

Die Substanz dreht stark nach links. — Eine 2.69-prozentige Lösung des Chlorhydrats in Wasser drehte im 1-dm-Rohr  $4.3^{\circ}$  nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4.3 \times 100}{1 \cdot 2.69 \cdot 1} = -160^{\circ}$$
<sup>1)</sup>.

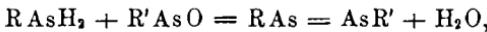
**177. P. Karrer: Zur Kenntnis der aromatischen Arsenverbindungen. XI<sup>2)</sup>.**

**Über gemischte Arsenoverbindungen.**

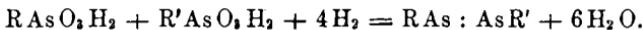
[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

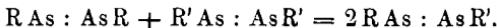
Gemischte Arsenoverbindungen, unter denen neuerdings solche mit besonders günstigem Heileffekt gefunden wurden, konnten bisher auf folgenden zwei Wegen gewonnen werden: Einmal durch Umsatz eines Arsins mit einem Arsenoxyd<sup>3)</sup>:



und ferner durch gemeinschaftliche Reduktion zweier Arsinsäuren oder Arsenoxyde entsprechend der Gleichung<sup>4)</sup>:



Dazu kommt nun noch ein 3. Verfahren zur Gewinnung solcher unsymmetrischen Arsenoverbindungen. Dasselbe besteht, wie ich gefunden habe, darin, daß zwei symmetrische Arsenoverbindungen in Lösung zusammengebracht und diese Lösung eventuell zur Beschleunigung der Reaktion gelinde angewärmt wird. Hierbei findet merkwürdigerweise ein vollkommener Austausch zwischen den gegenseitigen Arsenoresten statt, wie es die folgende Gleichung veranschaulichen soll:



Dieser Umsatz geht bei allen bisher darauf untersuchten Arsenoverbindungen außerordentlich leicht und in quantitativer Weise vor sich. Was der tiefere Grund dieser Umsetzungsreaktion ist und welche Affinitätskräfte hierbei ausschlaggebend sind, ist vorerst noch

<sup>1)</sup> Dieser Wert gilt jedoch nur mit einer gewissen Einschränkung, da ja die Substanz nicht krystallisiert und damit ein Kriterium für ihre absolute Reinheit fehlt.

<sup>2)</sup> X. Mitteilung, B. 48, 1058 [1915].

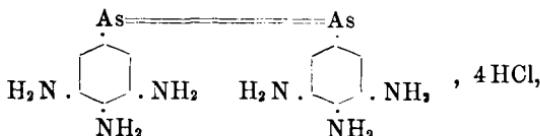
<sup>3)</sup> D. R.-P. 254187.

<sup>4)</sup> D. R.-P. 251104.

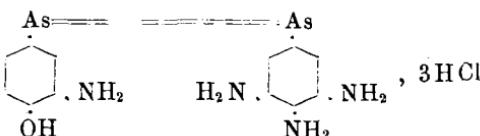
unklar. Die Reaktion bestätigt aber aufs neue, welch merkwürdige und in ihrer Reaktionsmannigfaltigkeit wunderbare Körper die Arsenoverbindungen sind.

Die Arbeitsweise soll an den beiden folgenden Beispielen kurz erläutert werden:

20 g 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzol-Chlorhydrat der Formel



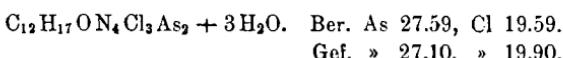
und 16 g 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-Chlorhydrat werden in 400 ccm destilliertem Wasser gelöst und diese Lösung rasch auf 80° erwärmt. Sobald die Flüssigkeit diese Temperatur erreicht hat, läßt man sie in dünnem Strahl unter Rühren in 4 l Salzsäure vom spez. Gewicht 1.12 einfließen. Die gemischte Arsenverbindung der Formel:



scheidet sich in hellgelben Flocken ab, die abgenutscht, mit Salzsäure, Aceton und Äther gut ausgewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden.

Aus der leichten und vollkommenen Löslichkeit der Verbindung einerseits in Natronlauge (von der Diaminodioxyarsen-Komponente her) und anderseits in Bicarbonat<sup>1)</sup> (von der Hexaamino-Komponente her), geht hervor, daß nicht etwa ein Gemisch, sondern wirklich eine durch doppelten Umsatz gebildete gemischte Arsenverbindung vorliegt.

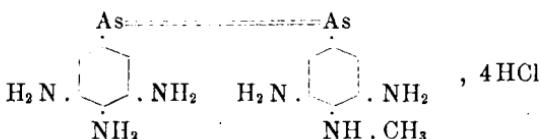
Die Analyse ergab Werte, die auf die obige Formel mit 3 Mol. Wasser stimmten.



10 g Hexaamino-arsenobenzol-Chlorhydrat und 11 g 3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-dimethyldiamino-arsenobenzol-Chlorhydrat werden in 500 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf 70° erwärmt und die neue Verbin-

<sup>1)</sup> B. 47, 2275 u. f. [1914].

dung hierauf durch Eisessig ausgefällt. Die der Formel entsprechende gemischte Arsenoverbindung:



gibt eine stabile, haltbare Carbaminsäurelösung<sup>1)</sup>, woraus hervorgeht, daß kein symmetrisches Hexaamino-arsenobenzol mehr vorhanden sein kann. Dieses gibt, wie ich früher erwähnte, eine nur wenige Augenblicke haltbare Carbaminsäurelösung.

Ich möchte darauf hinweisen, daß wir infolge dieser neuen Darstellungsmethode unsymmetrischer Arsenoverbindungen den Reaktionsverlauf bei der Bildung unsymmetrischer Arsenoverbindungen durch gemeinschaftliche Reduktion zweier Arsinsäuren oder Arsenoxyde nicht mehr als eindeutig betrachten können. Denn es liegt auf der Hand, daß wir die Möglichkeit ins Auge fassen müssen, daß das Gemisch der zwei verschiedenen Arsinsäuren symmetrisch reduziert wird, d. h. daß sich zuerst symmetrische Arsenoverbindungen bilden, die dann durch doppelte Umsetzung nach dem oben beschriebenen Reaktionsschema in unsymmetrische übergehen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten wird sich wohl kaum je eindeutig entscheiden lassen.

**178. K. A. Hofmann: Volumetrische Bestimmung von Wasserstoff durch Oxydation mittels aktivierter Chloratlösung; Beseitigung von Kohlenoxyd durch Quecksilberchromat.**

[Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1916.)

In der III. Mitteilung über Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium haben K. A. Hofmann und Otto Schneider<sup>2)</sup> eine neue Methode zur Bestimmung des Wasserstoffs empfohlen, die auf der Oxydation dieses Gases durch aktivierte Chloratlösung an einem aus Platin und Palladium kombinierten Kontakt beruht und vor der bisher üblichen Verbrennung des Wasserstoffs durch Sauerstoff in der Explosionspipette oder in der Palladiumcapillare die Vorzüge besitzt, daß sie keine Verdünnung des Gases durch Luft oder Sauerstoff er-

<sup>1)</sup> B. 47, 2279 [1914].

<sup>2)</sup> B. 48, 1585 [1915].