

470. Otto Brunn: Ueber die Einwirkung von Jod auf Arsen- und Antimonwasserstoffgas.

(Eingegangen am 6. August.)

Nachstehende Untersuchungen haben mich bereits vor längerer Zeit beschäftigt. Leider bin ich jedoch durch Arbeiten anderer Art bislang gehindert worden meine Resultate zu veröffentlichen.

Der Anlass zu diesen Untersuchungen war der Versuch der Reindarstellung des Schwefelwasserstoffgases, wie Jacobsen¹⁾ bereits derzeit mitgetheilt hat.

Um die Reaction von Jod auf ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff, wie ein solches bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus arsenhaltigen Materialien entsteht, kennen zu lernen, wurde folgendermaassen verfahren. Aus je einer Gasentbindungsflasche wurde Schwefelwasserstoff und stark arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt. Beide Gase, mittelst eines Gabelrohrs zusammengeleitet, passirten zunächst zum Trocknen ein Chlorcalciumrohr und gelangten dann in ein innen ca. 12 mm weites Rohr, welches mit einer etwa 10 cm. langen Schicht zerriebenen Jods beschickt war²⁾. Hinter die an beiden Enden durch Stopfen von Glaswolle zusammengehaltene Jodschicht bringt man mit Vortheil etwas mit Jodkaliumlösung angefeuchtete Glaswolle, um Spuren entweichenden Joddampfes zurückzuhalten. Das Gasmisch gelangte nun durch zwei mit Bleiacetatlösung gefüllte Waschflaschen, um das Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, in ein Berzelius'sches Rohr.

Zunächst wurde nun das mit Jod beschickte Rohr (der Kürze halber werde ich dasselbe in Folge immer als »Jodrohr« bezeichnen) aus dem oben beschriebenen Apparat fortgelassen und die Gasentwicklung begonnen. Beim Erhitzen des Berzelius'schen Rohrs wurde nun sofort ein starker Arsenspiegel erhalten. Sobald jedoch das Jodrohr an der angedeuteten Stelle in den Apparat eingefügt ward, wurde auch bei anhaltendem Durchleiten der Gase und Erhitzen des Berzelius'schen Rohrs in demselben keine Spur eines Arsenspiegels bemerkt, sondern alles Arsen als Jodür im Jodrohr zurückgehalten.

Die Zersetzung des Arsenwasserstoffs machte sich schon äusserlich dadurch bemerkbar, dass das Jod sich, in dem Maasse des Fort-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1999.

²⁾ Um weniger Jod zu verbrauchen, empfiehlt es sich kleine Mengen Jod und Pfropfen von Glaswolle abwechselnd in das Rohr zu bringen, so dass das Jod dem durchstreichenden Gasmisch eine möglichst grosse Oberfläche darbietet.

schreitens der Zersetzung, mit einer gelben Schicht von Arsenjodür bedeckte.

Wie bekannt bleibt Schwefelwasserstoffgas in Berührung mit trockenem Jod ganz unverändert. Diese völlige Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Jod legte den Gedanken nahe, das Arsenwasserstoffgas nach dieser Methode quantitativ in Gasgemengen z. B. als Verunreinigung von Schwefelwasserstoff oder Wasserstoff zu bestimmen.

Um die Richtigkeit dieses Verfahrens zu erweisen, wurde es für praktisch erachtet, von gleichen Mengen Arsenwasserstoff ausgehend, letzteren nach zwei verschiedenen Methoden zur Bestimmung zu bringen.

Ein Mittel, Arsenwasserstoffgas quantitativ in arsenige Säure überzuführen und zu bestimmen, bietet das salpetersaure Silber. Bekanntlich wird das Silbernitrat in wässriger Lösung bei diesem Vorgang zu metallischem Silber reducirt, während Arsenwasserstoff zu arseniger Säure oxydirt wird.

Zunächst handelte es sich darum, genau gleiche Mengen Arsenwasserstoff einerseits durch eine Lösung von Silbernitrat und andererseits über Jod zu leiten. Dies wurde am besten dadurch erreicht, dass ein Gemenge von Wasserstoff und Arsenwasserstoff (die Menge des letzteren ist unbekannt) in einem passenden Gasometer über Wasser aufgefangen ward. Durch Hinzufügen genau gemessener Wassermengen kann man dann leicht gleich grosse Volumina Gas aus dem Apparat verdrängen und durch die Zersetzungsapparate leiten.

Der von mir angewandte Apparat fasste ca. 10 Liter und trug oben zum Aufgiessen des Wassers ein Steigrohr, welches in einen Trichter endigte; an dem dünnen Rohr konnte der Staud des Wassers genau gekennzeichnet werden. Nachdem der Gasometer mit stark arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoff angefüllt war, konnte der Apparat nach einander für mehrere Versuchsreihen benutzt werden.

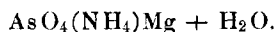
Selbstverständlich mussten alle diese Versuche in einem Raume vorgenommen werden, der Temperaturänderungen so wenig wie möglich ausgesetzt war (Gasanalysezimmer), auch war es nöthig, dass alles Wasser, welches zum Anfüllen benutzt werden sollte, genau die Temperatur des Raumes angenommen hatte.

Zunächst wurden nun 1000 ccm des Gasgemisches im langsamen Strom durch eine mässig verdünnte Lösung von Silbernitrat geleitet. Zu empfehlen ist hierbei, die Lösung auf mindestens 2 Fläschchen zu vertheilen, um das Entweichen von Spuren unzersetzten Arsenwasserstoffgases zu hindern.

Nach Beendigung des Durchleitens wurden die noch Silbernitrat enthaltenden Flüssigkeiten durch Ausfällen mit reiner Salzsäure von Silber befreit und die arsenige Säure enthaltende Flüssigkeit mit Jodlösung titrirt (Analyseresultate unten).

Mit genau denselben Vorsichtsmaassregeln wurden jetzt 1000 cem desselben Gasgemisches durch ein mit Jod, in oben beregter Weise, beschicktes Rohr geleitet; hierbei empfiehlt es sich, um Verlusten vorzubeugen, das Jod auf eine grössere Strecke, etwa 20—25 cm, zwischen Glaswolle zu vertheilen.

Nach beendigtem Versuch wurde der gesammte Inhalt des Jodrohrs mit heissem Wasser in einen Kolben gespült und dann, erforderlichenfalls durch Leiten über Jod von Spuren von Arsenwasserstoff befreites Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das Arsenjodür wird durch diese Behandlung vollständig in Schwefelarsen übergeführt und kann dann auf bekannte Weise mit grosser Genauigkeit als arsensaure Ammoniakmagnesia bestimmt werden. Letztere, auf einem gewogenen Filter bei 102—103° (Fresenius) getrocknet, entspricht der Formel:



Resultate der Analysen.

	Versuch	Menge des Gases in cem	Dauer des Versuchs	Temp. des Raumes	Menge des gefundenen Arsens auf AsH_3 umgerechnet
I.	mit AgNO_3	1000	65 min.	21°	0.2325 g
	» Jod	1000	80 »	21°	0.2340 »
II.	» AgNO_3	1000	70 »	20°	0.2330 »
	» Jod	1000	75 »	20°	0.2320 »
III.	» AgNO_3	1500	90 »	16°	0.3460 »
	» Jod	1500	85 »	16°	0.3472 »

Die geringen Abweichungen obiger Resultate erklären sich zum Theil daraus, dass es, trotz der peinlichsten Vorsicht, kaum möglich ist, die Temperatur während der Dauer von 2 Versuchen ganz constant zu halten.

Aus diesen Beleganalysen geht klar hervor, dass die Umsetzung von Arsenwasserstoff mit Jod eine quantitative ist, und dass ein Gehalt von Arsenwasserstoff in Gasen nach dieser Methode leicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann.

Ganz analog dem Arsenwasserstoff verhält sich der Antimonwasserstoff zu Jod.

Wenn man durch Antimonwasserstoff verunreinigtes Wasserstoffgas durch ein Jodrohr leitet, so wird das Antimonwasserstoffgas völlig

zerlegt und es entweicht reines Wasserstoffgas. Das Antimon kann dann leicht quantitativ in dem Inhalt des Rohrs bestimmt werden.

Directe Versuche, wie beim Arsenwasserstoff ausgeführt, liessen sich beim Antimonwasserstoff wegen der grossen Zersetzlichkeit des letzteren nicht ausführen.

Rostock, im August 1888.

471. Edward Gudeman: Ueber einige Anhydrobasen des unsymmetrischen *m*-Xylidins.

[Mittheilung aus dem Berl. Univ.-Lab. I. No. DCCXX.]

(Eingegangen am 6. August.)

Vor einigen Jahren stellte A. W. Hofmann¹⁾ vom Benzanilid ausgehend durch Schmelzen mit Schwefel die sogenannten Thioanhydrobasen her. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Hofmann untersuchte ich das Verhalten der höheren Homologen des Anilins nach dieser Richtung hin und theile im Folgenden die Resultate kurz mit.

Thioformxylid.

12 g Xylidin wurden mit 5 g Ameisensäure 4 Stunden am Rückflusskühler bei 150° erhitzt, die Masse dann in warmes Wasser gegossen, aus welchem sich beim Erkalten ein bei 108° schmelzender Körper ausscheidet. Gasirowski und Merz²⁾ haben diese Verbindung schon früher dargestellt und geben den Schmelzpunkt zu 111° an.

25 g Formxylid $C_6H_3(CH_3)_2NHCOH$, wurden mit 16 g Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbade 30 Minuten lang erhitzt. Es entsteht dabei eine schmierige, beim Erkalten erstarrende Masse, die mit verdünnter Kalilauge ausgezogen wurde. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich ein gelber schwefelhaltiger Körper aus, welcher bei 105° schmilzt und aus Alkohol in kleinen feinen Nadeln krystallisirt.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 2360; XIII, 1223.

²⁾ Gasirowski und Merz, diese Berichte XVIII, 1011.