

Variationen wie die Versuche der Tabelle 4 aufweisen, und dass grosse Mengen von Ammoniumsalzen (Versuche 5 und 12) die Ergebnisse ein wenig erniedrigen. Endlich ergibt sich aus der Tabelle 6, wo die Versuche bei rascher Fällung ausgeführt sind, dass bei Gegenwart von KCl oder grosser Überschüsse von $MgCl_2$ und NH_3 die Ergebnisse viel zu hoch, und bei Gegenwart von grossen Mengen Ammoniumsalzen etwas niedrig ausfallen.

Versuche mit KCl habe ich nie ausgeführt, weil ich nicht die Ausarbeitung einer direkten Magnesiumfällung erzielt habe, aber all die anderen Befunde stehen mit meinen Ergebnissen und Erfahrungen in völligem Einklang.

Kopenhagen, im März 1925.

Natriumarsenit, das Reagens auf locker gebundenen, reaktiven Sauerstoff, ebensolchen Schwefel und Stickstoff.

Von

A. Gutmann.

II.

Vor kurzem¹⁾ habe ich mitgeteilt, dass tertiäres Natriumarsenit das Reagens auf dreiwertiges, locker gebundenes, reaktives Halogen ist. So reagiert z. B. im violettroten Dijodphenoljod $C_6H_3J_2O \cdot J <$ nur das eine, dreiwertige (reaktive) Jod mit Natriumarsenit, wobei Natriumarsenat und Dijodphenol entstehen nach:

$C_6H_3J_2O \cdot J < + AsO_3Na_3 + H_2O = C_6H_3J_2 \cdot OH + AsO_4Na_3 + JH$, während im isomeren weissen Trijodphenol $C_6H_2J_3 \cdot OH$, welches durch Erhitzen aus dem violettroten entsteht, alle drei Jodatome einwertig und festgebunden sind und deshalb mit Natriumarsenit nicht mehr reagieren.

Im folgenden werde ich zeigen, dass tertiäres Natriumarsenit auch das Reagens ist auf vierwertigen, locker gebundenen, reaktiven Sauerstoff $\cdot O \cdot$, bzw. $O : O$. (Peroxyde), ebensolchen Schwefel $\cdot S : S \cdot$ (Persulfide) und $\cdot S \cdot$ (Polysulfide), und ferner auf fünfwertigen, locker

¹⁾ Diese Ztschrift. 65, 246 (1924/25).

gebundenen, dreifachen Stickstoff $\cdot\text{N}:\text{N}:\text{N}$, bzw. $\cdot\text{N}:\text{N}:\text{N}:$ (organische Azidoverbindungen).

Beschreibung der Versuche.

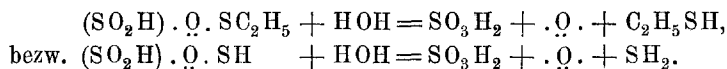
I. Verbindungen mit vierwertigem reaktiven Sauerstoff welche diesen teils direkt als solchen, teils unter vorhergehender Hydrolyse an Arsenit abzugeben vermögen:

Addition.

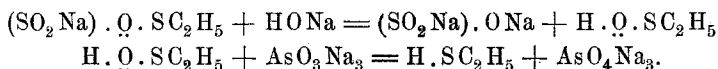
Natriumäthylthiosulfat (SO_2Na). $\text{O}.\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Giesst man eine konz. wässrige Lösung von $\text{S}_2\text{O}_3\text{NaC}_2\text{H}_5$ in überschüssige tertiäre Natriumarsenitlösung ein, so entsteht sofort unter Selbsterwärmung eine trübe, milchigweisse Flüssigkeit, welche sehr stark nach Mercaptan riecht. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich Natriumarsenat aus. Die Reaktionsflüssigkeit enthält nur Natriumsulfit, keine Spur Sulfat.

Der Ester der Thioschwefelsäure, bzw. die Thioschwefelsäure selber ist damit zerfallen nach:



Als Zwischenphase ist die Bildung von Thioäthylnatriumperoxyd, halbseitig geschwefeltes Äthylnatriumperoxyd ¹⁾ $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}.\text{O}.\text{Na}$ anzunehmen nach:



Zum Nachweis dieses Zwischenproduktes habe ich Natriumäthylthiosulfat in 98%igem Alkohol gelöst und mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge ²⁾ einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Es scheidet sich bald ein weisses, krystallinisches Pulver ³⁾ ab, welches die Reaktionen

¹⁾ Nach K. Fries' Nomenklatur äthylsulfensaures Natrium genannt, nach der von Th. Zincke Äthylsulfoxydnatrium. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 2965 (1912); Ann. der Chem. **400**, 1 (1913).

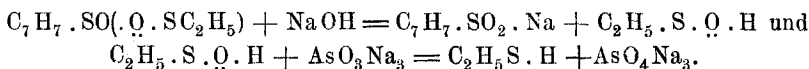
²⁾ Von Interesse dürfte vielleicht sein, hier besonders darauf hinzuweisen, dass durch Verseifen von Natriumäthylthiosulfat mit alkoholischer Kalilauge auf einem ganz neuen Wege leicht grössere Mengen von Schwickertschen Salzen, Natriumkaliumsulfite (SO_2Na).OK und (SO_2K).ONa, erhalten werden können.

³⁾ Auffallenderweise scheidet eine Lösung von Natriumäthylthiosulfat in absolutem Alkohol mit einer Natriumäthylatlösung keinen Niederschlag etwa von Natriumsulfit ab.

von Sulfit zeigt und vollständig frei von Thiosulfat, Sulfid und Sulfat ist. Das alkoholische Filtrat ist fast ohne Geruch und farblos. Es enthält somit weder Diäthylsulfid, noch Äthylmercaptan (eine wässrige Lösung von Nitroprussidnatrium wird nicht violett gefärbt). Giesst man aber das alkoholische Filtrat in konz. Natriumarsenitlösung ein, so macht sich sofort unter Selbsterwärmung der Geruch nach Äthylmercaptan bemerkbar (Nitroprussidnatriumlösung wird jetzt violett gefärbt) und die Lösung erstarrt zu einem Brei von Krystallnadeln, welche die Reaktionen von Arsenat zeigen.

p-Toluol-thiosulfonsäureäthylester ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}(\text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$),
kurz p-Tolyläthylsulfidoxyl genannt.

Eine alkoholische Lösung von 6 g Ester wurde in einer Druckflasche mit 4 g As_2O_3 in 50 g 25%iger Natronlauge im kochenden Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Beim Öffnen der Flasche machte sich ein starker Geruch nach Äthylmercaptan bemerkbar. Auf Zusatz von viel Alkohol krystallisierte Natriumarsenat aus. Aus der alkoholischen Ausschüttelung wurde nach Entfernung des Äthylmercaptans, durch Kochen mit konz. Natronlauge, Alkohol und Benzylchlorid p-Tolylbenzylsulfon vom Schmp. 144° erhalten, wodurch das Vorhandensein von toluolsulfonsäurem Natrium festgestellt wurde. Die Reaktion ist verlaufen nach:



Das Disulfid hat damit an Arsenit nur einen Sauerstoff abgegeben. Dieses Verhalten ist ein Beweis für die Verschiedenartigkeit der zwei Sauerstoffatome nicht nur in Bezug auf ihre Wertigkeit und ihre Bindung, sondern auch auf ihre Reaktionsfähigkeit, was am besten mit der unsymmetrischen Konstitution in Einklang zu bringen ist. Denn bei einer symmetrischen Konstitution mit zwei gleichartig gebundenen, zweiwertigen Sauerstoffatomen, wie sie O. Hinsberg vorgeschlagen hat, hätten sie überhaupt nicht reagieren dürfen oder im Falle der Einwirkung dann nur durch Abgabe der beiden unter sich ganz gleich gebundenen Sauerstoffatome zu den Disulfiden, welche weiter mit Arsenit hätten reagieren können, entweder unter Abgabe von einem Atom Schwefel (S. 237) zu den Thioäthern unter Entstehung von Natriummonosulfoxyarsenat oder unter Zerlegung von Wasser (S. 234) Entstehung von Thioalkohol und Arsenat.

Weitere untersuchte Ester, wie p-Toluolsulfonsäureäthylester, symmetrisches Diäthylsulfid (C. A. F. Kahlbaum), oxyäthylthiokohlensaures Natrium (sogen. xanthogensaures Natrium), Dimethylsulfat und Natriumäthylsulfat, vermögen Natriumarsenit nicht zu Arsenat zu oxydieren und enthalten somit keine reaktive Atomgruppe.

N-Dimethylanilin-N-oxyd (C_6H_5). $(CH_3)_2N:O<$.

Eine schwach gelblich gefärbte Lösung von Dimethylanilinoxyd, dargestellt nach den Angaben von E. Bamberger, wurde mit überschüssiger Arsenitlösung kalt versetzt. Unter Selbsterwärmung und starker Trübung trat Reaktion ein. Die Trübung war Dimethylanilin, welches an seinem Geruche erkannt wurde. Auf Zusatz von Alkohol krystallisierte Natriumarsenat aus.

Chininoxyd $C_{20}H_{24}N_2O_3$.

Chininoxyd, welches nach E. Speyer und A. Becker eines seiner drei Sauerstoffatome am dreiwertigen Stickstoffatom des Piperidinkomplexes enthält, gibt beim Zusammenbringen mit Natriumarsenitlösung an dieses unter Rückbildung von Chinin ein Sauerstoffatom ab.

Das Dimethylanilinoxyd und Chininoxyd sind somit keine gewöhnlichen Oxyde mit zweiwertigem Sauerstoff, sondern Peroxyde mit vierwertigem Sauerstoff.

Terpentinöl, der Luft und dem Lichte ausgesetzt — autoxydiert — gibt mit Arsenit geschüttelt unter Selbsterwärmen Arsenat. Es enthält gleichfalls reaktiven ozonisierten Sauerstoff.

Dibenzylsulfoxyd $C_6H_5CH_2.S.O.CH_2C_6H_5$,

welches man als beiderseits alkyliertes und halbseitig geschwefeltes Wasserstoffsuperoxyd betrachten kann, reagiert nicht mit Natriumarsenit. Es enthält somit kein reaktives Sauerstoffatom, ist also ein einfaches Oxyd. Ebenso verhalten sich Dibenzylsulfon, p-Tolyläthylsulfon und p-Tolylbenzylsulfon.

p-Chinon $C_6H_4O_2$, mit tertiärer Natriumarsenitlösung erhitzt, gibt kein Arsenat. Dieses Verhalten spricht für die Fittigsche Ketonformel.

Vom autoxydablen Benzaldehyd C_6H_5COH , welcher aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und dabei zu Benzoesäure wird und welcher weiter unter Zersetzung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff in ein Reduktions- und ein Oxydationsprodukt, Benzylalkohol und Benzoe-

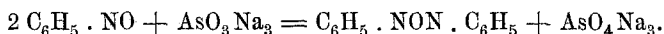
säure, zerfällt nach $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, wäre zu erwarten gewesen, dass er mit Natriumarsenit in Benzylalkohol und Arsenat zerfiel. Er wirkt jedoch auf Arsenit nicht ein. Ebenso verhalten sich Paraldehyd, Chloralhydrat und Chloroform, während Jodoform¹⁾ und Bromoform, wie ich gezeigt habe, Arsenit oxydieren.

Stickoxyd NO.

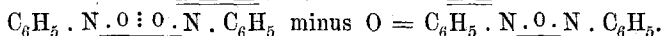
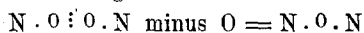
Das aus Ferrocyankalium, Natriumnitrit und Essigsäure nach Ch. von Deventer dargestellte autoxydable Stickoxyd wurde durch Natriumarsenitlösung geleitet. Unter Selbsterwärmung und Entweichen eines farblosen Gases, welches sich an der Luft nicht mehr rötete und einen glimmenden Holzspan zur Entflammung brachte, trat Reaktion ein. Im wässrigen Auszug der Asche des Holzspanes wurde Salpetersäure nachgewiesen, wodurch sich das farblose Gas als Stickoxydul erwies. Aus der Reaktionsflüssigkeit krystallisierte auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol Arsenat aus. Einwirkung dürfte somit stattgefunden haben nach: $2 \text{NO} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{N}_2\text{O} + \text{AsO}_4\text{Na}_3$. In analoger Weise reagiert Stickoxyd-Kaliumsulfid mit Arsenit.

Nitrosobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$.

Frisch bereitetes Nitrosobenzol wurde mit einer Lösung von tertiärem Natriumarsenit zusammengebracht. Bei Zimmertemperatur zeigte sich keine Einwirkung. Erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade trat zuerst unter Grünfärbung, später Rotfärbung Reaktion ein. Die schwach rötlich gefärbte, erkaltete Flüssigkeit enthielt Krystallnadeln, welche durch ihren Schmp. von 37° als Azoxybenzol festgestellt wurden. Beim Eindampfen krystallisierte Natriumarsenat aus. Ausserdem wurden noch geringe Mengen von Anilin festgestellt. Die Reaktion dürfte damit verlaufen sein nach:



2 Moleküle Stickoxyd, bezw. Nitrosobenzol enthalten ein locker gebundenes, vierwertiges Sauerstoffatom, wie es im $\text{H} \cdot \text{O} : \text{O} \cdot \text{H}$ angenommen wird:



Dieses Verhalten des Stickoxyds und Nitrosobenzols spricht für die von W. Traube, J. W. Brühl, A. Michaëlis u. a. vorgeschlagene verdoppelte Formel.

¹⁾ Diese Ztschrft. 65, 247 (1924/25).

Nitrosomethylurethan $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot (\text{NO}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ oder
 $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Eine Auflösung von 4 g As_2O_3 in 8 ccm 30%iger Natronlauge wurde noch mit 20 ccm Natronlauge (1 + 1) vermischt. Zu dieser erkalteten Mischung wurden 2,6 g Nitrosomethylurethan (C. A. F. Kahlbaum) gegeben; das Gemisch wurde verrührt. Unter intensiver Gelbfärbung und schwacher Erwärmung trat weiter keine Reaktion (etwa Gasentwicklung) ein. Erst auf allmählichen Zusatz von 20 ccm Wasser fand langsam Gasentwicklung statt¹⁾. Das Gas zeigte einen dumpfen, muffigen Geruch (Methan?) und bestand aus Stickstoff und Methylamin, bezw. Ammoniak (mit Salzsäure Nebelbildung). Die Reaktionsflüssigkeit erstarrte zu einem Brei von farblosen Nadeln, Natriumarsenat, deren Ausbeute bei verschiedenen Versuchen zwischen 3,5 und 7,5 g schwankte, statt berechnet 13 g. Ausser Nitrit und Äthylalkohol wurden bei der Destillation mit Phosphorsäure geringe Mengen einer Säure erhalten, welche Mercurichlorid reduzierte (Ameisensäure?). 2,6 g Nitrosomethylurethan lieferten zwischen 250 und 280 ccm Gas bei 15° und 743 mm Druck.

Das Nitrosomethylurethan dürfte wegen der Gelbfärbung und Nichtentwicklung eines Gases zuerst mit der konz. Lauge unter Verseifung zu Natriumcarbonat, Äthylalkohol und normales Diazomethan $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ reagiert haben nach: $\text{CH}_3 \text{N}(\text{NO})\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3 \text{NNONa} + \text{CO}_2 \text{HOC}_2\text{H}_5$. Dann erst setzt die Einwirkung von Arsenit auf das normale Diazomethannatrium ein: $\text{CH}_3 \text{NNONa} + \text{AsO}_3 \text{Na}_3 + \text{HOH} = \text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{AsO}_4 \text{Na}_3 + \text{NaOH}$. Daneben dürften auch noch die von H. von Pechmann²⁾ bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitrosomethylurethan beobachteten drei Nebenreaktionen stattgefunden haben.

Es sei noch die auffällige Tatsache erwähnt, dass beim Arbeiten mit verdünnter Arsenitlösung und 10%iger Lauge gar kein Arsenat erhalten werden kann, auch nicht, wenn man durch Eindampfen die Lösung konzentriert. Dabei entstand wohl gelbes Diazomethangas, welches aber mit Arsenit nicht reagiert.

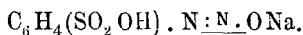
¹⁾ Auf Zusatz von Methylalkohol wurde die Gasentwicklung stürmisch, und die Wand des Entwicklungsgefäßes bedeckte sich mit blauvioletten Tropfen, welche beim Schütteln mit der Reaktionsflüssigkeit unter Entfärbung wieder verschwanden.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 2641 (1898).

Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenol (Chinonmonoxim) vermögen Arsenitlösung nicht zu oxydieren. Ebenso verhält sich Nitroprussidnatrium, welches lediglich nach: $2 \text{Na}_2 \text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) + 2 \text{Na}_2 \text{O} = \text{Na}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{NaNO}_2 + 2 \text{NaCN} + \text{Fe}(\text{CN})_2$ reagiert.

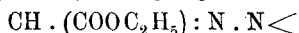
Der Sauerstoff der Nitrosogruppe in den drei zuletzt aufgeführten Verbindungen hat keine oxydierenden Eigenschaften wie der im Stickoxyd und Nitrosobenzol; er ist daher als reaktionslos und zweiwertig zu betrachten.

p-Diazobenzol-sulfonsaures Natrium



Eine frisch bereitete Lösung von 4g Diazobenzol-sulfonsäureanhydrid in überschüssiger eisgekühlter Natronlauge wurde mit überschüssiger Natriumarsenitlösung gemischt, wobei vorübergehend Carmoisinrot-Färbung eintrat. Die Lösung war schliesslich nur noch gelb gefärbt und entwickelte wenig Gas. Erst beim Erwärmen trat starke Stickstoffentwicklung ein. Die nur schwach gelblich gefärbte Lösung schied Natriumarsenat in Nadeln aus. Beim Abfiltrieren dieser Krystalle färbte sich die Mutterlauge von oben nach unten intensiv rot, was wohl auf die Nebenbildung von oxy-azobenzol-sulfonsaurem Natrium zurückzuführen sein dürfte. Einwirkung hat in der Hauptsache stattgefunden nach: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{OH})\text{N}_2\text{ONa} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} + 2\text{N} + \text{AsO}_4\text{Na}_3$. Ein stabiles p-diazobenzol-sulfonsaures Natrium ist nicht bekannt.

Gelbes Diazomethangas $\text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N} <$, das Anhydrid des normalen Diazomethannatriums (S. 229) und gelbgrüner Diazoessigester



oxydieren Arsenit nicht. Sie haben keine reaktive Gruppe und sind damit Isoverbindungen.

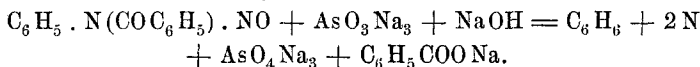
Nitroso-acetanilid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{COCH}_3) \cdot \text{NO}$.

Das nach O. Fischers Angaben durch Einwirkung von N_2O_3 auf eine Lösung von 7g Acetanilid in Eisessig gewonnene Nitroso-acetanilid wurde in überschüssige Natriumarsenitlösung eingetragen. In der Kälte zeigte sich unter Rötlichfärbung nur schwache Stickstoffentwicklung. Beim Erwärmen trat unter Rotfärbung stärkere Stickstoffentwicklung ein. Benzol hatte sich als Öl abgeschieden. Auf Zusatz von Alkohol krystallisierte Natriumarsenat aus. Reaktion

hat damit stattgefunden nach: $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot NO + AsO_3Na_3 + NaOH = C_6H_6 + 2N + CH_3COONa + AsO_4Na_3$.

Benzoyl-phenylnitrosamin $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NO$.

Das nach den Angaben von Pechmanns aus 4,6 g Anilin frisch bereitete, noch feuchte Benzoyl-phenylnitrosamin wurde in überschüssige Natriumarsenitlösung eingetragen. Unter vorübergehender, himbeerroter Färbung trübte sich beim Erwärmen die Flüssigkeit, wobei Stickstoff entwich und Benzol sich als braune Schmiere abschied. Auf Zusatz von Alkohol krystallisierte Arsenat aus:



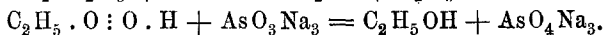
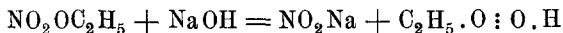
Den Nitrosoaniliden, welche man auch als Ester der Nitrosamine betrachten kann, wird zur Zeit die für die sehr beständigen Nitrosamine $R \cdot NH \cdot N : O$ geltende Konstitutionsformel zugeschrieben (S. 230). Die Nitrosoanilide besitzen aber, wie auch von anderen festgestellt worden ist, bei weitem nicht die Beständigkeit der Nitrosamine — stabiler Diazoverbindungen —, sondern verhalten sich viel mehr wie labile Diazoverbindungen. Eine Bestätigung findet diese Reaktionsfähigkeit durch die vorstehend beschriebene Einwirkung auf Arsenit (S. 230).

Die Nitrosoanilide besitzen eben als Ester der Nitrosamine nicht mehr deren Beständigkeit. Ein ähnliches Verhalten der Ester im Gegensatz zu den Salzen habe ich bei der Salpetersäure (siehe unten) festgestellt. Den Nitrosoaniliden kommt daher besser die ihnen bereits von anderen beigelegte Diazoformel zu: $C_6H_5 \cdot N \cdot \underline{N} \cdot O \cdot COCH_3$.

Azoxybenzol und das isomere p-Oxyazobenzol, Diazoamidobenzol und das isomere Amidoazobenzol, ferner Azobenzol zeigten beim Erwärmen mit Arsenitlösung keine Stickstoffentwicklung; sie haben keine reaktive Atomgruppe.

Äthylnitrat $NO \cdot O : O \cdot C_2H_5$.

Eine Lösung von 5 g Äthylnitrat in Alkohol wurde in einer Druckflasche mit überschüssiger Natriumarsenitlösung im kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte aus der farblosen Lösung Natriumarsenat aus (wenn man Äthylnitrat mit Lauge allein erhitzt, erhält man dunkelbraun gefärbte Lösungen von Nitrosopersäureäthylester). Die Mutterlauge enthielt Nitrit. Der Verlauf der Reaktion ist unter intermediärer Bildung von Äthylhydroperoxyd verlaufen nach:



Isoamylnitrat verhält sich gegen Arsenit in analoger Weise.

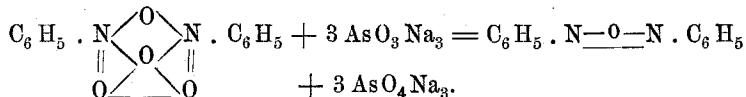
Nitroglycerin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$.

7,3 g, dargestellt nach E. Schmidt, Lehrbuch Pharm. Chem., wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 g As_2O_3 in 60 g 20%iger Natronlauge zuerst kalt geschüttelt, dann allmählich bis zum Kochen unter Schütteln erhitzt. Aus der resultierenden, farblosen Lösung schied sich auf Zusatz von Alkohol nur wenig Arsenat aus. Dynamit, 5,0 g in derselben Weise behandelt, lieferte gleichfalls nur wenig Arsenat.

Bei der Einwirkung von Nitromannit auf Natriumarsenitlösung wurde kein Arsenat erhalten.

Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Eine Mischung von 6 g Nitrobenzol mit Alkohol wurde mehrere Stunden mit Natriumarsenitlösung am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisierte Natriumarsenat aus. Auf der Reaktionsflüssigkeit hat sich ein bräunlichgelber Niederschlag von Azoxybenzol, Schmp. 37° , abgeschieden. Ausserdem wurde noch eine geringe Menge Anilin erhalten.

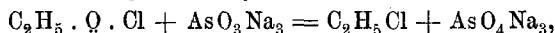


Zwei Mol. Nitrobenzol enthalten somit drei Atome reaktiven vierwertigen Sauerstoff.

Nitromethan, mit Arsenit erhitzt, gibt kein Arsenat und hat somit keinen locker gebundenen Sauerstoff.

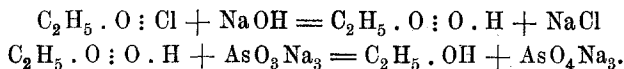
Unterchlorigsäureäthylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} : \text{Cl}$,

frisch bereit¹⁾, wurde in einer Druckflasche tropfenweise in Arsenitlösung gebracht. Unter Selbsterwärmung und vorübergehender Grünlichgelbfärbung war Reaktion eingetreten. In der Reaktionsflüssigkeit wurden ausser Arsenat noch Äthylalkohol und Alkalichlorid nachgewiesen. Die Reaktion hat somit nicht etwa unter glatter Abgabe von Sauerstoff unter Bildung von Äthylchlorid nach



1) T. Sandmeyer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1767 (1885); 19, 857 (1886).

sondern unter Bildung einer Zwischenphase — Äthylhydroperoxyd — stattgefunden nach:



Hydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$.

Eine Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin in 8 g Wasser wurde mit überschüssiger Natriumarsenitlösung vermischt. Unter Selbsterwärmung machte sich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Beim Erkalten krystallisierte Arsenat aus. Die Reaktion ist aber nicht quantitativ nach $\text{NH}_2\text{OH} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{NH}_3 + \text{AsO}_4\text{Na}_3$ verlaufen, denn eine Titration des nicht verbrauchten Arsenits mit Jodlösung ergab das Vorhandensein einer grösseren Menge Arsenits als der vorstehenden Gleichung entspricht. Es dürfte nebenher die schon länger bekannte Zersetzung des Hydroxylamins mit Lauge: $3 \text{NH}_2\text{OH} = \text{NH}_3 + 2 \text{N} + 3 \text{H}_2\text{O}$ mitverlaufen sein. Auffallend ist, dass das sonst reduzierende Eigenschaften besitzende Hydroxylamin gegen Arsenit oxydierend wirkt wie eine Amidopersäure $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ nach F. Haber¹⁾.

β -Phenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$.

In eine heisse Lösung von 3 g As_2O_3 in 18 ccm 20 %iger Natronlauge wurden 4,4 g Phenylhydroxylamin, in Alkohol gelöst, eingetragen. Unter Gelbfärbung und Trübung hatte sich ein gelbes Öl abgeschieden, welches erkaltet und erstarrt den Schmp. 36° zeigte: Azoxybenzol. Ausserdem wurde noch Anilin nachgewiesen. Die Reaktionsflüssigkeit erstarrte unter Ausscheidung von Natriumarsenat. Während des Reaktionsverlaufes machte sich ein schwacher Geruch nach Isonitril und ein starker nach Nitrobenzol bemerkbar. Azoxybenzol wurden 1,8 g erhalten, berechnet sind 1,98 g nach: $4 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{AsO}_4\text{Na}_3 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NONC}_6\text{H}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Das β -Phenylhydroxylamin zeigt durch die Entstehung von Anilin Peroxydcharakter: Anilidopersäure, während die Bildung von Azoxybenzol nur mit dem Vorhandensein einer Nitrosogruppe zu erklären ist.

Das isomere p-Amidophenol ist ohne Einwirkung auf Arsenit.

β -Äthylhydroxylamin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$.

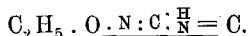
Eine solche alkoholische Lösung²⁾ wurde mit überschüssiger Natriumarsenitlösung vermischt und kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten krystalli-

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 2444 (1896); A. Gutmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 444 (1920).

²⁾ A. Hantzsch und W. Hilland, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 2065 (1898).

sierte Arsenat aus. Ausserdem war noch Äthylamin entstanden. Das β -Äthylhydroxylamin zeigt damit im Gegensatz zu β -Phenylhydroxylamin nur Peroxydeigenschaft.

Cyan-imido-kohlensäureäthylester



2,5 g Ester, dargestellt nach J. U. Nef¹⁾, mit überschüssiger Natriumarsenitlösung gekocht, lieferten Arsenat, Cyanid und Äthylalkohol, wobei als Zwischenphase die Entstehung von Äthylhydropersäure anzunehmen ist nach: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONCNCH} + \text{HOH} = 2\text{HCN} + \text{H} \cdot \text{O} : \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{H} \cdot \text{O} : \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{HOC}_2\text{H}_5 + \text{AsO}_4\text{Na}_3$.

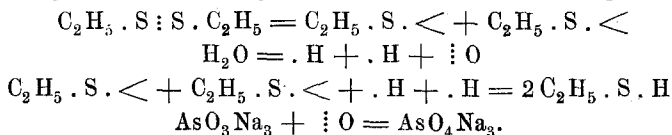
Der Ester ist damit nichts anderes als normaler Cyansäureäthylester (Cyanätholin nach F. St. Cloëz), dem HCN angelagert ist, mit einem locker gebundenen Sauerstoffatom.

Cyanamid, Dicyandiamid, Dicyan und cyansaures Kalium sind ohne Einwirkung auf Arsenit.

II. Verbindungen mit vierwertigem locker gebundenen sogenannten Persulfidschwefel.

Diese vermögen gleichfalls Arsenit zu Arsenat zu oxydieren, obwohl sie überhaupt keinen Sauerstoff enthalten. Dabei ist anzunehmen, dass sie zuerst selber in zwei Reste zerfallen. Diese sind befähigt, unter Übertragung ihrer Reaktivität auf Wasser, dieses in seine Bestandteile Wasserstoff $\text{H} \cdot \text{H}$ und Sauerstoff :O — Aktivierung — zu zerlegen. Der Sauerstoff lagert sich an das Arsenit an unter Bildung von Arsenat, die Wasserstoffatome lagern sich an die Bruchstücke der betreffenden Verbindung.

Der Verlauf der Reaktion am Diäthyldisulfid, als der am einfachsten zusammengesetzten der im folgenden beschriebenen Verbindungen, wäre so:



Diäthyldisulfid $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} : \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

5 g Diäthyldisulfid wurde mit einer Lösung von 5 g As_2O_3 in 40 g 15%iger Natronlauge geschüttelt. Unter Selbsterwärmung trat sofort Reaktion ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde

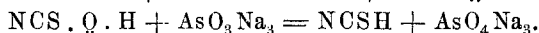
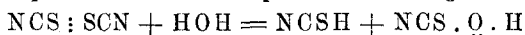
¹ Ann. der Chem. 287, 323 (1895).

erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte Arsenat aus. Die Reaktionsflüssigkeit enthielt noch Äthylmercaptan.

Lösungen von Diamyldisulfid, Diphenyldisulfid, Dithio-N-dimethylanilin und Äthylphenyldisulfid¹⁾ verhalten sich gegen Arsenitlösung in der gleichen Weise unter Entstehung des betreffenden Mercaptans, während Dibenzylidisulfid auffallender Weise nicht angegriffen wird.

Dirhodan NC.S:S.CN .

Eine nach E. Söderbäcks²⁾ Angaben frisch bereitete Lösung von Dirhodan in Äther wurde mit überschüssiger Natriumarsenitlösung bei Zimmertemperatur gemischt. Unter schwacher Selbsterwärmung und vorübergehender Gelbfärbung trat Einwirkung ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde auf dem Wasserbade noch $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte Natriumarsenat aus. Ausserdem wurde noch Rhodanid nachgewiesen. Einwirkung hat unter Bildung einer Zwischenphase von Rhodanpersäure stattgefunden;



Phenylschwefelrhodanid $\text{C}_6\text{H}_5.\text{S:S.CN}$.

Eine nach H. Lecher und M. Wittwer³⁾ frisch bereitete Lösung von Phenylschwefelrhodanid in Petroläther wurde in einer Druckflasche mit überschüssiger Arsenitlösung zuerst kalt tüchtig geschüttelt, dann wurde der Petroläther abdestilliert und stärker erhitzt. Die erkaltete Reaktionsflüssigkeit enthält ausser Rhodanid noch Thiophenol und Arsenat nach:



Cyansulfid, jetzt Rhodancyanid genannt. C:N.S.CN .

Eine tiefgelbe Lösung von Cyansulfid in Schwefelkohlenstoff — frisch bereitet nach den Angaben von F. Linnemann⁴⁾ aus Jodcyan und Silberrhodanid in Äther — wurde mit überschüssiger Natriumarsenitlösung bei Zimmertemperatur unter tüchtigem Umschütteln gemischt. Unter Selbsterwärmung und vorübergehender Dunkelgelbfärbung trat Reaktion ein. Nachdem die trübe, braune Flocken enthaltende

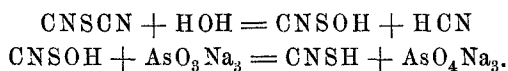
¹⁾ H. Lecher und M. Wittwer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 1479 (1922).

²⁾ Ann. der Chem. **419**, 217 (1919).

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 1477 (1922).

⁴⁾ Ann. der Chem. **120**, 36 (1861).

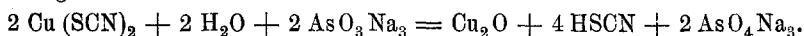
Lösung noch einige Zeit zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs erhitzt worden war, wurde erkalten gelassen. Das Ganze erstarrte zu einem Brei von Nadeln von Natriumarsenat. In das Filtrat wurde in der Wärme Kohlensäure eingeleitet, wobei der Geruch nach Cyanwasserstoff auftrat. Nachdem die Entwicklung von Cyanwasserstoff aufgehört hatte, wurde die restierende kalte Lösung mit Salpetersäure und Eisenchlorid versetzt. Es trat merkwürdigerweise nur eine eigenartige Rosarotfärbung von Rhodan Eisen (Isoverbindung?) auf, welche, wenn man die saure Lösung vor dem Zusatz von Eisensalz gekocht hatte, viel intensiver ausfiel (Übergang von CNSH in NCSH?). Die Reaktion dürfte damit unter Zwischenbildung von Rhodanpersäure $\text{CNS} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ verlaufen sein nach:



Cuprirhodanid $\text{NC} \cdot \text{S} : \text{S} \cdot \text{CN}$.



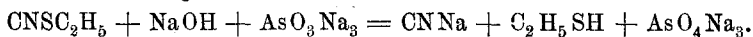
Man fällt aus einer Cuprisulfatlösung mit Kaliumrhodanidlösung Cuprirhodanid als schwarzen Niederschlag aus. Erhitzt man diesen mit Natriumarsenitlösung, so erhält man zuerst eine grüne Ausscheidung, welche beim Kochen in rotes Cuprooxyd unter Entstehung von Arsenat übergeht nach:



Als Zwischenphase ist die Bildung von Dirhodan, bezw. Rhodanpersäure anzunehmen.

Norm. Rhodanäthyl $\text{C} \cdot \underline{\text{N} : \text{N}} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

3 g Rhodanäthyl werden mit Natriumarsenitlösung am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Dabei tritt starker Geruch nach Äthylmercaptan und Ammoniak auf. Die Reaktionsflüssigkeit wird unter Durchleiten von Kohlensäure gekocht, wobei Cyanwasserstoff entweicht. Erkalte krystallisiert alles zu einem festen Brei von Nadeln, welche die Reaktion von Arsenat zeigten. Die Reaktion ist verlaufen nach:



Dabei ist als Zwischenphase die Bildung von Thioäthylhydroperoxyd (S. 225) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$, welches Arsenit oxydiert, anzunehmen. Denn Rhodanäthyl, in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, scheidet ein weisses krystallinisches Pulver aus, welches die Reaktion

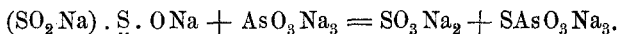
von Cyankalium gibt. Die alkoholische Lösung gibt an Arsenit Sauerstoff ab unter Entstehung von Äthylmercaptan.

Iso-Rhodanallyl oder Senföl C_3H_5NCS .

Der Schwefel der Isorhodanverbindungen wirkt auf Arsenit nicht addierend, etwa unter Bildung von Monosulfoxyarsenat oder wie bei den normalen Rhodanverbindungen unter Zerlegung von Wasser oxydierend — Arsenat —, sondern substituierend ein wie Schwefelwasserstoff — Sulfarsenit. Dabei tritt der Geruch nach Anisöl und Ammoniak auf. III. Verbindungen mit locker gebundenem, vierwertigem, sogenannten Polysulfid-Schwefel, welche diesen Schwefel direkt an Arsenit abgeben — Addition — unter Bildung von Monosulfoxyarsenat.

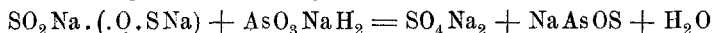
Natriumthiosulfat $S_2O_3Na_2 + 5H_2O$.

Eine konz. Lösung von 1 Mol. $S_2O_3Na_2$ mit 1 Mol. tert. Natriumarsenitlösung zusammengebracht, liefert unter Selbsterwärmung tert. Natriummonosulfoxyarsenat und Natriumsulfit nach:

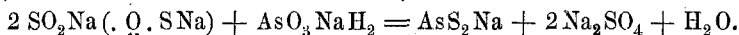


Auch mit einem grossen Überschuss von Natriumthiosulfat entsteht kein Disulfoxyarsenat, welches auf ganz andere Weise¹⁾ erhalten wird.

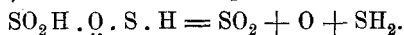
Dagegen gibt 1 Mol. Natriumthiosulfat mit 1 Mol. primären Natriumarsenit gekocht Sulfoxyarsenit und Natriumsulfat nach:



und, wenn Thiosulfat im Überschuss ist, entsteht noch Sulfarsenit nach:



Dieses verschiedene Verhalten des Thiosulfats gegen tert. und prim. Natriumarsenit ist damit zu erklären, dass im ersteren Fall nach der Konstitutionsformel $(SO_2H) \cdot \ddot{S} \cdot OH = SO_2 + H_2O + S$ Polysulfid- und im letzteren nach der tautomeren $(SO_3H) \cdot SH = SO_3 + SH_2$ Schwefelwasserstoff-Schwefel reagiert. Der Merkwürdigkeit halber sei hier an einen weiteren dritten Zerfall des Thiosulfats, gegenüber Stannit (S. 225), erinnert, nach welchem es unter Entstehung von Stannosulfid, Sulfostannat, Stannat und Sulfit, ohne dass eine Spur Sulfat entsteht, zerfällt nach:

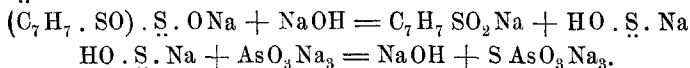


Toluolthiosulfonsaures Natrium $C_6H_4(CH_3) \cdot S_2O_2 \cdot Na$.

Eine wässrige Lösung dieses Salzes wurde auf dem Wasserbade mit Natriumarsenitlösung erwärmt. Unter vorübergehender Gelbfärbung

¹⁾ R. F. Weinland und O. Rumpf, Ztschrft. f. anorg. Chem. **14**, 60 (1897).

scheiden sich seidenglänzende Krystalle von p-toluolsulfinsaurem Natrium aus, welches als Benzyl-p-tolylsulfon Schmp. 146° identifiziert wurde. Auf Zusatz von Alkohol krystallisierte Natriummonosulfoxyarsenat aus. Als Zwischenphase ist die Bildung von gelbem $\text{NaO} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$ anzunehmen nach:



Als Beweis für die Zwischenbildung von gelbem NaOSH sind die folgenden Reaktionen anzusehen:

Beim Kochen der farblosen Lösung von p-toluolthiosulfonsaurem Natrium mit konz. Natronlauge tritt nach kurzer Zeit bereits Citronengelbfärbung auf, wobei sich sulfinsaures Natrium abscheidet. Die gelbe Lösung gibt mit Nitroprussidnatrium stahlblaue Färbung mit rötlicher Fluorescenz, mit Salzsäure im Überschuss milchweissen Schwefel. Die Bildung von Schwefelwasserstoff war nicht wahrzunehmen. Mit Zinkatlösung erhält man keinen Niederschlag von Zinksulfid, mit Natriumplumbitlösung rotbraunen Niederschlag, mit Natriumarsenit-, bzw. Cyankalilösung sofort Entfärbung unter Entstehung von Mono-sulfoxyarsenat, bzw. Rhodanid.

Cuprisulfid $\text{Cu} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{Cu}$.

Hierher gehört auch das von R. F. Weinland mit Arsenit behandelte Cuprisulfid, als einziges, bis jetzt bekanntes Sulfid, welches an Arsenit Schwefel abgibt nach:

$\text{Cu} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{Cu} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{SAsO}_3\text{Na}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$,
während Zinndisulfid SnS_2 , mit Arsenit behandelt, an dieses keinen Schwefel abgibt etwa nach: $\text{SnS}_2 + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{SnS} + \text{SAsO}_3\text{Na}_3$.

Wenn Ultramarine, wie allgemein angenommen wird, einen Teil ihres Schwefels als Polysulfid oder Thiosulfat enthalten, dann mussten sie, mit Arsenit erhitzt, solchen Schwefel an dieses abgeben, wobei ausserdem zu erwarten war, dass auch die Farbe des Ultramarins zerstört würde. Ultramarine verschiedener Farbe und Herkunft behielten ihre prächtige Farbe. Das nur schwach gelbliche Filtrat enthielt kein Monosulfoxyarsenat.

Zinndisulfid und Ultramarine enthalten somit keinen reaktiven Schwefel, sondern nur zweiwertigen Schwefel in der Schwefelwasserstoffform.

Dixanthogen $(\text{CSOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot (\text{CSOC}_2\text{H}_5)$.

Eine frisch bereitete alkoholische Lösung von Dixanthogen — hergestellt durch Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kali — wurde mit Natriumarsenitlösung kalt gemischt. Unter Selbsterwärmung und vorübergehender Dunkelgelbfärbung trat Reaktion ein. Nachdem noch einige Zeit gekocht worden war, krystallisierte beim Erkalten Monosulfoxyarsenat aus. Die Lösung enthielt oxythiokohlensaures Natrium nach:

$$(\text{CSOC}_2\text{H}_5\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{O} = \text{SAsO}_3\text{Na}_3 + \text{CSO}_2\text{Na}_2 + \text{CS}_2\text{ONa}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$
Diacetyldisulfid $(\text{CH}_3\text{CO}) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot (\text{COCH}_3)$.

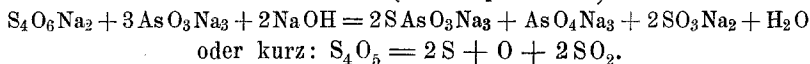
Eine solche Lösung — hergestellt aus thioessigsäurem Natrium und Jod — mit überschüssiger Arsenitlösung gekocht, gab Monosulfoxyarsenat und oxythioessigsäures, bezw. essigsäures Natrium.

Die thioschwefelsauren und die thiosulfonsauren Salze, ferner Cuprisulfid, Dixanthogen und Diacetyldisulfid enthalten ein locker gebundenes, vierwertiges Schwefelatom in der Polysulfidform.

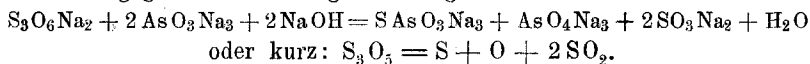
IV. Verbindungen mit locker gebundenem vierwertigen Sauerstoff — Peroxydform — und ebensolchem Schwefel in der Polysulfidform — Polythionate —, welche an Arsenit diesen Sauerstoff und Schwefel abgeben unter Bildung von Arsenat und Monosulfoxyarsenat.

Natriumtetrathionat $(\text{SO}_2\text{Na}) \cdot \text{S} \cdot \text{O} : \text{O} \cdot \text{S} \cdot (\text{SO}_2\text{Na})$.

Eine wässrige Lösung von Natriumtetrathionat mit überschüssiger Arsenitlösung gekocht, liefert Natriummonosulfoxyarsenat, Natriumarsenat und Sulfit (keine Spur Sulfat) nach:

Natriumtrithionat $(\text{SO}_2\text{Na}) \cdot \text{S} \cdot \text{O} : \text{O} \cdot (\text{SO}_2\text{Na})$.

Dieses dargestellt nach den Angaben von R. Willstätter¹⁾ verhält sich gegen Arsenitlösung in analoger Weise wie Tetrathionat:



Über den näheren Verlauf der Reaktionen habe ich²⁾ s. Zt. Ausführliches mitgeteilt.

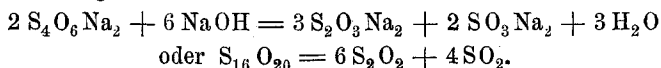
Dass im Tetrathionat ausser 2 reaktiven Polysulfidschwefelatomen auch ein solches Peroxydsauerstoffatom enthalten sein muss,

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 1831 (1903).

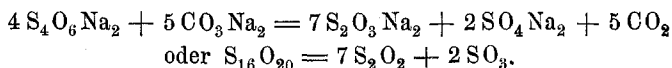
²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1728 u. 3277 (1905).

folgt auch aus dem Verhalten gegenüber Laugen¹⁾ und Carbonaten²⁾ der Alkalien und alkalischen Erden.

Mit Lauge allein nämlich zerfällt es nach:

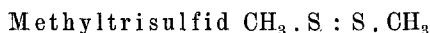


Mit Soda zerfällt es nach:



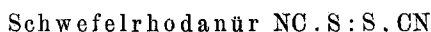
Dithionate³⁾ sind gegen Laugen sowohl wie gegen Arsenit beständig, da sie kein reaktives Sauerstoff- und Schwefelatom enthalten.

V. Verbindungen mit locker gebundenem Schwefel in der Polysulfid- und in der Persulfidform, welche an Arsenit direkt Schwefel und unter Zersetzung von Wasser dessen Sauerstoff addieren.

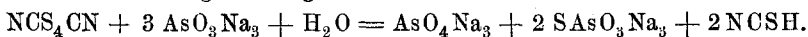


Eine frisch bereitete alkoholische Lösung von Methyltrisulfid⁴⁾ wurde mit überschüssiger Natriumarsenitlösung in einer Druckflasche im kochendem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt.

Erkaltet krystallisierten Natriumarsenat und Natriummonosulfoxyarsenat aus, welche durch fraktionierte Krystallisation getrennt wurden. Die alkoholische Lösung enthielt Methylmercaptan.

$$\text{CH}_3\text{S}_3\text{CH}_3 + 2 \text{AsO}_3\text{Na}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_4\text{Na}_3 + \text{SAsO}_3\text{Na}_3 + 2 \text{CH}_3\text{SH}.$$


Eine nach H. Lecher und A. Goebel⁵⁾ frisch bereitete Lösung in Chloroform wurde mit Natriumarsenitlösung in Druckflasche und siedendem Wasserbade unter fleissigem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde die Lösung mit Alkohol versetzt, wobei Arsenat und Monosulfoxyarsenat auskrystallisierten. Die alkoholisch-wässrige Lösung enthielt Rhodanid.



1) A. Gutmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 3614 (1907).

2) A. Gutmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 300 (1908).

3) A. Gutmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 3280 (1905).

4) W. Strecker, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 1105 (1908).

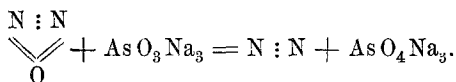
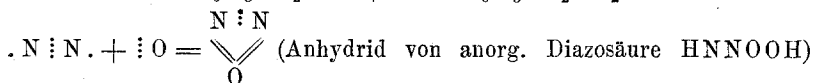
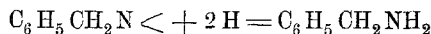
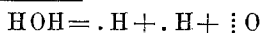
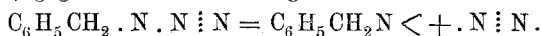
5) W. Strecker, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 1483 (1922).

VI. Verbindungen mit locker gebundenem, reaktiven, fünfwertigen Stickstoff (Azide).

Diese vermögen Arsenit zu Arsenat zu oxydieren, obwohl sie keinen Sauerstoff enthalten — Analogie mit den Persulfidverbindungen. Dabei ist anzunehmen, dass sie selber in 2 Reste zerfallen: $C_6H_5N <$ und $.N:N..$ Diese zerlegen unter Übertragung ihrer Reaktivität auf Wasser, dieses in $.H + .H + :O$ -Aktivierung. Die Wasserstoffatome lagern sich an den einen dreiwertigen Stickstoffrest an unter Bildung von Amin bezw. Ammoniak. Der Sauerstoff lagert sich an die zwei fünfwertigen

Stickstoffatome an unter Bildung einer Zwischenphase von $\begin{array}{c} N \equiv N \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$, eines

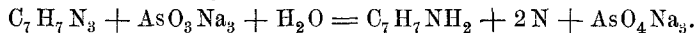
reaktiven, hypothetischen Stickoxyduls, welches diesen reaktiven Sauerstoff an Arsenit abgibt unter Bildung von Arsenat und Stickstoff im Gegensatz zum gewöhnlichen Stickoxydul, welches, wie ich Seite 228 gezeigt habe, gegen Arsenit beständig ist.



Benzylazid $C_6H_5.N_3$.

Eine alkoholische Lösung von Benzylazid wirkt bei Zimmertemperatur auf im Überschuss vorhandene Natriumarsenitlösung nicht ein. Beim Kochen tritt starke Stickstoffentwicklung ein unter Entweichen von Benzylamin und Bildung von Natriumarsenat.

Die Reaktion ist nach quantitativen Bestimmungen des entstandenen Arsenats zu rund 85% verlaufen nach:



p-Azidobenzol-sulfonsaures Phenylhydrazin, mit Arsenit gekocht, gibt unter Entweichen von Stickstoff, sulfanilsaures Natrium, Phenylhydrazin und Natriumarsenat.

Benzoylazid $C_6H_5.CO.N_3$.

Eine alkoholische Lösung von Benzoylazid, mit Natriumarsenitlösung unter Zusatz von Natronlauge gekocht, gibt unter Entweichen von

Stickstoff und Ammoniak auf Zusatz von Alkohol Natriumarsenat. Die alkoholische Lösung enthält benzoesaures Natrium.

Der Verlauf der Reaktion ist zu 84 % nach der Gleichung erfolgt:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 + \text{AsO}_3\text{Na}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{AsO}_4\text{Na}_3.$$

Phenylazid (Diazobenzolimid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$.

Dieses zersetzt sich bereits in der Kälte beim Vermischen mit Arsenitlösung. Unter Entweichen von Stickstoff und Anilin entsteht Natriumarsenat.

Bei den organ. Azidverbindungen erfolgt der Angriff von Arsenit in der reaktiven Azidgruppe im Gegensatz zu den Halogenaziden, bei welchen der Angriff, wie ich gezeigt habe¹⁾, am dreiwertigen, reaktiven Halogen stattfindet unter Intaktbleiben der Azidgruppe, welches letzteres auch bei den Salzen der Azide der Fall ist.

Weissenburg in Bayern, Chem. Privatlaboratorium.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Uran. Neue qualitative Prüfung auf Uran. Harold D. Buell²⁾ löst die Probe in Salpetersäure, setzt überschüssige Zinkspäne zu und lässt beides längere Zeit aufeinander einwirken. Bei Gegenwart von Uran scheidet sich auf dem Zink ein gelber Beschlag von $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab. Dieselbe Reaktion erfolgt in wässriger Uranyl-nitratlösung. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion liegt bei 0,88 mg Uran in 1 ccm. Die Anwesenheit von Salz- oder Schwefelsäure verhindert die Reaktion, grössere Mengen von Eisen und Vanadin stören dieselbe. Ohne Einfluss auf das Gelingen des Nachweises sind Gold, Platin, Thorium, Wolfram, Titan, Chrom, Quecksilber und Kupfer.

Zur Bestimmung des Urans im Carnotit wendet W. W. Scott⁴⁾ die Eisessigmethode an und geht folgendermaßen vor:

0,5 g der Substanz werden mit 20 — 40 ccm Salpetersäure (1:1) bis zum vollkommenen Aufschluss erwärmt, die Lösung wird zur Trockne gebracht und nach Zufügen von 25 ccm eines Gemisches von 100 ccm Eisessig und 5 ccm Salpetersäure in einem Becherglase, unter Verwendung eines mit Wasser gefüllten Rundkolbens als Kühler, 5 Minuten gekocht. Man filtriert sodann vom roten Rückstand ab, wäscht mit obigem Säuregemisch nach, dampft ein und glüht den Rückstand bis zur Schwarzfärbung. Den Glührückstand behandelt man in der Wärme mit 10 ccm Salpetersäure und 40 ccm Wasser, neutralisiert die Lösung, versetzt mit

¹⁾ Diese Ztschrift. **65**, 252 (1924/25). — ²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **14**, 593 (1922).