

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

1872. Heft III.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1872.

In Commission bei G. Franz.

Herr Buchner berichtet über eine Arbeit des Herrn Prof. Silvestro Zinno in Neapel:

„Ueber eine Verbindung des Jods mit arseniger Säure, die Jodarsensäure, und deren Verbindungen mit basischen Oxyden und alkalischen Jodüren“.

In einer der mathematisch-physikalischen Classe der k. Akademie in der Sitzung vom 6. Mai 1871 vorgelegten Arbeit über die Jodschwefelsäure und jodschwefelsauren Salze suchte ich zu beweisen, dass das Jod unter gewissen Umständen mit schwefliger Säure zu einer Art Schwefelsäure verbunden werden könne, worin das dritte Atom Sauerstoff durch ein Aequivalent Jod ersetzt ist. Ich habe damals einige Salze dieser Jodschwefelsäure beschrieben und hervorgehoben, dass die Entfärbung der Jodstärke durch schweflige Säure auf der Bildung genannter Säure beruhe und nicht, wie man irrthümlich glaubte, auf einer Umwandlung in Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Das Resultat meiner erwähnten Beobachtungen führte mich zu Versuchen über die Einwirkung des Jodes auf arsenige Säure und die Darstellung einer Jodarsensäure und einiger ihrer Verbindungen, wobei ich im Allgemeinen von folgenden Grundsätzen geleitet wurde:

Wenn das Jod das dritte Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure zu vertreten im Stande ist und bei seiner Einwirkung auf schweflige Säure Jodschwefelsäure zu erzeugen, so wäre es vielleicht möglich, bei seiner Einwirkung auf arsenige Säure eine Verbindung mit dieser, eine Jodarsensäure zu bilden, worin zwei Atome Sauerstoff der

Arsensäure durch zwei Aequivalente Jod ersetzt sind. Bekanntlich wurde bisher angenommen, dass beim Auflösen des Jodes in wässriger arseniger Säure Jodeswasserstoff und Arsensäure entstehen.

Es liegt nicht im Zwecke dieser Mittheilung, die verschiedenen Experimente zu beschreiben, welche ich angestellt habe, um die Jodarsensäure zu erhalten; von dem von mir angewandten Methoden will ich nur derjenigen erwähnen, welchen ich den Vorzug geben zu müssen glaube.

In eine kochende Auflösung von arseniger Säure wurde nach und nach so viel in Wasser zertheiltes Jod eingetragen als sich darin auflösen vermochte und bis die Lösung eine bleibende Färbung angenommen hatte, wodurch die Flüssigkeit durch Holzkohle filtrirt und im Wasserbade so weit eingedampft wurde, bis sie anfang sich ein wenig zu färben und ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Hierauf wurde sie für mehrere Tage an einem kühlen Ort hingestellt, während welcher Zeit die Jodarsensäure sich in äusserst kleinen glänzenden farblosen Krystallen auf dem Boden und den Seitenwänden der Porzellanschale ablagerte.

Um mich von der Natur dieser krystallinischen Ausscheidung zu überzeugen, wurde sie in destillirtem Wasser aufgelöst und die Lösung mit verschiedenen Reagentien geprüft. Mit Salpetersäure, Chlorwasser, Quecksilberchlorid und essigsaurem Blei wurden darin genau die Reactionen der löslichen Jodüre hervorgebracht. Ausserdem erzeugte darin salpetersaures Silber einen gelben und nicht einen ziegelrothen Niederschlag. Daraus ist ersichtlich, dass die arsenige Säure durch das Jod nicht in Arsensäure umgewandelt wurde und folglich, dass sich auch keine Jodwasserstoffsäure bildete, welche sich während des Siedens und Eindampfens der Flüssigkeit hätte verflüchtigen müssen.

Zur quantitativen Analyse der Verbindung wurden

davon genau 100 Gewichtstheile mit überschüssiger Salpetersäure in einer gewogenen Porzellanschale langsam erwärmt; nachdem man von Zeit zu Zeit noch etwas Salpetersäure hinzugefügt hatte, liess man zur Trockne verdampfen und erhitzte den aus Arsensäure bestehenden Rückstand hinlänglich stark, worauf er gewogen wurde. Indem von seinem Gewichte dasjenige der proportionalen Menge arseniger Säure abgezogen wurde, erfuhr man aus der Gewichts Differenz die Menge des Jodes. Durch dieses Verfahren ergaben sich auf 100 Theile der Verbindung 32,75 Arsensäure, entsprechend 28,2 arseniger Säure, und diese Menge von 100 abgezogen, 71,8 Jod.

Die chlorometrische Methode auf nassem Wege gab nahezu dasselbe Resultat bezüglich der Zusammensetzung der Verbindung, so dass man dafür mit Sicherheit die Formel $\text{As O}_3 \text{ J}_2$ aufstellen kann, nämlich:

$$\begin{array}{ccc} \text{As O}_3 & \text{J} & \text{As O}_3 \text{ J} \\ 28,2 : 71,8 & = & 99 : x = 252 \end{array}$$

Diese gefundene und auf 1 Mg. arsenige Säure berechnete Menge Jod stimmt mit 2 Mg. dieses Elementes (254) so nahe überein, dass dadurch die Richtigkeit obiger Formel bestätigt wird.

Die Jodarsensäure besitzt folgende Eigenschaften:

Sie bildet ein weisses aus sehr kleinen prismatischen Krystallen bestehendes Pulver und löst sich in Wasser leichter auf als die glasartige arsenige Säure, denn ich fand, dass sich davon in 100 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur 3,24 und in der Siedhitze 9,33 Theile lösen. Auch in Weingeist ist sie löslich; 100 Theile Weingeist von 85° (Gay-Lussac) lösten davon 5,16 Theile. Aber in Aether und in Benzin ist sie beinahe unlöslich. Luft und Licht, und zwar das direkte Sonnenlicht schneller als das zerstreute, wirken zersetzend darauf ein, wodurch sie nach und nach gelb gefärbt wird. Trocken erwärmt wird

sie theilweise zersetzt in Jod und in arsenige Säure. Ihre Auflösung wird bei fortgesetztem Kochen ebenfalls theilweise zersetzt und in Arsensäure und Jodwasserstoffsäure verwandelt. Die unzersetzte wässrige Auflösung zeigt die Reactionen eines löslichen Jodüres. Chlorwasser macht daraus Jod frei unter Bildung von Arsensäure; ganz ähnlich wirkt darauf Salpetersäure, selbst in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine augenblickliche Zersetzung unter Entbindung von Jod; dasselbe ist bei Anwendung von Salzsäure der Fall, besonders beim Erwärmen. Schwefelwasserstoff bringt wie in einer Lösung der arsenigen Säure und der arsenigsauren Salze einen gelben Niederschlag hervor, während Jodwasserstoffsäure in Lösung bleibt. Alkalien lösen die Säure besonders beim Erwärmen auf und beim Concentriren der Lösung fallen die gebildeten jodarsensauren Salze zu Boden. Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt in der Lösung der Säure einen schmutzigweissen, nach und nach braun werdenden und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak einen wiesengrünen Niederschlag; salpetersaures Silber gibt einen bleibend gelben, Quecksilberchlorid einen rothen, essigsaures Blei einen gelben und Goldchlorid einen rosenfarbigen Niederschlag, welcher letztere in einem Ueberschuss des Reagens löslich ist.

Wenn man in eine heisse unvollständige Lösung der Jodarsensäure eine Lösung von Jodkalium giesst, so bildet sich jodarsensaures Jodkalium, während sich beim Erkalten ein Theil der Jodarsensäure als äusserst feine silberartig glänzend schöne Schuppen niederschlägt. Diese gaben sich, nachdem sie mit Wasser gut abgewaschen worden waren, als reine Jodarsensäure zu erkennen, welche sich von der anderen nur in der Form unterscheidet, was nach meiner Meinung daher rühren dürfte, dass in der einen die arsenige Säure sich in dem Zustande der isomeren glasartigen Modification befinde. Wird die Lösung des jodarsensauren Jod-

kaliums bei mässiger Wärme concentrirt, so scheidet sich die Verbindung als krystallinisches Pulver aus. Die Form der Kryställchen scheint die des Würfels zu sein, da sie drei gleiche, im rechten Winkel sich scheidende Axen zeigen. Dieses Jodsalz ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich und zeigt im Uebrigen alle Eigenschaften sowohl der löslichen Jodüre als auch der arsenigen Säure.

Die Jodarsensäure nimmt bei ihrer Verbindung mit Jodkalium von diesem 1 Mg. auf, wie sich aus der Analyse der Verbindung ergibt. Das Mischungsgewicht der Letzteren ist demnach 519. Der in der Auflösung dieser Menge durch essigsaures Blei hervorgebrachte gelbe Niederschlag von Jodblei wurde nach gehörigem Auswaschen mit einer Lösung vom oxalsaurem Ammoniak digerirt und dadurch in oxalsaures Blei übergeführt, welches dann durch längeres Glühen in einem offenen schiefgestellten Porzellantiegelchen in Bleioxyd verwandelt wurde. Die Menge des Letzteren betrug nahezu 334,5, entsprechend 310,5 Blei, welche Menge gerade 3 Mg. Jod (371) in Anspruch nimmt, um damit 3 Mg. Jodsblei zu bilden. Die Formel für das jodarsensäure Jodkalium ist also $K J, As O_3 J_2$.

Ausserdem habe ich noch jodarsensaures Ammoniak erhalten, indem ich Jodarsensäure mit einer Auflösung von kohlsaurem Ammoniak sättigte. Die filtrirte und bei sehr gelinder Wärme concentrirte Flüssigkeit schied bei längerem Stehen eine farblose krystallinische, aus sehr kleinen Prismen bestehende Masse dieses Salzes aus.

Ich glaube also durch meine neuen Beobachtungen bewiesen zu haben, dass, indem sich 2 Mg. Jod in einer Auflösung von 1 Mg. arseniger Säure zu einer farblosen oder kaum gefärbten Flüssigkeit auflösen, zunächst keineswegs, wie man bisher angenommen hat, unter Wasserzersetzung Arsensäure und Jodwasserstoffsäure gebildet werden, so wenig als bei der Einwirkung von Jod auf schweflige Säure

oder schwefligsaure Salze unmittelbar Jodwasserstoff und Schwefelsäure entstehen, sondern dass hiebei eine Verbindung des Jodes und der arsenigen Säure zu der, der Arsensäure analogen Jodarsensäure stattfindet, bei deren Bildung diejenige geringer Mengen von Arsensäure und Jodwasserstoffsäure in Folge einer secundären Reaction allerdings nicht ganz zu vermeiden ist, so wenig wie diejenige von Schwefelsäure und Jodwasserstoff bei der Bildung der Jodschwefelsäure.

Von der Thatsache ausgehend, dass das Jod sowohl mit der schwefligen als auch mit der arsenigen Säure eine Verbindung eingeht, habe ich bereits ähnliche Verbindungen dieses Elementes mit salpetriger-, phosphoriger- und namentlich mit antimoniger Säure, resp. mit den Alkalisalzen dieser Säuren darzustellen versucht. Diese Versuche haben bereits zu einigen befriedigenden Resultaten geführt, worüber ich später das Nähere mittheilen werde.
