

489. Eug. Bamberger und Jul. Philipp: Ueber Verbindungen von Arsen und Jod.

(Eingegangen am 29. November.)

Arsentriodid AsJ_3 .

Für die Darstellung des Arsentriodids, der einzigen, bisher bekannten Verbindung von Arsen mit Jod, sind zahlreiche Vorschriften von Meurer, Hautefeuille, Wiggers, Goepel, Nicklès u. A. gegeben worden. Die Mehrzahl derselben ist mehr oder weniger umständlich und erscheint zur Erzielung von absolut reinem Jodarsen wenig geeignet; dies mag die Ursache sein, dass die geringe Anzahl der vorliegenden Analysen an Schärfe zu wünschen übrig lässt. Wir haben nach der von Nicklès angegebenen einfachen Methode — Arsen und Jod in äquivalentem Verhältniss werden mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der durch Jod erzeugten Farbe erhitzt, die Lösung wird alsdann bis zur Krystallisation verdunstet — Arsentriodid dargestellt und dasselbe nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in reinem Zustande erhalten.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
J	83.55	83.46	83.63 pCt.

Den bekannten Eigenschaften des Arsentriodids ist hinzuzufügen, dass es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform) leicht löslich, in Salzsäure dagegen schwerlöslich ist, dass es ferner an der Luft erhitzt mit Flammenteerscheinung zu arseniger Säure verbrennt. Die grosse Neigung des Arsentriodids, sich durch Aufnahme von Sauerstoff und Ausscheidung von Jod in arsenige Säure zu verwandeln, welche sich schon bei längerem Aufbewahren des Präparats in der Kälte durch Entweichen kleiner Mengen Jod zu erkennen giebt, gelangt schön zur Anschauung, wenn man dasselbe in einem Kugelrohr, durch welches ein Strom getrockneten Sauerstoffgases geleitet wird, bis zum Sieden erhitzt; es erfolgt Verbrennung mit prächtig violett gefärbter Flamme, welche bis zur vollständig erfolgten Zersetzung anhält und bei gut geleiteter Operation findet man die Wandungen der Kugel mit weisser arseniger Säure bedeckt, während am hinteren Röhrenende das deplacirte Jod in schwarzen Prismen sich abgesetzt hat.

Der leichten Zersetzbarkeit des Jodarsens durch Sauerstoff (Schwefel wirkt in ganz ähnlicher Weise) steht eine immerhin bemerkenswerthe Beständigkeit desselben gegen den Einfluss anderer Reagentien gegenüber. Das roth gefärbte Arsentriodid löst sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit und wird aus dieser Lösung,

welche unzweifelhaft Jodwasserstoff und arsenige Säure enthält, durch Verdunsten des Wassers in unveränderter Gestalt und ohne bemerkbaren Verlust an Jod wieder erhalten. Diese Unveränderlichkeit durch Wasser einerseits, sowie die Beständigkeit gegen Salzsäure und geringe Löslichkeit in letzterer andererseits ermöglichen sogar eine leichte Darstellung des Arsenbijdodids durch Fällung aus wässriger Lösung. Wenn man eine heisse salzsaure Lösung von arseniger Säure mit concentrirter Jodkaliumlösung versetzt, scheidet sich das Trijodid als gelbrothes Krystallpulver ab und ist, nachdem dasselbe solange mit Salzsäure von 1.12 Volum Gewicht ausgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Verdunsten keinen Rückstand von Chlorkalium hinterlässt, chemisch rein. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt noch ein grosser Theil in dunkler gefärbten hexagonalen Tafeln aus.

	Berechnet	Gefunden
J	83.55	83.45 pCt.
As	16.45	16.42 -

(Mittel aus 5 Versuchen; deren extreme Werthe 16.4—16.45.)

Man erhält nach dieser Methode 85 pCt. der theoretischen Menge; die fehlenden 15 pCt. kann man dem Filtrate durch Aether entziehen.

Jodarsen absorbiert bedeutende Mengen trockenen Ammoniakgases und färbt sich dabei weiss; leitet man Ammoniak durch die rothbraune Lösung des Jodids in Aether oder Benzol, so entfärbt sich diese und ein voluminöser, weisser Niederschlag fällt aus; derselbe enthält 71.87 pCt. Jod (Mittel aus 2 Versuchen); die Formel $2\text{AsJ}_3 + 9\text{NH}_3$ verlangt 71.48 pCt.

Erhitzt man Jodarsen (oder auch ein Gemenge der Componenten) mit Alkohol auf 150° , so bildet sich Jodäthyl; die zugleich abgeschiedene arsenige Säure tritt dabei in silberglänzenden, weissen Täfelchen — wie es scheint, pseudomorph nach dem Trijodid — auf.

Arsenbijdodid AsJ_2 .

Während durch die Arbeiten Corenwinders¹⁾ das Bijodid des Phosphors, durch diejenigen von Schneider²⁾ das Bichlorid des Wismuths bekannt geworden, durch die von Weber³⁾ die Existenz der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen des Wismuths wahrscheinlich gemacht ist, fehlten bisher Untersuchungen über die analogen Verbindungen des Arsens mit Halogenen.

Wir versuchten, das Bijodid des Arsens (in ähnlicher Weise, wie Corenwinder den Zweifach-Jodphosphor erhalten hat) durch Er-

¹⁾ Ann. Chem. Phys. LXXVIII, 76.

²⁾ Pogg. Ann. XCVI, 130

³⁾ Pogg. Ann. CVII, 596.

Winter, dem Froste ausgesetzt, die Ballons sprengen. Bekanntlich bewirken schon geringe Beimengungen fremder Körper, hier also einerseits Wasser, andererseits stärkere Säure, oft erhebliche Erniedrigungen von Gefrierpunkten, und es schien daher von Interesse, dieselben für Schwefelsäuren von verschiedener Stärke durch den Versuch festzustellen.

Die betreffenden Versuche habe ich (mit freundlicher Assistenz von Hrn. R. Schock) in einer Kältemischung aus 3 Theilen Eis und einem Theile Kochsalz angestellt, in welcher das Thermometer auf -20° sank.

Die erste Ausscheidung von Krystallen erforderte meist längere Abkühlung; wenn sie aber einmal eingetreten war, so erfolgte sie viel leichter und stets bei derselben Temperatur, auch wenn die Krystalle vorher durch Erwärmen auf 30° vollständig geschmolzen worden waren. Als Gefrierpunkt wurde die Temperatur angesehen, bei der in mehrfach wiederholten Versuchen die ersten Krystalle auftraten. Während, mit Ausnahme des ersten Males, diese Temperatur in fast allen Fällen constant war, liess sich der Schmelzpunkt der Krystalle mehrfach nicht genau feststellen, da das Thermometer in regelmässigem Steigen blieb; wo derselbe also höher als der Gefrierpunkt ist, kann man den beobachteten Zahlen nicht dieselbe Genauigkeit beimesen.

Das Thermometer war natürlich corrigirt; die Volumgewichte wurden mittelst einer Mohr-Westphal'schen Waage bestimmt und für 15° corrigirt, letzteres nach einer Tabelle, welche auf Grund von (noch nicht veröffentlichten) Versuchen von Schaeppi berechnet worden war. Die Baumé-Grade wurden nach dem rationellen Araeometer $\left(d = \frac{144.3}{144.3 - n}\right)$ daraus berechnet. Die Resultate waren folgende:

Spec. Gewicht bei 15°	Grad Baumé	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1.671	58	flüssig bei -20°	—
1.691	59	-	—
1.712	60.05	-	—
1.727	60.75	-7.5°	-7.5°
1.732	61.0	-8.5	-8.5
1.749	61.8	-0.2	$+4.5$
1.767	62.65	$+1.6$	$+6.5$
1.790	63.75	$+4.5$	$+8.0$
1.807	64.45	$-9.0^1)$	-6.0
1.822	65.15	flüssig bei -20°	—
1.842	66	-	—

¹⁾ In diesen Falle schwankten die verschiedenen Beobachtungen des Gefrierpunktes stark, zwischen -12 und -6° .

Säure weiss, während ersteres längere Zeit die rothe Farbe unverändert behält und alsdann allmählich geschwärzt wird, ohne dass eine Abscheidung von arseniger Säure bemerkbar ist.

Löst man gepulvertes Zweifach-Jodarsen in der Kälte in absolutem Alkohol, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Arsen (?) in rothbraunen, sich schnell absetzenden Flocken aus.

Zum Zwecke der Analyse wurde ein der Mitte der erkalteten Schmelze entnommenes Stück so schnell wie möglich (ohne vorher gepulvert zu werden) abgewogen und durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat zersetzt. Das zurückbleibende Arsen wurde auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, die Menge desjenigen Arsens, welche als arsenige Säure in Lösung gegangen, durch Titriren mittelst Jodlösung ermittelt; das Jod wurde in einer zweiten Portion in üblicher Weise in Form von Jodsilber abgeschieden und gewogen.

	Berechnet	Gefunden
As	22.8	22.53

(Mittel aus 5 nur wenig von einander differirenden Versuchen.)

	Berechnet	Gefunden
J	77.2	76.62

(Mittel aus 5 Versuchen; die extremen Werthe sind 75.8 und 77.6.)

Die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen dürfen in Anbetracht der rapiden Oxydirbarkeit der Substanz (die Mehrzahl der analysirten Präparate war durch Schmelzen im lose geschlossenen Reagenzglase dargestellt) nicht Wunder nehmen. Die durch Wasserzersetzung abgeschiedenen und auf gewogenem Filtrum gesammelten Arsenmengen betrugen, im Einklang hiermit, niemals soviel, als die oben gegebene Gleichung fordert; es schwanken diese Arsenmengen von 2.8—4.63 pCt., während der Theorie 7.59 pCt. entsprechen. Auf dieses Resultat ist ohne Zweifel auch die leichte Oxydirbarkeit des ausgeschiedenen fein vertheilten Arsens beim Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten von Einfluss gewesen; selbstverständlich wird hierdurch die Genauigkeit des Gesamtergebnisses der Arsenbestimmung nicht beeinträchtigt. Um jedoch die Richtigkeit der angeführten Gleichung auch analytisch zu begründen, haben wir in einem Falle das Arsenbijodid, welches mit besonderer Vorsicht im zugeschmolzenen Rohr dargestellt war durch kaltes Wasser zersetzt und in der That eine der theoretischen Zahl (7.59) sehr nahe liegende, 7.38 als Procentzahl des ausgeschiedenen Arsens erhalten. Beachtenswerth ist, dass das Arsen bei dieser Behandlungsweise stets etwas Jod zurückhält, welches ihm nach dem Wägen durch Auskochen mit Natriumcarbonat entzogen werden muss.

Um jeden Zweifel an der chemischen Individualität des Zweifach-Jodarsens auszuschliessen, haben wir die Schmelze in verschlossenen

Gefässen aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und die nach dem Erkalten der Lösung anschliessenden Prismen analysirt, nachdem dieselben nach Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs im Kohlensäure-Strom getrocknet waren. Da die aus Lösungen gewonnenen Krystalle sich noch schneller oxydiren (stumpf und hellgelb werden), als die der geschmolzenen Masse, so waren auch die hier erhaltenen analytischen Daten nur approximativ.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
As	22.8	22.57	22.19 pCt.
J ₂	77.2	76.56	75.85 -

Herr Dr. Arzruni hatte die Freundlichkeit, die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle zu messen und theilte uns die erhaltenen Resultate mit folgenden Worten mit:

„Dünnp Prismatische, in eine Spitze auslaufende, zerbrechliche, durchsichtige Krystalle von kirschrother Farbe, welche an der Luft sich trüben und eine ziegelrothe Färbung annehmen. Im Innern sind die Krystalle hohl, wobei der Hohlraum der Länge der Prismen nach verläuft und vollkommen deren Umrisse besitzt. Demnach sind die Krystalle Röhren ohne Endflächen, da die Spitzen beim Herausnehmen aus der Lösung durchweg abbrechen. Die Messungen mussten sich auf die Bestimmung des Prismenwinkels beschränken, da die Fläche, welche beim Abbrechen der Spitze entsteht, lediglich eine Bruch- keine Spaltfläche ist. Eine Spaltbarkeit ist überhaupt nicht beobachtet worden.“

„Die Messungen, an zwei Krystallen ausgeführt, sind als approximative anzusehen wegen des schwachen Glanzes der Flächen. Es wurde dabei mit dem verkleinernden Fernrohr des Websky'schen Goniometers und der Beleuchtungslinse operirt. Zwei Messungsreihen ergaben für (110):(110) 98° 38' respektive 98° 24'. In Anbetracht der Ungenauigkeit der Resultate und der 30' erreichenden Schwankungen darf der Winkel wohl = 98° 30' angenommen werden.“

„Nach A. E. Nordenskjölds Messungen¹⁾ ist die dem Arsenjodür entsprechende Phosphorverbindung asymmetrisch krystallisirt; unter den von ihm beobachteten Winkeln finden sich zwei, welche sich vielleicht mit demjenigen von 98° 30' beim Arsenbijodid beobachteten identificiren lassen würden, der eine ist (100).(010) = 97° 33', der andere (100).(001) = 95° 46'. Es sind jedoch Werthe, wie sie auch bei einander vollkommen fernstehenden Substanzen angetroffen werden können. Eine eventuelle krystallographische Uebereinstimmung zwischen beiden Körpern würde erst dann zu prüfen sein, wenn vom Arsenbijodid Krystalle vorlägen, welche mehr als eine Zone gonio-

¹⁾ C. Rammelsberg, Krystallogr.-Physikalische Chemie, I. 97 (1881).

metrisch zu bestimmen gestatten würden. Die von vorn herein so wahrscheinliche Isomorphie der beiden analog zusammengesetzten Verbindungen muss daher als vorläufig offene Frage angesehen werden.“

Wir sind mit der Darstellung ähnlicher Verbindungen von dreiwertigen Elementen mit Halogenen beschäftigt. ¹⁾

Berlin. Anorg. Lab. d. techn. Hochschule.

490. Aimé Pictet: Ueberführung der Fumarsäure in Maleinsäure.

(Eingegangen am 25. November; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Maleinsäure geht bekanntlich mit grosser Leichtigkeit in ihr Isomeres, die Fumarsäure, über; man besass aber bis jetzt kein Mittel, die Umwandlung in entgegengesetztem Sinne zu bewirken. Es war daher sehr wünschenswerth, ein Verfahren zu finden, welches ermöglicht hätte, die Fumarsäure, welche das Hauptprodukt der trockenen Destillation der Aepfelsäure (70 pCt.) bildet, in die dabei in viel geringerer Menge (20 pCt.) entstehende Maleinsäure überzuführen. Folgende Beobachtung zeigt nun einen Weg, um dieses Ziel auf indirekte Weise zu erreichen.

Wird Fumarsäure mit viel Wasser bei 150—200° erhitzt, so verwandelt sie sich, nach der Angabe von Jungfleisch ²⁾, in Aepfelsäure. Ich habe den Versuch wiederholt und beobachtet, dass diese Aepfelsäure, wie die natürliche Linksäpfelsäure, sich bei der trockenen Destillation in Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure zerlegt. Man kann also auf diese Weise den ganzen Rückstand von Fumarsäure, welcher bei der Destillation der natürlichen Aepfelsäure zurückbleibt, durch wiederholte Behandlung mit Wasser und Destillation vollständig in Maleinsäure überführen.

Die Aepfelsäure aus Fumarsäure bleibt nach Eindampfen der klaren, kaum gelblichen wässerigen Lösung als ein dicker Syrup zurück, welcher im Exsiccator bald fest wird. Sie ist optisch inaktiv, an feuchter Luft nicht zerfliesslich, und krystallisirt viel leichter als die gewöhnliche Linksäpfelsäure. Sie schmilzt bei 105 — 108°; höher erhitzt zersetzt sie sich bei ungefähr 135°, und liefert Maleinsäureanhydrid und Wasser, welche überdestilliren, während Fumarsäure in der Retorte zurückbleibt. Die aus dem Anhydrid erhaltene Maleinsäure besitzt alle Eigenschaften der Säure aus Linksäpfelsäure. Das Verhältniss der Ausbeuten der beiden isomeren Säuren scheint das-

¹⁾ Ich beabsichtige, die Einwirkung des Arsenjodürs auf organische Verbindungen zu studiren. Bamberger.

²⁾ Diese Berichte XII, 370.