

Das Präparat war also nicht rein. Es hätte jedenfalls ebenso wie die gleich zu beschreibende Dichlor-dimethyl-hydurilsäure durch Aufnehmen mit verdünnter Natronlauge und Fällen mit Säure gereinigt werden können. Dazu reichte unser Material nicht mehr. In organischen Lösungsmitteln löste sich Dibrom-dimethyl-hydurilsäure sehr wenig; mit kochendem Alkohol ging sie in Äthoxy-brom-dimethyl-hydurilsäure über. Es gelang somit nicht, sie einfach umzukristallisieren.

5.5'-Dichlor-dimethyl-hydurilsäure.

In ein Gemisch von 3 g Dimethyl-hydurilsäure und 10 ccm halbkonzentrierter Salzsäure wurde unter Umschwenken nach und nach 1.5 g gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen. Die Umsetzung erfolgte, ohne daß ein Lösungsvorgang zu erkennen war. Ausbeute 3.2 g. Täfelchen von rhombischem Umriss. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen war von 270° ab Gelbfärbung und beginnende Zersetzung, bei 295—300° Aufschäumen und Bräunung wahrzunehmen. Da der Stoff in allen üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war, wurde er zur Reinigung mit der fünfzigfachen Menge Wasser gemischt und unter Umschwenken durch Zugabe von Natronlauge gelöst. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Eis gekühlt: dabei schieden sich 90 % der angewandten Menge als rhombisch begrenzte Täfelchen ab. Auch dies Präparat begann sich von 270° gelb zu färben und zu zersetzen und schäumte bei 300—305° (k. Th.) unter Bräunung auf.

0.1171 g Sbst.: 0.1459 g CO₂, 0.0311 g H₂O, 0.0232 g Cl.

C₁₀H₈O₆N₄Cl₂. Ber. C 34.2, H 2.3, Cl 20.2.

Gef. » 34.0, » 3.0, » 19.8.

Es gelang nicht, den gleichen Stoff durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Dichlor-hydurilsäure mit Dimethylsulfat zu erhalten.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

142. R. F. Weinland und Josef Heinzler: Über Arsensäure-brenzcatechin-Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen].

(Eingegangen am 6. Mai 1919.)

Aus konzentrierten Lösungen von Arsensäure und Brenzcatechin in heißem Wasser scheidet sich beim Erkalten bezw. nach einigem Stehen eine Brenzcatechin-arsensäure in farblosen, großen, dickplattigen Krystallen in reichlicher Menge aus:



Wie aus der Formel ersichtlich ist, enthält sie auf ein Molekül Arsensäure drei Brenzcatechin-Reste; es haben somit alle drei Hydroxylgruppen der Arsensäure reagiert:



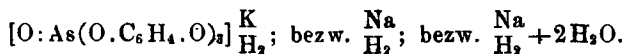
Man erhält dieselbe Säure, ob man Arsensäure und Brenzcatechin in berechneter Menge verwendet oder eines von beiden steigert.

Eine Verbindung, die nur ein oder zwei Moleküle Brenzcatechin enthielte, haben wir nicht beobachtet.

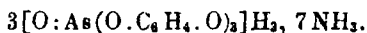
Die Säure ist ausgezeichnet befähigt, vorzüglich krystallisierte Salze mit beliebigen Basen, auch mit Schwermetallen, zu geben. Die Alkali- und Ammoniumsalze scheiden sich direkt auf Zusatz von Alkalihydroxydlösungen bzw. Ammoniak zu konzentrierten Lösungen der Säure aus, da diese Salze in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Man bekommt sie aber auch auf Zusatz von Alkalisalzen, z. B. Chloriden, zu konzentrierten wäßrigen Lösungen der Säure, also in saurer Lösung. Auf diese letztere Weise lassen sich viele andere Salze darstellen, z. B. das Silbersalz aus der Säure und Silbernitrat, ferner Salze der Erdalkalimetalle und Salze zweiwertiger Schwermetalle.

Besonders interessant ist es, daß man die Alkalimetall- und Ammoniumsalze auch aus heißen konzentrierten Lösungen der primären Arsenate, die mit Brenzcatechin versetzt sind, bekommt. Dagegen bilden sich die Salze nicht mehr mit Arsenaten, die mehr als ein Äquivalent Alkali enthalten. Es reagieren somit bei den primären Arsenaten nicht nur die beiden noch vorhandenen Wasserstoffatome der Arsensäure, sondern auch das Sauerstoffatom der Gruppe OK wird durch einen Brenzcatechin-Rest ersetzt, während in alkalischer Lösung das Brenzcatechin zu dieser Substitution nicht imstande ist.

Was nun die einzelnen Salze betrifft, so erhielten wir bemerkenswerterweise aus alkalischer¹⁾ und saurer Lösung dasselbe primäre Kalium- und Natriumsalz:



Beim Ammonium beobachteten wir außer dem primären Salze, das dem Kaliumsalz entsprechend zusammengesetzt ist, noch ein solches, welches auf drei Moleküle der Säure etwa sieben Moleküle Ammoniak enthält:



¹⁾ Bis zu 8 Äquivalenten Alkalihydroxyd auf ein Molekül Säure.

Von diesem Salz wird weiter unten (S. 1324) noch die Rede sein.

Die übrigen Salze stellten wir so dar, daß wir zur konzentrierten Lösung der Säure ein geeignetes Salz des betreffenden Metalles hinzufügten. Auf diese Weise bekamen wir die folgenden Salze:

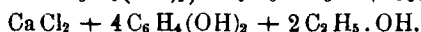
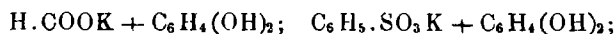
$[O:As(O.C_6H_4.O)_2]AgH_2$, kleine farblose Nadeln, sehr schwer löslich;

$[O:As(O.C_6H_4.O)_2]_2CaH_4 + 8H_2O$ ¹⁾; $BaH_4 + 8H_2O$;
kleine, farblose Quader sechsseitige Blättchen.

$MgH_4 + 8H_2O$;	$ZnH_4 + 8H_2O$;	$FeH_4 + 8H_2O$;
sehr kleine, farblose Würfel	kleine, farblose Würfel und Oktaeder	kleine, schwach blaugrüne Würfel und Oktaeder

$NiH_4 + 8H_2O$;	$CoH_4 + 8H_2O$;	$MnH_4 + 8H_2O$.
blaßgrüne Würfel, isomorph mit dem Eisensalz	rosa, isomorph mit dem Eisensalz	farblos, isomorph mit dem Eisensalz

Fügt man bei der Darstellung der Kalium- und Ammoniumsalze wesentlich mehr Brenzcatechin hinzu, als berechnet ist, so scheiden sich Salze aus, die auf ein Molekül Arsensäure mehr als drei Moleküle Brenzcatechin enthalten und zwar auf drei Moleküle Arsensäure zehn Moleküle Brenzcatechin. Wie der eine ²⁾ von uns mehrfach beobachtet hat, ist das Brenzcatechin (und andere Phenole) imstande, sich wie Wasser an beliebige Salze anzulagern. Es war dies bei Alkalisalzen organischer und anorganischer Säuren festgestellt worden, wie folgende Fälle zeigen:

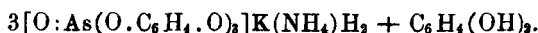


Wir möchten annehmen, daß den fraglichen Arsensäure-brenzcatechin-Verbindungen auch die Tribrenzcatechin-arsensäure zugrunde liegt, und daß das darüber hinausgehende Brenzcatechin in der Art der obigen Anlagerungsverbindungen an das Kalium, bezw. Ammonium gebunden ist. Damit steht in Einklang, daß die wäßrige Lösung dieser Salze mit Eisenchlorid sofort die bekannte Brenzcatechin-Reaktion gibt, während dies bei den anderen Salzen der Tribrenzcatechin-arsensäure nicht der Fall ist. Würde etwa das Brenzcatechin das doppelt an das Arsen gebundene Sauerstoffatom ersetzen, so wäre zu erwarten, daß in wäßriger Lösung nicht sogleich die Reaktion auf freies Brenzcatechin mit Eisenchlorid eintritt. Die Tatsache, daß bei diesen Salzen, wenn sie in heißem Wasser gelöst werden, Brenzcatechin sich abspaltet und die primären Salze der Brenzcatechin-arsensäure auskrystallisieren, deutet ebenfalls auf eine äußere Anlagerung

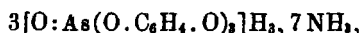
¹⁾ Über den Wassergehalt dieses und der folgenden Salze s. u. S. 1328.

²⁾ Weinland und W. Denzel, B. 47, 2244, 2990 [1914]; Weinland und G. Bärlocher. B. 52, 147 [1919].

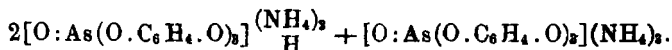
von Brenzcatechin. Die Formel des Kaliumsalzes und des entsprechenden Ammoniumsalzes ist somit folgende:



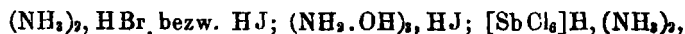
Wie man sieht, ist die große Mehrzahl der oben angeführten Salze primär, und es macht den Eindruck, da die primären auch aus stark alkalischer Lösung sich ausscheiden, als wäre die Säure nur einbasisch. Indessen sind noch verhältnismäßig wenige Salze dargestellt und bei den Alkalisalzen noch nicht alle Darstellungsmöglichkeiten erschöpft, so daß die Frage nach der Basizität der Säure vorläufig offen bleibt. Man könnte meinen, daß aus der Zusammensetzung des oben S. 1317 erwähnten Ammoniumsalzes:



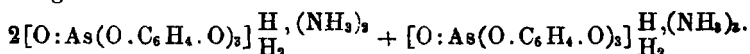
hervorginge, daß die Säure mehrbasisch ist. Wie im experimentellen Teil ausgeführt werden wird, ist die Einheitlichkeit dieses Salzes nicht mit Sicherheit festzustellen, da es fortgesetzt Ammoniak verliert. Immerhin enthielt es in dem Zustand, in dem es analysiert wurde, auf die 9 Wasserstoffatome der 3 Moleküle Brenzcatechin-arsensäure 7 Moleküle Ammoniak. Man könnte also meinen, es sei ein Gemenge von 2 Molekülen eines sekundären Ammoniumsalzes der Säure mit 1 Molekül des tertiären:



Hiernach wäre die Säure zwei- und dreibasisch. Aber, da es zahlreiche anomale Ammoniumsalze gibt, wie z. B.



ist es möglich, daß auch in diesem Salz ein anomales Ammoniumsalz vorliegt:



Da dies nicht entschieden werden kann, läßt sich nicht angeben, ob die Brenzcatechin-arsensäure ein-, zwei- oder dreibasisch ist.

Da die wäßrige Lösung der Alkalisalze der Brenzcatechin-arsensäure nicht sauer reagiert (violettblaues Lackmuspapier und Phenol-phthalein werden nicht verändert) wie die der primären Alkaliarsenate, sondern neutral, ist das zweite Wasserstoffatom der Säure sehr wenig dissoziiert. Titriert man die Säure mit Phenol-phthalein als Indicator, so tritt Rotfärbung auf nach Zusatz von genau 1 Äquivalent Alkali. Titriert man die Säure mit Methyl-Orange als Indicator, so beobachtet man den Farbumschlag, wenn etwa $\frac{1}{12}$ weniger als die berechnete Menge Alkali zugesetzt ist. Die Säure ist hiernach schwächer als die Arsensäure, bei deren Titration mit Methyl-

Orange der Farbumschlag genau nach Zusatz von 1 Äquivalent Alkali erfolgt und der des Phenol-phthaleins erst bei $1\frac{1}{2}$ Äquivalenten.

Wie oben, S. 1316, ausgeführt wurde, bildet sich die Säure aus den Komponenten in heißer konzentrierter wäßriger Lösung. Andererseits ist die Säure in verdünnter wäßriger Lösung nicht beständig, sondern erleidet darin ziemlich rasch Hydrolyse, welche durch Erhitzen vermehrt wird. Dieser Vorgang wird durch Zusatz von Säuren noch beschleunigt. Eine frisch bereitete wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid nicht sogleich die bekannte Brenzcatechin-Reaktion (Grünfärbung), sondern diese tritt je nach der Konzentration der Lösung nach verschieden langer Zeit auf. Bei einer 1-proz. wäßrigen Lösung (etwa $\frac{1}{50}$ -mol.-norm.) beobachteten wir bei 15° Folgendes: Sogleich nach der Bereitung der Lösung gibt Eisenchlorid keine Reaktion auf Brenzcatechin. Aber schon nach 5 Minuten tritt diese in schwachem Grade ein, nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist sie wesentlich stärker, nach 24 Stunden ist sie sehr kräftig. Die frisch bereitete wäßrige Lösung der Säure 1:100 gibt mit Silbernitrat eine weiße Fällung des oben angeführten Silbersalzes der Säure. Schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde bekommt man mit Silbernitrat nicht mehr einen rein weißen, sondern einen blaßrötlichen Niederschlag infolge Beimengung von Silberarsenat, welches letzteres auf Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure verschwindet. Nach 24 Stunden gibt die 1-proz. Lösung scheinbar nur einen roten Niederschlag von Silberarsenat; wird aber verdünnte Salpetersäure hinzugefügt, so verschwindet das rote Silberarsenat und eine starke weiße Trübung bleibt zurück. Hieraus geht hervor, daß nach dieser Zeit immer noch ein Teil der Säure unzersetzt in der Lösung vorhanden ist. In diesem Zustand bleibt die Lösung bei noch längerem Stehen. Die Säure ist also noch in dieser Verdünnung nicht vollständig hydrolysiert, sondern nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht. Zur Ermittlung der Lage dieses Gleichgewichtes müssen wir erst eine genaue Bestimmungsmethode für Arsensäure neben Brenzcatechin-arsensäure ausarbeiten.

Daß die Säure aus konzentrierter wäßriger Lösung sich umkristallisieren läßt, ist hiernach nicht auffallend.

Durch kurzes Erhitzen mit Alkalien wird die Säure nicht zersetzt; allmählich färben sich aber doch die Lösungen dunkel, wie es alle alkalischen Brenzcatechinlösungen an der Luft tun.

Im Verhalten in saurer oder alkalischer Lösung ist demnach die Brenzcatechin-arsensäure der Äthylschwefelsäure ähnlich, welche auch in alkalischer Lösung beständig ist, dagegen in saurer Spaltung erleidet.

Wie der eine¹⁾ von uns früher im Verein mit Karl Binder fand, ist die tiefrote dreibasische Brenzcatechin-ferrisäure, $[\text{Fe}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_3]\text{H}_3$, in alkalischer Lösung sogar in der Hitze beständig, sie wird aber in saurer Lösung sogleich zersetzt. In dieser Hinsicht besteht eine Analogie zwischen beiden. Ein großer Unterschied ist aber, daß die Brenzcatechin-ferrisäure überhaupt bloß in alkalischer Lösung sich bildet, während die Brenzcatechin-arsensäure, wie wir oben ausführten, nur aus Brenzcatechin und freier Arsensäure oder primären Arsenaten dargestellt werden kann.

Was die Löslichkeit der Säure betrifft, so löst sie sich auch in Methylalkohol und Äthylalkohol, ferner bemerkenswerterweise in Äther, Aceton, Eisessig und etwas in Chloroform, nicht in Benzol.

Die 4 Moleküle Wasser der Säure sitzen nicht sehr fest. Schon in trockner Luft verwittert die Säure langsam, über Chlorcalcium und Schwefelsäure geschieht dies rascher, doch verflüchtigt sich das gesamte Wasser erst im Vakuum über Schwefelsäure.

In dieser Hinsicht steht die Brenzcatechin-arsensäure im Gegensatz zur gewöhnlichen Arsensäure, welche nur hygroskopische Hydrate bildet. Diese schlecht krystallisierende Säure erhält durch den Eintritt des Brenzcatechins große Krystallisationskraft.

Die Säure verändert sich im zerstreuten Tageslicht nicht, dagegen färbt sie sich im direkten Sonnenlicht grünschwarz, besonders wenn sie feucht ist.

Aus der Existenz dieser charakteristischen Brenzcatechin-arsensäure geht hervor, daß Metallsäuren wie Schwermetallhydroxyde und die Hydroxyde gewisser Leichtmetalle, wie Aluminiumhydroxyd, mit Brenzcatechin zu reagieren vermögen. Dies ist auch bei der Molybdänsäure der Fall, wie der eine von uns im Verein mit Fr. Gaisser gefunden hat, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird. Wie wir des weiteren feststellten, ist auch die Zinnsäure zur Reaktion mit Brenzcatechin befähigt, und es ist zu vermuten, daß dies bei allen Metallsäuren der Fall sein wird. Daß auch gewisse Metalloidsäuren mit Brenzcatechin leicht reagieren, hat J. Böeseken²⁾ für die Borsäure gezeigt.

Versuche.

1. Tribrenzcatechin-arsensäure.

Diese Säure bekommt man aus heißen konzentrierten Lösungen von Arsensäure (H_3AsO_4) und Brenzcatechin in den molekularen

¹⁾ Z. a. Ch. 45, 148 [1912].

²⁾ R. 37, 184 [1917]; C. 1918, I 918.

Verhältnissen von 1:½ bis 1:3. Als Arsensäure-Präparat benutzten wir die von Merck als *Acidum arsenicum puriss. sicc.* bezeichnete Säure, deren Zusammensetzung der Pyroarsensäure ($\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$) entspricht.

Zur Darstellung der Tribrenzcatechin-arsensäure verfährt man folgendermaßen: Man löst 27 g der genannten Arsensäure in 70 g kochendem Wasser und fügt zur siedenden Lösung 44 g Brenzcatechin (auf ein Molekül H_2AsO_4 zwei Moleküle $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), filtriert und läßt an der Luft stehen. Im Laufe eines Tages krystallisiert die Brenzkatechin-arsensäure in reichlicher Menge aus¹⁾. Man zerkleinert die gebildeten Krystallaggregate, saugt auf einer Nutsche ab und wäscht mit kaltem Wasser einige Male. Man trocknet kurze Zeit über Chlorcalcium. Will man schöne Krystalle erzielen, so nimmt man doppelt soviel Wasser, als eben angegeben. Die Krystalle sind dicke, farblose, teils recht-, teils schiefwinklige Platten von bis zu 1 cm Kantenlänge. Manche zeigen rhomboedrischen Habitus.

Bei mäßigem Erhitzen schmilzt die Säure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten langsam wieder erstarrt. Erhitzt man stärker, so färbt sich die Schmelze allmählich dunkel und wird schließlich blauschwarz, wobei sich Wasserdämpfe und Brenzcatechin verflüchtigen und späterhin der Geruch nach Knoblauch auftritt. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 103°, die Sinterung beginnt aber schon bei etwa 60°.

Das Verhalten der Säure an trockner Luft und über Chlorcalcium siehe oben S. 1321. In Wasser ist die Säure leicht löslich und sie krystallisiert beim Verdunsten der Lösung unverändert wieder aus. Zerkleinerte Krystalle zeigen mitunter, während sie sich in Wasser lösen, lebhaft drehende Bewegungen. Die Löslichkeit der Säure in organischen Lösungsmitteln, ferner ihre Hydrolyse in wäßriger Lösung siehe oben S. 1321, bzw. 1319.

a) Säure aus einer Lösung von 1 H_2AsO_4 : 1 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

0.5679 g Sbst.: 0.1800 g As_2S_5 ²⁾. — 0.3784 g Sbst.: 0.1189 g As_2S_5 . — 0.3075 g Sbst.: 0.4938 g CO_2 , 0.1344 g H_2O .

b) Säure aus 1:2.

0.3734 g Sbst.: 0.1204 g As_2S_5 . — 0.4012 g Sbst.: 0.1288 g As_2S_5 . — 0.1346 g Sbst.: 0.2181 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

¹⁾ Ausbeute 80 %, auf das verwendete Brenzcatechin gerechnet.

²⁾ Das Arsen wurde bei der Brenzkatechin-arsensäure und ihren Salzen durchweg in einer Lösung der Verbindungen in 22-proz. Salzsäure bei 70° als As_2S_5 gefällt und gewogen. S. Daniel u. Freitag, Inaug.-Diss., München 1910.

c) Säure aus 1:3.

0.4626 g Sbst.: 0.1488 g As_2S_3 .

d) Säure aus 2:1.

0.4226 g Sbst.: 0.1378 g As_2S_3 . — 0.3388 g Sbst.: 0.1114 g As_2S_3 . —
0.1423 g Sbst.: 0.2227 g CO_2 .

$[\text{O}:\text{As}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]\text{H}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (490.14).

Ber. As 15.29, C 44.07, H 4.73.

Gef. a) » 15.31, 15.18, » 43.80, » 4.89.

b) » 15.18, 15.51, » 44.19, » 5.30.

c) » 15.54.

d) » 15.76, 15.89, » 42.68 %.

Wasser-Bestimmung: 1.3056 g verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.1862 g = 14.16 % Wasser; ber. für 4 Wasser: 14.70 %.

Titration der Säure. (Vergl. oben S. 1319).

0.4210 g (0.4172 g) verbrauchten mit Phenol-phthalein als Indicator 8.50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (8.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH); ber. für 1 Äquivalent Base 8.59 ccm (8.50 ccm).

0.8190 g (0.5136 g) verbrauchten mit Methyl-Orange als Indicator 15.50 ccm (9.75 ccm) $\frac{1}{10}$ -n. KOH, ber. für ein Äquivalent Base 16.71 ccm (10.48 ccm).

2. Ammonium-Salze.

A) Primäres Salz.

Zu diesem Salz gelangt man auf drei verschiedenen Wegen:

a) Man löst 4.9 g Brenzcatechin-arsensäure ($\frac{1}{100}$ Mol) in 20 ccm kaltem Wasser und gibt 1.8 ccm 10-proz. Ammoniaklösung unter Umrühren hinzu. Die Abscheidung des Salzes beginnt sogleich. Man wäscht mit kaltem Wasser.

b) Man löst 4.9 g der Säure in etwa 20 ccm kaltem Wasser und fügt etwa 5 ccm konzentrierte Ammoniumchloridlösung hinzu. Das Salz fällt sofort aus.

c) Man löst 3.2 g Monoammonium-arsenat ($\frac{2}{100}$ Mole) in 20 ccm heißem Wasser, fügt 2.2 g Brenzcatechin ($\frac{2}{100}$ Mole) hinzu und läßt erkalten. Das in Rede stehende Ammoniumsalz scheidet sich bald aus.

Tafelige, vielflächige, ungleich sechseckige, gut ausgebildete Krystalle. Zuweilen, besonders wenn das Salz längere Zeit in der Mutterlauge liegen bleibt, treten auch vier- oder sechsseitige, schief abgeschnittene Säulen auf. Das Salz läßt sich unzersetzt umkrystallisieren.

¹⁾ Der zu hohe Wert für Arsen und der zu niedrige für Kohlenstoff rührt davon her, daß die angewandte Probe aus einer Lösung stammt, welche sehr reich an Arsensäure und arm an Brenzcatechin war. Die Krystalle enthielten mechanische Einschlüsse von arsensäure-reicher Mutterlauge.

Salz nach a) dargestellt.

0.5728 g Sbst.: 0.1998 g As_2S_5 . — 0.3904 g Sbst.: 0.1375 g As_2S_5 . —
0.3386 g Sbst.: 7.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.6074 g Sbst.: 13.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

Salz nach b) dargestellt.

0.3146 g Sbst.: 0.1095 g As_2S_5 . — 0.3081 g Sbst.: 0.1075 g As_2S_5 . —
0.3759 g Sbst.: 0.1305 g As_2S_5 . — 0.3176 g Sbst.: 7.68 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. —
0.3485 g Sbst.: 8.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.3936 g Sbst.: 9.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.
— 0.3928 g Sbst.: 9.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

Salz nach c) dargestellt.

0.3604 g Sbst.: 0.1276 g As_2S_5 . — 0.5477 g Sbst.: 0.1952 g As_2S_5 . —
0.3612 g Sbst.: 0.1306 g As_2S_5 . — 0.5203 g Sbst.: 11.46 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. —
0.6484 g Sbst.: 14.53 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

Salz umkrystallisiert.

0.4140 g Sbst.: 0.1437 g As_2S_5 . — 0.3346 g Sbst.: 0.1158 g As_2S_5 .

$[\text{O}:\text{As}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]_{\text{H}_2}^{\text{NH}_4}$ (435.11).

Ber. As 17.23,

NH_4 4.15.

Gef. a) » 16.85, 17.02, » 4.11, 4.21.

b) » 16.82, 16.76, 16.78, » 4.36, 4.51, 4.33, 4.29.

c) » 17.11, 17.22, 17.47, » 3.97, 4.04.

Umkryst. » 16.77, 16.72.

B) Primäres Salz mit äußerem Brenzcatechin.

Man löst 3.2 g Monoammonium-arsenat ($\frac{2}{100}$ Mole) in etwa 20 ccm heißem Wasser und fügt zu der kochenden Lösung 8.8 g Brenzcatechin ($\frac{8}{100}$ Mole) hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das in Rede stehende Salz in reichlicher Menge aus. Man wäscht es mit kaltem Wasser.

Es bildet lange, schmale, rechtwinklige, dünne Tafeln. Aus seiner Lösung in heißem Wasser erhält man das Salz (A), das äußere Brenzcatechin wird also abgespalten (S. 1318).

0.3104 g Sbst.: 0.1014 g As_2S_5 . — 0.4280 g Sbst.: 0.1394 g As_2S_5 . —
0.6360 g Sbst.: 14.42 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.7372 g Sbst.: 17 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.
— 0.5848 g Sbst.: 12.90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.2240 g Sbst.: 0.4194 g CO_2 .

$3[\text{O}:\text{As}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]_{\text{H}_2}^{\text{NH}_4}, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (1415.4).

Ber. As 15.89,

NH_4 3.82,

C 50.87.

Gef. » 15.78, 15.74, » 4.09, 4.16, 3.98, » 51.07.

Aus der wäßrigen Lösung des Salzes auskrystallisiertes Salz A.

0.4366 g Sbst.: 0.1560 g As_2S_5 = 17.26 % As; ber. sind 17.23 % (s. o.).

C) Ammoniak-reiches Salz.

Man löst entweder 4.9 g Brenzcatechin-arsensäure ($\frac{1}{100}$ Mol) in 20 ccm kaltem Wasser und fügt etwa 20 ccm 25-proz. Ammoniak-lösung hinzu ($\frac{25}{100}$ Mole), oder man gibt zu 2.7 g Pyroarsensäure

($\frac{2}{100}$ Mole H_3AsO_4) in 25 ccm kochendem Wasser 2.2 g Brenzcatechin ($\frac{2}{100}$ Mole) und läßt in die ziemlich abgekühlte Lösung 18 ccm 25-proz. Ammoniak einfließen. In beiden Fällen beginnt die Abscheidung des Salzes sofort oder nach kurzem Stehen der Lösung. Man wäscht das Salz auf der Nutsche mit wenig kaltem Wasser, legt es kurze Zeit auf Ton und trocknet über gebranntem Kalk in einer Ammoniak-Atmosphäre. Das Salz riecht nach Ammoniak, außerdem färbt es sich an der Luft allmählich braun. Man analysiert es in einem Zustand, in dem es schon Ammoniak verloren hat, und aus den Werten der Analyse kann man daher nicht auf einen einheitlichen Körper rechnen. Die unten angegebene Formel soll lediglich das stöchiometrische Verhältnis zwischen Brenzcatechin-arsensäure und Ammoniak angeben und kein chemisches Individuum bedeuten. Das Salz bildet lange, schmale, rissige, schlecht begrenzte Säulen; häufig auch Durchkreuzungszwillinge.

0.4688 g Sbst.: 0.1626 g As_2S_3 . — 0.3102 g Sbst.: 0.1088 g As_2S_3 . — 0.3268 g Sbst.: 16.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.2984 g Sbst.: 15.60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.2792 g Sbst.: 15.24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.1649 g Sbst.: 0.2876 g CO_2 . — 0.1748 g Sbst.: 0.3078 g CO_2 .

$3[\text{O}:\text{As}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_2]\text{H}_3, 7 \text{NH}_3$ (1410.5).

Ber. As 16.38, NH_4 9.19, C 47.18.

Gef. » 16.76, 16.91, » 9.27, 9.43, 9.85, » 47.58, 48.03.

3. Kaliumsalze.

A) Primäres Salz.

Man kann dieses Salz wie das entsprechende Ammoniumsalz (S. 1323) nach drei Methoden darstellen.

a) Man löst 4.9 g Brenzcatechin-arsensäure ($\frac{2}{100}$ Mol) in 30–40 ccm kaltem Wasser und fügt $\frac{1}{100}$ – $\frac{2}{100}$ Mole Kaliumhydroxyd, am besten etwa $\frac{1}{100}$ Mole (2.8 g), hinzu. Die Ausscheidung des Salzes beginnt sofort. Man wäscht mit kaltem Wasser und trocknet über Chlorcalcium oder Schwefelsäure.

b) Zu einer Lösung von 4.9 g der Säure ($\frac{1}{100}$ Mol) in 20–30 ccm Wasser läßt man 5–10 ccm konzentrierte Chlorkaliumlösung fließen. Das alsbald sich ausscheidende Salz trennt man nach einiger Zeit von der Mutterlauge und verfäbrt dann nach a).

c) Zu 3.6 g ($\frac{2}{100}$ Molen) primärem Kaliumarsenat, in 25 ccm heißem Wasser gelöst, gibt man 2.2 g Brenzcatechin ($\frac{2}{100}$ Mole) hinzu. Das Salz scheidet sich beim Erkalten aus.

Teils längliche, ungleich sechseckige Tafeln, teils sechsseitige, gut begrenzte Säulen. Läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Die wäßrige Lösung ist gegen Lackmus neutral.

Salz nach a).

0.5622 g Sbst.: 0.1860 g As_2S_3 , 0.1042 g K_2SO_4 . — 0.2733 g Sbst.: 0.0930 g As_2S_3 , 0.0514 g K_2SO_4 . — 0.3628 g Sbst.: 0.1222 g As_2S_3 . — 0.3848 g Sbst.: 0.1318 g As_2S_3 .

Salz nach b).

0.3546 g Sbst.: 0.1202 g As_2S_3 .

Salz nach c).

0.3270 g Sbst.: 0.1086 g As_2S_3 , 0.0630 g K_2SO_4 . — 0.3216 g Sbst.: 0.1080 g As_2S_3 . — 0.3284 g Sbst.: 0.1114 g As_2S_3 .

$[\text{O}:\text{As}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]_{\text{H}_2}^{\text{K}}$ (456.17).

Ber. As 16.44, K 8.57.

Gef. a) » 15.99, 16.41, » 8.32, 8.44.

b) » 16.38.

c) » 16.05, 16.23, 16.39, » 8.64.

B) Primäres Kaliumsalz mit äußerem Brenzcatechin.

Man löst 3.6 g primäres Kaliumarsenat ($\frac{2}{100}$ Mole) in 25 ccm heißem Wasser und gibt 11 g Brenzcatechin ($\frac{10}{100}$ Mole) zu. Mit dem Erkalten der Lösung beginnt die Krystallisation des Salzes in langen, flachen, rechtwinklig begrenzten, dem entsprechenden Ammoniumsalz (S. 1324) isomorphen Tafeln.

0.4370 g Sbst.: 0.1394 g As_2S_3 , 0.0758 g K_2SO_4 . — 0.1468 g Sbst.: 0.2626 g CO_2 . — 0.1626 g Sbst.: 0.2884 g CO_2 .

$3[\text{O}:\text{As}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]_{\text{H}_2}^{\text{K}}, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (1478.6).

Ber. As 15.21, K 7.93, C 48.69.

Gef. » 15.52, » 7.84, » 48.79, 48.37.

Aus der Lösung des Salzes in heißem Wasser krystallisiert das primäre Kaliumsalz. Das äußere Brenzcatechin wird hierbei abgespalten.

0.3281 g Sbst.: 0.1138 g As_2S_3 , 0.0621 g K_2SO_4 .

Ber. As 16.44, K 8.57.

Gef. » 16.76, » 8.49.

4. Natriumsalze.

Wir haben ein wasserhaltiges und ein wasserfreies Natriumsalz der Säure aufgefunden.

A) Salz mit 2 H_2O .

Man gibt zu einer Lösung von 4.9 g Brenzcatechin-arsensäure ($\frac{1}{100}$ Mol) in 15—20 ccm kaltem Wasser eine solche von 0.4—0.8 g Natriumhydroxyd ($\frac{1}{100}$ — $\frac{2}{100}$ Mol) in wenig Wasser. In der Regel

tritt sogleich Abscheidung des Salzes ein; ist diese gering, so stellt man über Schwefelsäure.

Dasselbe Salz erhält man auf Zusatz von konzentrierter Natriumchloridlösung (5–10 ccm) zu der beim ersten Verfahren benutzten Brenzcatechin-arsensäure-Lösung.

Das Salz bildet hellglänzende, mehrseitige Säulen, die entweder schief abgeschnitten oder durch eine Pyramide begrenzt sind.

0.2988 g Sbst.: 0.0968 g As_2S_5 , 0.0462 g Na_2SO_4 . — 0.4598 g Sbst.: 0.2492 g As_2S_5 , 0.0684 g Na_2SO_4 . — 0.3023 g Sbst.: 0.1002 g As_2S_5 , 0.0461 g Na_2SO_4 . — 0.3802 g Sbst.: 0.1270 g As_2S_5 , 0.0618 g Na_2SO_4 .

$[\text{O}:\text{As}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]_{\text{H}_2}^{\text{Na}} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (476.1).

Ber. As 15.74, Na 4.83.

Gef. » 15.65, 15.70, 16.02, 16.14, » 5.03, 4.82, 4.94, 5.26.

Wasserbestimmung:

Im Wasserbadtrockenschrank verloren 0.3148 g Sbst. 0.021 g H_2O = 6.67 H_2O .

Ber. 7.57 H_2O .

B) Wasserfreies Salz.

Zu einer Lösung von 4.9 g Brenzcatechin-arsensäure fügt man etwa 2 g Natriumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst, und erwärmt, bis die aufgetretene Fällung wieder verschwunden ist (eventl. unter Zusatz von Wasser). Beim Erkalten erhält man das Salz in Form von mehrflächigen, dachförmig begrenzten Prismen.

0.4848 g Sbst.: 0.1726 g As_2S_5 , 0.0766 g Na_2SO_4 . — 0.3104 g Sbst.: 0.1102 g As_2S_5 . — 0.3032 g Sbst.: 0.5456 g CO_2 . — 0.2690 g Sbst.: 0.4800 g CO_2 .

$[\text{O}:\text{As}(\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]_{\text{H}_2}^{\text{Na}}$ (440.72).

Ber. As 17.03, Na 5.23, C 49.08.

Gef. » 17.20, 17.15, » 5.12, » 49.08, 48.67.

5. Silbersalz.

Zur Darstellung dieses schwer löslichen Salzes fügt man zu einer Lösung von 4.9 g Brenzcatechin-arsensäure in 60 ccm Wasser Silbernitratlösung (etwa $\frac{1}{10}$ normal) und säuert mit Salpetersäure schwach an, um etwa mitausfallendes Silberarsenat (s. S. 1320) zu lösen. Der weiße, zunächst voluminöse, scheinbar amorphe Niederschlag verwandelt sich bald in ein krystallinisches, rasch absitzendes, schweres Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Stäbchen besteht. Das Salz ist in wenig verdünnter Salpetersäure und Ammoniak unlöslich, mehr Salpetersäure und Ammoniak wirken lösend. Die Verbindung ist nicht lichtempfindlich.

0.5156 g Sbst.: 0.1414 g AgCl¹⁾, 0.1530 g As₂S₃. — 0.0800 g Sbst.: 0.1215 g CO₂.

$[\text{O:As}(\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]_{\text{H}_2}^{\text{Ag}}$ (526.0). Ber. Ag 20.55, As 14.28, C 41.15.

Gef. » 20.64, » 14.34, » 41.39.

Die folgenden Salze der Brenzcatechin-arsensäure mit Erdalkalimetallen und einigen zweiwertigen Schwermetallen stellten wir so dar, daß zu einer Lösung von 4.9 g Brenzcatechin-arsensäure in 15–20 ccm kaltem Wasser etwa 5 ccm einer konzentrierten Lösung eines passenden Salzes des betreffenden Metalles hinzugefügt wurden. Die Abscheidung der Salze beginnt sogleich. Man saugt die pulvrig krystallisierten Salze nach einigen Stunden ab und wäscht mit wenig Wasser.

Bei diesen wasserhaltigen Salzen ist es schwierig, sie einerseits völlig zu trocknen und andererseits zu vermeiden, daß sie schon zu verwittern anfangen. Wir haben die Salze, nachdem sie kurze Zeit auf Ton gelegen hatten, über Chlorcalcium etwa $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet. Dann stimmen die analytischen Werte am besten auf 8 Mol. Wasser. Wir vermöchten aber nicht zu behaupten, daß die ursprünglichen Salze nicht vielleicht wasserreicher wären.

Alle Salze, ausgenommen das Bariumsalz, welches sich in dicken sechsseitigen Tafeln abscheidet, krystallisieren in sehr gut ausgebildeten Würfeln oder Quadern teilweise mit abgestumpften Ecken. Über die Farben der einzelnen Salze siehe oben, S. 1318. In viel Wasser sind sie alle löslich.

Was die Analysen betrifft, so wurde das Arsen von den Metallen jeweils durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in stark salzsaurer Lösung (s. oben, S. 1322, Anm. 2) getrennt. Im Filtrat mußte bei den Schwermetallsalzen zunächst das Brenzcatechin beseitigt werden. Dies geschah nach dem Verdampfen des Filtrats durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure unter späterem Zusatz von starker Salpetersäure.

6. Magnesiumsalz.

0.3092 g Sbst.: 0.0928 g As₂S₃, 0.0320 g Mg₂P₂O₇. — 0.2441 g Sbst.: 0.3801 g CO₂.

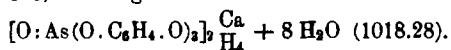
$[\text{O:As}(\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{O})_3]_{\text{H}_4}^{\text{Mg}} + 8 \text{ H}_2\text{O}$ (1002.59). Ber. As 14.95, Mg 2.43, C 43.09.

Gef. » 14.50, » 2.26, » 42.47.

¹⁾ Zur Trennung des Silbers vom Arsen behandelt man die Substanz zuerst mit 5 ccm starker Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{4}$ Stunde lang und gibt dann 30 ccm Wasser zu. Nach 2 Tagen fügt man nochmals Wasser zu (70 ccm) und erwärmt mäßig. Nach 24 Stunden filtriert man das Chlorsilber ab. Im Filtrat fällt man das Arsen als Magnesiumammonium-arsenat, löst es in 22-proz. Salzsäure und bestimmt das Arsen wie immer als Pentasulfid.

7. Calciumsalz.

0.4708 g Sbst.: 0.1398 g As_2S_5 , 0.0262 g CaO . — 0.3564 g Sbst.: 0.1062 g As_2S_5 , 0.0207 g CaO .

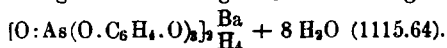


Ber. As 14.72, Ca 3.93.

Gef. » 14.35, 14.40, » 3.98, 4.15.

8. Bariumsalz.

0.3438 g Sbst.: 0.0948 g As_2S_5 . — 0.5224 g Sbst.: 0.1412 g As_2S_5 . — 0.2203 g Sbst.: 0.3155 g CO_2 . — 0.6942 g Sbst.: 0.1403 g BaSO_4 .

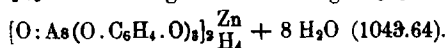


Ber. As 13.44, Ba 12.80, C 38.73.

Gef. » 13.35, 13.06, » 11.89, » 39.06.

9. Zinksalz.

0.4978 g Sbst.: 0.1470 g As_2S_5 , 0.0365 g ZnO . — 0.3326 g Sbst.: 0.0988 g As_2S_5 . — 0.5370 g Sbst.: 0.1560 g As_2S_5 .

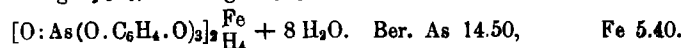


Ber. As 14.37, Zn 6.26.

Gef. » 14.27, 14.35, 14.04, » 5.89.

10. Ferrosalz.

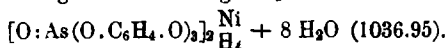
0.4337 g Sbst.: 0.1306 g As_2S_5 , 0.0318 g Fe_2O_3 . — 0.3616 g Sbst.: 0.1124 g As_2S_5 , 0.0284 g Fe_2O_3 .



Gef. » 14.55, 15.02, » 5.13, 5.49.

11. Nickelsalz.

0.5062 g Sbst.: 0.1497 g As_2S_5 , 0.1476 g Nickel-dimethylglyoxim. — 0.3352 g Sbst.: 0.1000 g As_2S_5 . — 0.4062 g Sbst.: 0.1179 g As_2S_5 . — 0.2046 g Sbst.: 0.3136 g CO_2 .

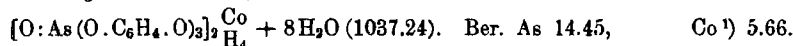


Ber. As 14.46, Ni 5.66, C 41.66.

Gef. » 14.29, 14.42, 14.03, » 5.92, » 41.80.

12. Kobaltsalz.

0.3494 g Sbst.: 0.1034 g As_2S_5 . — 0.4668 g Sbst.: 0.1386 g As_2S_5 . — 0.6214 g Sbst.: 0.0336 g Co^1 .



Gef. » 14.30, 14.35, » 5.41.

Tübingen, den 3. Mai 1919.

¹⁾ Aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch abgeschieden.