmling der Monomethyl-arsinsäure charakterisieren durch sein Verhalten bei der Reduktion mit Natriumhypophosphit und Mineralsäure, denn an Stelle des aus der Kakodylsäure entstehenden widerlich riechenden Kakodyls erhält man ein gelbes, wenig riechendes, öliges Monomethyl-arsin¹⁾.

7. Elektrolytisches Leitvermögen einiger Arsinsäuren.

Wir benutzten das von uns dargestellte Material zur Ausführung einiger Messungen über das elektrolytische Leitvermögen phenylierter Arsinsäuren nach der bekannten Methode von Fr. Kohlrausch. Die Konstanten sind nach der für einbasische Säuren geltenden Formel berechnet und zeigen in den höheren Verdünnungen infolge der zweibasischen Natur der Säuren starke Abweichungen. Doch genügen sie zu einer vorläufigen Charakterisierung der starken phenylierten Arsinsäuren, unter denen, wie zu erwarten, die *o*-Nitrophenyl-arsinsäure die stärkste, die *p*-Amino-phenyl-arsinsäure die schwächste ist.

Phenyl-arsinsäure bei 25°, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$.

ν	64	128	256	512	1024
Λ	84.7	114	153	200	256
100 α	22.8	39.5	41.2	53.8	68.9
k	0.11	0.11	0.09	0.12	0.15

$$\Lambda_\infty = 372^2), \quad k_{\text{Mittel}} = 0.11.$$

p-Amino-phenyl-arsinsäure bei 25°, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$.

ν	64	128	256	512	1024
Λ	38.7	57.9	83.7	116	179
100 α	10.5	15.6	22.6	31.3	48.5
k	0.019	0.023	0.026	0.028	0.045

$$\Lambda_\infty = 370, \quad k_{\text{Mittel}} = 0.028.$$

¹⁾ Auger, C. r. 138, 1705 [1904].

²⁾ geschätzt aus der Anzahl der Atome nach Ostwald-Luther.

o-Nitro-phenyl-arsinsäure bei 25°, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$.

v	64	128	256	512	1024
<i>A</i>	95.3	129	172	225	285
100 <i>a</i>	25.8	34.8	46.4	60.7	77.1
k	0.14	0.15	0.16	0.18	0.25

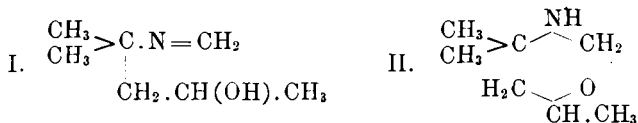
$$A_\infty = 370, k_{\text{Mittel}} = 0.17.$$

Basel, Anorg. Abteil. der Chem. Anstalt, September 1915.

24. Moritz Kohn: Bemerkungen zu der Abhandlung von K. Hess und Cl. Uibrig: Über die Einwirkung von Aldehyden auf primäre Hydramine.

(Eingegangen am 13. Dezember 1915.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte findet sich eine Publikation von K. Hess und Cl. Uibrig¹⁾, in der über das Verhalten des Diacetonalkamins zu Formaldehyd sowie zu Benzaldehyd Mitteilung gemacht wird. Meine vor fast 12 Jahren veröffentlichten, den gleichen Gegenstand betreffenden Ergebnisse sind hier nicht mit einer Silbe erwähnt. Hess und Uibrig haben durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Diacetonalkamin eine Substanz erhalten, der sie die Struktur des Methylen-diacetonalkamins (I) zuschreiben. Ihr Methylen-diacetonalkamin, eine Base vom Sdp. 150—155° bei 720 mm, ist wohl identisch mit der von mir²⁾ aus Formaldehyd und Diacetonalkamin



erhaltenen Base vom Sdp. 149—152°, der im Hinblick auf ihren verhältnismäßig niederen Siedepunkt und auf ihre glatte Überführbarkeit in ein Nitrosamin die cyclische Struktur (II) zugeschrieben werden mußte. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Diacetonalkamin entsteht nach Hess und Uibrig das Benzyliden-diacetonalkamin (III), eine Base vom Sdp. 139—140° unter einem Drucke von 19 mm. Ich muß sie für identisch ansehen mit der von mir aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin³⁾ dargestellten Base vom

¹⁾ B. 48, 1974 u. f. [1915].

²⁾ M. Kohn, M. 1904, 820 u. f.

³⁾ M. Kohn, M. 1904, 858 u. f.